

DET KONGELIGE DANSKE
VIDENSKABERNES SELSKABS SKRIFTER

SYVENDE RÆKKE

NATURVIDENSKABELIG OG MATHEMATISK AFDELING

FJERDE BIND



KOBENHAVN
BEJANCO LINDS BOGTRYKKERI
1908

INDHOLD

	Side
Fortegnelse over Selskabets Medlemmer Januar 1908	V
1. Bjerrum, Niels: Studier over Kromklorid	1 - 123
2. Lehmann, Alfr. og R. H. Pedersen: Vejret og vort Arbejde. Experimentale Undersøgelser over de meteorologiske Faktorer's Indflydelse paa den legemlige og sjælelige Arbejdsevne	125 - 201
3. Jørgensen, S. M.: Om Iltens Opdagelse	203 - 246
4. Christensen, Carl: Revision of the American Species of Dryopteris of the Group of <i>D. opposita</i>	247 - 336
5. Borgesen, F.: An ecological and systematic account of the Caulerps of the Danish West Indies	337 - 392



FORTEGNELSE

OVER

DET KONGELIGE DANSKE VIDENSKABERNES SÆLSKABS MEDLEMMER

Januar 1908

Protektor:
Hans Majestæt Kongen.

Præsident:
H. P. J. Jul. Thomsen.

Formand for den hist.-filos. Klasse: *L. F. A. Wimmer.*
Formand for den naturv.-math. Klasse: *S. M. Jørgensen.*

Sekretær: *H. G. Zeuthen.*
Redaktør: *J. L. Heiberg.*
Kasserer: *W. L. Johannsen.*

Kasse-Kommissionen.
P. E. Holm. T. N. Thiele. J. P. Gram. H. Hoffding.

Revisorer.
P. C. Jul. Petersen. O. T. Christensen.

Kommissionen for Registrering af litterære Kilder til dansk
Historie i Udlandet.
Joh. Steenstrup. J. A. Fridericia. H. O. Lange.

Udvalg for den internationale Katalog over naturvidenskabelige Arbejder.
H. G. Zeuthen. S. M. Jørgensen. C. Christiansen.
Fr. V. A. Meinert. Chr. Bohr. L. Kolderup Rosenvinge.

Medlemmer af det staaende Udvalg for den internationale Association af Akademier.
H. G. Zeuthen. J. L. Heiberg.



Indenlandske Medlemmer.

- Thomsen, Hans Peter Jürgen Julius*, Dr. med. & phil., Gehejme-Konferensraad, fh. Professor i Kemi ved Københavns Universitet og Direktør for den polytekniske Lærestanstalt, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestæternes Guldbryllups-Erindringstegn, Selskabets Præsident.
- Holm, Peter Edvard*, Dr. phil., fh. Professor i Historie ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af St. Olafsordenen.
- Rørdam, Holger Frederik*, Dr. phil., Sognepræst i Lyngby, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.
- Zeuthen, Hieronymus Georg*, Dr. phil. & math., Professor i Mathematik ved Københavns Universitet og den polytekniske Lærestanstalt, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af Nordstjernen, Selskabets Sekretær.
- Jørgensen, Sofus Mads*, Dr. phil., fh. Professor i Kemi ved Københavns Universitet og den polytekniske Lærestanstalt, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Formand i Selskabets naturvidenskabelig-matematiske Klasse.
- Christiansen, Christian*, Professor i Fysik ved Københavns Universitet og den polytekniske Lærestanstalt, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand.
- Fausbøll, Michael Viggo*, Dr. phil., fh. Professor i indisk-orientalsk Filologi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand.
- Krabbe, Harald*, Dr. med., fh. Professor i Anatomi ved den Kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af St. Olafsordenen.
- Thomsen, Vilhelm Ludvig Peter*, Dr. phil., Professor i sammenlignende Sprogvidenskab ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld.
- Wimmer, Ludvig Frands Adalbert*, Dr. phil., Professor i de nordiske Sprog ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld, Formand i Selskabets historisk-filosofiske Klasse.

- Topsoe, Haldor Frederik Auel*, Dr. phil., Direktor for Arbejds- og Fabriktilsynet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld.
- Warming, Johannes Eugenius Bülow*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af den brasilianske Roseorden.
- Petersen, Peter Christian Julius*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.
- Thiele, Thorvald Nikolai*, Dr. phil., fh. Professor i Astronomi ved Københavns Universitet.
- Meinert, Frederik Vilhelm August*, Dr. phil., 1ste Inspektør ved Universitetets zoologiske Museum, Ridder af Danebrog.
- Goos, August Herman Ferdinand Carl*, Dr. jur., Gehejme-Etatsraad, extraord. Assessor i Højesteret, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestæternes Guldbryllups-Erindringsstegn, Storkors af den belgiske Leopoldsorden, Kommandør af den russiske St. Annaorden, Nordstjernen og den italienske Kroneorden.
- Steenstrup, Johannes Christopher Hagemann Reinhardt*, Dr. jur. & phil., Professor Rostgardianus i nordisk Historie og Antikviteter ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af Nordstjernen, Ridder af Æreslegionen.
- Gertz, Martin Clarentius*, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den italienske Kroneorden.
- Heiberg, Johan Ludvig*, Dr. phil. & art., Professor i klassisk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog; Selskabets Redaktør.
- Hoffding, Harald*, Dr. phil. & jur., Professor i Filosofi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.
- Kroman, Kristian Frederik Vilhelm*, Dr. phil., Professor i Filosofi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Müller, Peter Erasmus*, Dr. phil., Kammerherre, Hofjægermester, Overførster for anden Inspektion, Overinspektør for Sorø Akademis Skove, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestæternes Guldbryllups-Erindringsstegn, Kommandør af St. Olafsordenen og af den russiske St. Annaorden, af den spanske Carl III's Orden og den græske Frelserorden.
- Bohr, Christian Harald Lauritz Peter Emil*, Dr. med., Professor i Fysiologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.

- Gram, Jørgen Pedersen*, Dr. phil., Direktor ved Forsikringsselskaberne «Skjold» og «Hafnia» i København, Ridder af St. Olafsordenen.
- Valentiner, Herman*, Dr. phil., Direktor for Forsikringsselskabet «Dan» i København.
- Erslev, Kristian Sofus August*, Dr. phil., Professor i Historie ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Fridericia, Julius Albert*, Dr. phil., Professor i Historie ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Christensen, Odin Tidemand*, Dr. phil., Professor i Kemi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Ridder af Danebrog og St. Olafsordenen.
- Hansen, Emil Christian*, Dr. phil., Professor, Forstander for Carlsberg-Laboratoriets fysiologiske Afdeling, Ridder af Danebrog, Ridder af St. Olafsordenen og den italienske Kroneorden.
- Boas, Johan Erik Vesti*, Dr. phil., Professor i Zoologi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Ridder af Danebrog.
- Petersen, Otto Georg*, Dr. phil., Professor i Botanik ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole.
- Prytz, Peter Kristian*, Professor i Fysik ved den polytekniske Lærestanstalt, Ridder af Danebrog.
- Salomonsen, Carl Julius*, Dr. med. & sc., Professor i Pathologi ved Københavns Universitet, Direktor for Statens Serum-Institut, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den preussiske Kroneorden, Ridder af Nordstjernen og af St. Olafsordenen, Officier de l'instruction publique.
- Sørensen, William*, Dr. phil., Privatlærer.
- Møller, Hermann*, Dr. phil., Professor i germansk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Pechüle, Carl Frederik*, Observator ved Universitetets astronomiske Observatorium, Ridder af den russiske St. Annaorden.
- Jónsson, Finnur*, Dr. phil., Professor extraordinarius i nordisk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Müller, Sophus Otto*, Dr. phil., Direktor for Nationalmuseets første Afdeling, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af Æreslegionen.
- Bergh, Rudolph Sophus*, Dr. phil., fh. Docent i Histologi ved Københavns Universitet.

- Johannsen, Wilhelm Ludvig*, Professor i Plantefysiologi ved Københavns Universitet, Selskabets Kasserer.
- Jespersen, Jens Otto Harry*, Dr. phil., Professor i engelsk Sprog og Litteratur ved Københavns Universitet. Ridder af Dannebrog.
- Nyrop, Kristoffer*, Dr. phil., Professor i romansk Sprog og Litteratur ved Københavns Universitet, Ridder af Dannebrog, Officier de l'instruction publique, Ridder af den italienske Kroneorden og af Æreslegionen, dekoreret med rumænsk Fortjenstmedaille i Guld.
- Bang, Bernhard Laurits Frederik*, Dr. med., Veterinærfysikus, Professor i Veterinær-Lægevidenskab ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole ved København, Kommandør af Dannebrog og Dannebrogsmænd, Kommandør af Nordstjernen, Kommandør af St. Olafsordenen.
- Juel, Christian Sophus*, Dr. phil., Professor i Mathematik ved den polytekniske Læreanstalt i København.
- Buhl, Frantz Peter William*, Dr. theol. & phil., Professor i semitisk-orientalsk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Dannebrog, af Nordstjernen og af Kongeriget Sachsens Civil Fortjeneste Orden.
- Kalund, Peter Erasmus Kristian*, Dr. phil., Bibliotekar ved den Arnamagnæanske Haandskriftsamling paa Universitetsbiblioteket i København.
- Rosenvinge, Janus Laurits Kolderup*, Dr. phil., Docent i Botanik ved Københavns Universitet.
- Troels-Lund, Frederik*, Dr. phil., Professor, Ordens-Historiograf, Kommandør af Dannebrog og Dannebrogsmænd, Ridder af den græske Frelserorden.
- Dreyer, Johan Ludvig Emil*, Dr. phil., Director of the Armagh Observatory, Irland, Ridder af Dannebrog.
- Jungersen, Hector Frederik Estrup*, Dr. phil., Professor i Zoologi ved Københavns Universitet, Ridder af Dannebrog.
- Lerinsen, Georg Marius Reinold*, Inspektor ved det zoologiske Museum i København.
- Lehmann, Alfred Georg Ludvig*, Dr. phil., Docent i experimental Psykologi ved Københavns Universitet.
- Rubin, Marcus*, Generaldirektor for Skattevæsenet, Historiker, Kommandør af Dannebrog og Dannebrogsmænd, Kommandør af den russiske St. Stanilausorden.
- Rankiær, Christen*, Mag. sc., Assistent ved Københavns Universitets botaniske Have.
- Steenstrup, Knud Johannes Vogelius*, Dr. phil., Geolog, Ridder af Dannebrog.

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

Hude, Karl, Dr. phil., Rektor ved Frederiksborg lærde Skole.

Christensen, Anders Christian, Professor i Kemi ved den farmaceutiske Lærestalt i København.

Henriques, Valdemar, Dr. med., Professor i Dyrefysiologi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole ved København.

Jensen, Carl Oluf, Professor i almindelig Pathologi og pathologisk Anatomie ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole ved København. Ridder af Danebrog.

Ussing, Niels Viggo, Dr. phil., Professor i Mineralogi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Pedersen, Holger, Dr. phil., Professor ekstr. i slavisk Filologi og sammenlignende Sprogvidenskab ved Københavns Universitet.

Lange, Hans Ostenfeldt, Overbibliotekar ved det kongelige Bibliotek i København, Ridder af Danebrog og af St. Olafsordenen.

Sørensen, Søren Peter Lauritz, Dr. phil., Professor, Forstander for Carlsberg-Laboratoriets kemiske Afdeling, København.

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

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

Udenlandske Medlemmer.

- Styffe, Carl Gustaf*, Dr. phil., fh. Bibliothekar ved Universitetsbibliotheket i Upsala.
- Hooker, Sir Joseph Dalton*, M. D., D. C. L., LL. D., fh. Direktør for den Kongelige Botaniske Have i Kew, The Camp, Sunningdale, Berkshire.
- Lord *Arbury, John Lubbock*, D. C. L., LL. D., Præsident for Society of Antiquaries i London, High Elms Down, Kent.
- Huggins, Sir William*, K. C. B., D. C. L., LL. D., fysisk Astronom, Præsident for Royal Society i London.
- Delisle, Léopold-Victor*, Medlem af det franske Institut, Direktør for Bibliothèque Nationale i Paris, Kommandør af Danebrog.
- Malmström, Carl Gustaf*, Dr. phil., fh. kgl. svensk Rigsarkivar, Stockholm.
- Retzius, Magnus Gustaf*, Dr. med. & phil., fh. Professor i Histologi ved det Karolinske mediko-kirurgiske Institut i Stockholm.
- Boissier, M.-L.-Gaston*, livsvarig Sekretær ved det franske Akademi, Professor i latinsk Poesi ved Collège de France, Paris.
- Conze, Alexander Christian Leopold*, Dr. phil., Professor. Generalsekretær ved Direktionen for det tyske arkæologiske Institut, Berlin.
- Areschoug, Frederik Vilhelm Christian*, Dr. phil., fh. Professor i Botanik ved Universitetet og Direktør for den botaniske Have i Lund.
- Leydig, Franz von*, Dr. med., fh. Professor i Zoologi ved Universitetet i Bonn, Würzburg.
- Meyer, Marie-Paul-Hyacinthe*, Medlem af det franske Institut, Direktør for Ecole des Chartes, Professor i sydeuropæiske Sprog og Litteraturer ved Collège de France, Paris.
- Sievers, Eduard*, Dr. phil., Professor i germansk Filologi ved Universitetet i Leipzig.
- Wundt, Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Filosofi ved Universitetet i Leipzig.
- Zeller, Eduard*, Dr. phil., fh. Professor i Filosofi ved Universitetet i Berlin.
- Leffler, Gösta Mittag-*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Højskolen i Stockholm, Kommandør af Danebrog.
- Lilljeborg, Vilhelm*, Dr. med. & phil., fh. Professor i Zoologi ved Universitetet i Upsala.

- Nathorst, Alfred Gabriel*, Dr. phil., Professor, Intendant ved Riksmuseets botansk-palæontologiske Afdeling i Stockholm.
- Darbois, Gaston*, livsvarig Sekretær ved Académie des Sciences, Dekan og Professor i Matematik ved Faculté des sciences i Paris.
- Sars, Georg Ossian*, Professor i Zoologi ved Universitetet i Kristiania.
- Agassiz, Alexander*, Professor, Curator ved the Museum of Comparative Zoology, Harvard College, Cambridge, Mass.
- Tieghem, Philippe van*, Medlem af det franske Institut, Professor i Botanik ved Muséum d'histoire naturelle i Paris.
- Bücheler, Franz*, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Bonn.
- d'Ancona, Alessandro*, Professor i italiensk Litteratur ved Universitetet i Pisa.
- Bréal, Michel-Judès-Alfred*, Medlem af det franske Institut, Professor i sammenlignende Sprogvidenskab ved Collège de France, Paris.
- Brefeld, Oscar*, Dr. phil., Professor i Botanik, Direktor for det botaniske Institut i Breslau.
- Tegnér, Esaias Henrik Vilhelm*, Dr. phil. & theol., Professor i østerlandske Sprog ved Universitetet i Lund.
- Brogger, Valdemar Christoffer*, Professor i Mineralogi og Geologi ved Universitetet i Kristiania, Ridder af Dannebrog.
- Hammarsten, Olof*, Dr. med. & phil., Professor i medicinsk og fysiologisk Kemi ved Universitetet i Upsala.
- Klein, Felix*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Universitetet i Göttingen.
- Schwartz, Carl Hermann Amandus*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Universitetet i Berlin.
- Storm, Johan Frederik Breda*, LL.D., Professor i romansk og engelsk Filologi ved Universitetet i Kristiania.
- Comparetti, Domenico*, flv. Professor i Græsk, Firenze.
- Schwendener, Simon*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Berlin.
- Söderwall, Knut Frederik*, Dr. phil., Professor i nordiske Sprog ved Universitetet i Lund.
- Dörpfeld, Wilhelm*, Professor, Dr. phil., første Sekretær ved det tyske arkæologiske Institut i Athen.
- Goeje, Michael Johan de*, Dr. phil., Professor i de østerlandske Sprog ved Universitetet i Leiden.
- Pfeffer, Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Leipzig.

- Sickel, Theodor v.*, Dr. phil., Direktør for Istituto Austriaco di studi storici i Rom.
- Fries, Theodor Magnus*, Dr. phil., fh. Professor i Botanik ved Universitetet og Direktør for dets botaniske Have i Upsala.
- Wittrock, Feit Brecher*, Dr. phil., Professor Bergianus og Intendant ved Rigmuseet i Stockholm.
- Bäcklund, Albert Victor*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i Lund.
- Hittorf, Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i Münster.
- Lord *Rayleigh, John William Strutt*, Dr. phil., D. C. L., Professor i Fysik ved Royal Institution, London.
- Wilamowitz-Moellendorff, Ulrich von*, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Berlin.
- Collett, Robert*, Professor i Zoologi ved Universitetet i Kristiania.
- Dunér, Nils Christoffer*, Dr. phil., Professor i Astronomi ved Universitetet i Upsala.
- Schmoller, Gustav*, Dr. phil., Historiker, Professor i Statsvidenskaberne ved Universitetet i Berlin.
- Hertwig, Oscar*, Dr. med., Professor i sammenlignende Anatomi og Direktør for det 2det anatomisk-biologiske Institut ved Universitetet i Berlin.
- Strasburger, Eduard*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Bonn.
- Fouillée, Alfred*, Medlem af det franske Institut, fh. Professor i Filosofi, Paris.
- Dastre, Albert-Jules-Frank*, Professor i Fysiologi ved la Faculté des Sciences, Paris.
- Picard, Charles-Emile*, Medlem af det franske Institut, Professor i Matematik ved la Faculté des Sciences, Paris.
- Poincaré, Henri*, Medlem af det franske Institut, Professor i Matematik ved la Faculté des Sciences, Paris.
- Beudon, Édouard van*, Professor i Zoologi ved Universitetet i Liège.
- Dohrn, Anton*, Dr. phil., Direktør for den zoologiske Station i Neapel.
- Ehrlich, Paul*, Dr. med., Direktør for det kgl. preussiske Institut for experimentel Therapi i Frankfurt a. M., Kommandør af Danebrog.
- Engelmann, Theodor Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Fysiologi ved Universitetet og Direktør for det fysiologiske Institut i Berlin.
- Helmert, Friedrich Robert*, Dr. phil., Professor ved Universitetet i Berlin. Direktør for det geodætiske Institut og den internationale Gradmaalings Bureau i Potsdam, Kommandør af Danebrog.
- Henry, Louis*, Professor i Kemi ved Universitetet i Louvain.

- Treub, Melchior*, Dr. phil., Bestyrer af den botaniske Have i Buitenzorg ved Batavia.
- Vries, Hugo de*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Amsterdam.
- Pettersson, Otto*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Stockholms Højskole, Ridder af Danebrog.
- Brußmann, Friedrich Karl*, Dr. phil., Professor i indo-germansk Filologi ved Universitetet i Leipzig.
- Engler, Adolph*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Berlin.
- Goebel, Karl*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i München.
- Hoff, Jacob Heinrich can't*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Universitetet i Berlin.
- Ramsay, Sir William*, Professor i Kemi ved University College i London.
- Hasselberg, Klas Bernhard*, Professor, Fysiker ved Vetenskapsakademien i Stockholm.
- Diels, Hermann*, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Berlin.
- Gomperz, Theodor*, Dr. phil., fh. Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Wien.
- Michaelis, Adolph*, Professor i klassisk Arkæologi ved Universitetet i Strassburg.
- Mohn, H.*, Professor i Meteorologi ved Universitetet i Kristiania.
- Pavlov, Ivan Petrovič*, Professor i Fysiologi ved det kejserlige militærmedicinske Akademi i St. Petersburg.
- Rhys Davids, T. W.*, Professor i Pali og buddhistisk Litteratur ved University College i London.
- Sweet, Henry*, Dr. phil., Oxford.
- Arrhenius, Svante*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Højskolen i Stockholm. Kommandør af Danebrog.
- Ångström, Knut Johan*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i Upsala.
- Kock, Axel*, Dr. phil., fh. Professor i nordiske Sprog ved Højskolen i Göteborg, Lund.
- Noreen, Adolf Gotthardt*, Dr. phil., Professor i de nordiske Sprog ved Universitetet i Upsala.
- Torp, Alf*, Dr. phil., Professor i Sanskrit og sammenlignende Sprogvidenskab ved Universitetet i Kristiania.
- James, William*, Professor i Filosofi ved Harvard University, Cambridge, Mass.
- Meyer, Eduard*, Dr. phil., Professor i Historie ved Universitetet i Berlin.
- Wellhausen, Julius*, Dr. phil., Professor i semitisk Filologi ved Universitetet i Göttingen.
- Hildebrandsson, H. H.*, Professor i Meteorologi og Geografi ved Universitetet i Upsala, Kommandør af Danebrog.
- Törnebohm, A. E.*, Dr. phil., Professor, Chef for Sveriges geologiske Undersøgelse i Stockholm.

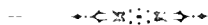
- Kohlrausch, F.*, Dr. phil., Professor, Chef for den fysisk-tekniske Rigsanstalt i Charlottenburg ved Berlin.
- Jönsson, Bengt*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Lund, Ridder af Danebrog.
- Wille, N.*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Kristiania.
- Vogt, J. H. L.*, Professor i Metallurgi ved Universitetet i Kristiania.
- Boveri, Theodor*, Dr. phil., Professor i Zoologi ved Universitetet i Würzburg.
- Suess, Eduard*, Dr. phil., Professor i Geologi ved Universitetet og Præsident for Videnskabernes Akademi i Wien.
- Wiesner, Julius*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Wien.
- Théel, Hjalmar*, Dr. phil., Professor, Bestyrer af Rigmuseets Evertebrataafdeling i Stockholm.
- Tullberg, Tycho F.*, Dr. phil., Professor i Geologi ved Universitetet i Upsala.
- Hilbert, David*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Universitetet i Göttingen.
- Ostwald, Friedrich Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Universitetet i Leipzig.
- Amira, Karl Konrad Ferd. Maria v.*, Dr. phil., Professor i tysk Ret og Retshistorie ved Universitetet i München.
- Monod, Gabriel*, Professor, Præsident for den historisk-filologiske Sektion af Ecole des Hautes Etudes i Paris.
- Viollot, Paul-Marie*, Professor ved École des Chartes, Overbibliothekar ved École de Droit i Paris.
- Widman, Oskar*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Universitetet i Upsala.
- Dewar, Sir James*, Professor i Kemi ved Universitetet i Cambridge.
- Noether, Max*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Universitetet i Erlangen.
- Penck, Albrecht*, Dr. phil., Professor i Geografi ved Universitetet i Berlin.
- Segre, Corrado*, Dr. phil., Professor i højere Geometri ved Universitetet i Turin.
-

STUDIER OVER KROMIKLORID

AF

NIELS BJERRUM

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



KOBENHAVN

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1906

FORTALE.

Dette Arbejde er hovedsagelig udført paa Universitetets kemiske Laboratorium i København, hvis Leder, Hr. Prof. Dr. phil. EMIL PETERSEN, jeg beder modtage min bedste Tak for den Velvilje, han har vist mig ved at overlade til mig alt, hvad jeg har skullet bruge i Løbet af Arbejdet. En mindre Del af Arbejdet, de elektromotoriske Bestemmelser af Kromikloridernes Hydrolysegrad, er udført paa det fysisk-kemiske Institut i Leipzig, hvis Subdirektor, Hr. Prof. R. LUTNER, jeg skylder en varm Tak for hans Hjælp til og Interesse for mit Arbejde.

Jeg er bleven ført ind paa dette Arbejde derved, at jeg i min Studietid paa den polytekniske Lærestalt gennem Prof. Dr. phil. S. M. JØRGENSENS og Dr. phil. S. P. L. SØRENSENS Undervisning kom til at give mig en Del af med Metalammoniaksalte, og derigennem fik Interesse for disse og analoge Forbindelsers Kemi. Jeg beder disse mine to Lærere om at modtage min hjærtelige Tak for alt, hvad jeg skylder dem fra den Tid.

Kbhvn. i Marts 1906.

I. Indledning.

I Aaret 1828 offentliggjorde FISCHER¹⁾ en Meddelelse om, at en violet Oplosning af Kromalum blev grøn, naar man ophedede den over 60°, og at den efter Alkoling beholdt sin grønne Farve og ikke længere kunde krystallisere. Denne første Iagttagelse af, at der kunde eksistere forskellige Former af et Kromisalt, er senere bleven udvidet til at gælde næsten alle Kromisalte, ja i mange Tilfælde er der funden mere end to Former for samme Kromisalt.

Aarsagerne til Forskellighederne mellem disse Modifikationer har været Genstand for en Mængde Hypoteser. Først troede man, at Grunden til, at Kromalum blev grøn ved Ophedning, var, at Dobbeltaltet spaltedes til Enkeltaltene. Senere har man ment at kunne forklare Forskellene mellem Kromisaltenes Modifikationer ved at antage, at Saltene indeholdt allotrope Former af Kromatomet eller isomere Modifikationer af Kromilte. Nogle har forklaret Forskellighederne ved at antage, at den grønne Modifikation var spaltet i fri Syre og et basisk Salt eller i en Blanding af sure og basiske Salte; og atter andre har antaget, at Forskellen beroede paa, at Syreresterne snart var kompleks bundne til Kromet og snart ikke.

Det har vist sig, at Forholdene ikke kan forklares ved en enkelt af disse Hypoteser. Ved Saltene af de forskellige Syrer har man snart maattet tage sin Tilflugt til den ene af disse Anskuelser og snart til den anden. Ofte maa man kombinere flere af disse Hypoteser sammen for at forklare Kromisaltenes Forhold. Hvorvel de nyere Undersøgelser nu paa mange Punkter har bragt Klarhed til Veje, er der dog endnu megen Uvished tilbage, selv over Forholdene ved de bedst undersøgte Kromisalte, ved Sulfatet og Kloridet.

Jeg har paabegyndt dette Arbejde i det Haab gennem en omhyggelig Undersøgelse af de forskellige Kromikloriders indbyrdes Omdannelsesforhold at kunne give et Bidrag til at klargøre Forholdene for Kromikloridets Vedkommende; og jeg haaber ogsaa, at dette til Dels er lykkedes mig.

De Omdannelsesprocesser, som foregaar mellem Kromikloriderne, har iøvrigt Interesse langt udover, hvad de kan bidrage til at oplyse om Kromikloridernes Konstitution. De staar som Eksempler paa Processer, som man møder en Mængde andre Steder i Kemien. Jeg vil blandt saadanne Processer nævne Ferrikloridets Omdannelser og de kemiske Processer, der finder Sted, naar man fortynder en

¹⁾ FISCHER. Kastners Archiv. 14, 164 (1828). Ref. efter BEUZELIUS. Jahresber. 9, 158 (1830).

koncentreret Opløsning af Kupriklorid eller Koboltobromid, og som ytrer sig ved, at Opløsningen skifter Farve. I Metalammoniaksaltenes Kemi møder man mange utvivlsomt analoge Processer i Tetrammin- og Pentamminsaltenes Overgang til Aqnoforbindelser. Ogsaa fra fysiko-kemisk Standpunkt har de undersøgte Processer Interesse som Eksempler paa lidet undersøgte, tilsyneladende abnorme Reaktionsforløb. Og jeg har faaet Lejlighed til nøjere at undersøge Virkningen af en Katalysator, som formindsker den kemiske Reaktionshastighed, en negativ Katalysator.

Jeg begynder med at give en kort Fremstilling af vort Kendskab til Kromikloridets Kemi og gaar derefter over til at omtale egne Arbejder. Først meddeles de Iagttagelser, som er gjort over Fremstillingen af de krystallinske Kromiklorider; disse Stoffer er Udgangsmaterialet, som er benyttet ved de fleste følgende Undersøgelser. Derpaa tages fat paa Undersøgelsen af de kemiske Processer, som foregaar, naar man opløser blaåt eller grønt Kromiklorid i rigeligt Vand ved lavere Temp. (0° — 25°). Jeg gaar saa over til at betragte Forholdene i koncentrerede Opløsninger af disse Klorider; og Resultatet af disse Undersøgelser er blandt andet Fremstillingen af et nyt Kromiklorid med kun et Kloratom kompleks bunden. Studiet af de koncentrerede Opløsninger fører mig ogsaa ind paa Undersøgelsen af forskellige Klorokromisulfater, hvis Konstitution jeg fastslaar.

Til sidst kommer nogle mere isolerede Iagttagelser over Afvandingen af det grønne Kromiklorid og de derved dannede Produkter.

I et senere Arbejde vil jeg søge at bestemme, hvad der foregaar i fortyndede Opløsninger af Kromiklorid ved Ophedning til højere Temp. (75° — 100°) i længere Tid, og kommer derved ind paa Undersøgelsen af kompleks basiske Kromiklorider.

II. Oversigt over Kromikloridets Kemi.

I store Træk kan Resultaterne af de tidligere Arbejder over Kromiklorid sammenfattes paa følgende Maade.

Der kendes en vandfri, i Vand uopløselig, ferskenblomstfarvet Form (WÖHLER¹⁾); i Nærværelse af et Spor Kromiklorid opløses den i Vand til en grøn Opløsning (PELIGOT²), der er en Mellemting mellem en Opløsning af grønt og blaat Kromiklorid (RECOURA³).

Endvidere kendes 3 grønne, krystallinske Hydrater af Kromiklorid, $CrCl_3, 4H_2O$ (GODEFROY⁴), $CrCl_3, 6H_2O$ (PELIGOT²) og $CrCl_3, 10H_2O$ (GODEFROY⁴). De opløses alle let i Vand og giver identiske grønne Opløsninger, i hvilke kun et Kloratom er ioniseret, medens de to andre er kompleks bundne til Kromatomet (WERNER og GUBSER⁵). Hexahydratet og Dekahydratet afgiver let Vand over vandsugende Midler og gaar over til Tetrahydratet, som ikke kan afgive Vand uden dyberegaende Sonderdeling.

Endelig kendes et blaat Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ (RECOURA³), som svarer til de sædvanlige violette Kromisalte. Dets Opløsning i Vand er blaa violet og indeholder alle Kloratomerne ionogene (WERNER og GUBSER⁵). Det blaa Kromikloridhydrat kan ikke afgive Vand uden dyberegaende Omdannelse.

De grønne Kromiklorider maa (efter WERNER⁵) antages at være byggede analogt med Diklorotetramminsalte. Ligesom Diklorotetramminsalte indeholder de nemlig to Kloratomer kompleks bundne, og til de $4NH_3$ i Diklorotetramminsaltene svarer deres 4 fast bundne H_2O , der maa opfattes som „Konstitutionsvand“. Det blaa Hexahydrat svarer til Hexamminsaltene. Ligesom i Hexamminsaltene er alt Klor et ionogent, og til de $6NH_3$ i Hexamminsaltene svarer de 6 fast bundne H_2O . De grønne Kromiklorider er altsaa Diklorotetraquokromiklorider, og det blaa Kromiklorid er Hexaquokromiklorid.

Opløsninger af grønt og blaat Kromiklorid bliver ved Henstand identiske. I fortyndede Opløsninger naas efter 14 Dages Forløb ved alm. Temperatur en Ligevægt, som ligger meget nær ved en frisk Opløsning af det blaa Klorid. I stærkere

¹) BERZELIUS: Lehrbuch d. Ch. 2, 2. Abth., 990 Note (1826). WÖHLER: Pogg. Ann. 11, 148 Note (1827); Lieb. Ann. 111, 233 (1859).

²) PELIGOT: Ann. de ch. et de phys. (3), 12, 528 (1844).

³) RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 39 (1887).

⁴) GODEFROY: Compt. rend. 100, 105 (1885).

⁵) WERNER og GUBSER: Ber. d. deut. chem. Ges. 34, 1579 (1901). GUBSER: Inaug. Diss. Zürich 1900.

Opløsning forskydes Ligevægtsstillingen med voksende Koncentration henimod det grønne Klorid og en overmættet Opløsning af grønt Klorid, som er bragt i Ligevægt ved 80°, indeholder næsten kun grønt Kromklorid (RECOURA¹⁾).

Foruden disse „normale“ grønne og blaa Former, hvoraf Ammoniak i Kulden udfælder et og samme graagrønne Hydroksyd, der ved Behandling med Saltsyre binder 3 Ækvivalenter Syre og danner en Opløsning af det blaa Klorid (RECOURA¹⁾), kendes ogsaa Kromklorider, som er afledede af Kromihydroksyder, der binder mindre end 3 Ækvivalenter Syre. Disse saakaldte basiske Salte kan rigtigere betegnes som kompleks basiske Kromklorider.

Saadanne grønne Kromklorider faas f. Eks. 1. ved at opløse i Saltsyre et Hydroksyd, som er udfældet af et af de sædvanlige ukrySTALLISERENDE grønne Kromisalte, f. Eks. den kogte Opløsning af Sulfatet (RECOURA¹⁾), 2. ved Htning af en Kromkloridopløsning med fri Ht (PELIGOT²⁾) eller 3. ved Kogning af de ovennævnte „normale“ Former med Kromihydroksyd eller med Underskud af stærke Baser. Ved Opløsning af Kromihydroksyd i Natron og Henstand undergaar Hydroksydet en gradvis Omdannelse. Det ved Neutralisation af Natronopløsningen udfældede Hydroksyd bruger mindre og mindre Syre til Neutralisation og bliver tilsidst uopløseligt i fortyndet Syre (RECOURA³⁾). Endelig kan nævnes, at ved Ophedning af grønt Kromklorid dannes røde „basiske“ Kromklorider, som opløses i Vand med grøn Farve (MOBERG⁴⁾, PELIGOT⁵⁾).

Alle disse kompleks basiske Kromklorider, som svarer til de sædvanlige ukrySTALLISERENDE grønne Kromisalte, kendes kun i Opløsninger eller som amorfe Indtøringsrester. Der er endnu ikke fremstillet bestemt definerede kemiske Forbindelser af denne Art.

¹⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) **10**, 1 (1887).

²⁾ PELIGOT: Ann. de ch. et de phys. (3) **12**, 528 (1844).

³⁾ RECOURA: Compt. rend. **120**, 1337 (1895).

⁴⁾ MOBERG: Journ. f. prakt. Ch. **29**, 175 (1843). Diss. chem. de chloreto chromico. Helsingfors 1813.

⁵⁾ PELIGOT: Ann. de ch. et de phys. (3) **16**, 294 (1846).



III. Fremstilling af det grønne og det blaa Kromikloridhydrat.

De Preparater af grønt Klorid $CrCl_3, 6H_2O$, som jeg har benyttet til de fleste af mine Maalinger, er fremstillet af Kromsyre efter RECOURAS¹⁾ Opskrift, idet dog, som WERNER og GUBSER²⁾ anbefaler, Kloridet er vadsket saltsyrefrit med Acetone.

Jeg har i Arbejdets Løb funden nogle smaa Ændringer i Fremstillingen, som jeg kan anbefale. Jeg gaar frem paa følgende Maade.

Fremstilling af grønt Kromiklorid.

100 gr. Kromsyre koges i 2—3 Timer under Tilbagesvaling med 750 ccm. koncentreret Saltsyre, indtil Vædsken er bleven grøn og ikke lugter af Klor; derpaa inddampes i en Skaal, indtil Massens Vægt er bleven lidt mindre (ca. 10 gr.) end 267 gr. (svarende til $CrCl_3, 6H_2O$), og der fortyndes op til denne Vægt med Vand. Hvis man er kommen til at inddampe for meget, kan man blot sætte noget koncentreret Saltsyre til og inddampe igen. Ved Afkøling stivner Massen efter kort Tids Forløb mere eller mindre krystallinsk. Det saaledes vundne Raaprodukt opløses næste Dag (eller senere) i lidt koldt Vand (der behøves knap lige Dele), og Vædsken mættes hurtigt med Klorbrinte under virksom Afkøling med rindende Vand. Allerede herved fældes en Mængde Kromiklorid ud. Og ved Tilsætning af lige Rumfang Æter samt bedst Tilledning af Klorbrinte i kort Tid og Henstand i et Par Dage, udfældes det allermeste af Kromikloridet, som endnu findes i Opløsningen. Det fældede Klorid filtreres derpaa fra paa et Skivefilter med hærdet Filter. Medens rygende Saltsyre som bekendt maa filtreres paa Asbest, bevirker Ætertilsætningen, at man kan benytte hærdede Filtre, hvad der er en stor Behagelighed. Bundfaldet vadskes derpaa først med en Blanding af lige Rumfang Æter og rygende Saltsyre, derpaa med Æter mættet med Klorbrinte, med Acetone (grundigt) og tilsidst et Par Gange med Æter for at bortskaffe Acetonen. Hvis man ikke ved denne sidste Vadskning bortskaffer Acetonen, kan det vanskeligt undgaas, at Kloridet kommer til at indeholde en ringe Mængde organisk Stof, som blandt andet giver sig til Kende ved Lugten, naar man opløser Kloridet i en lille Smule Vand. Derpaa sættes Kloridet nogen Tid i Vakuum, for at Æteren hurtigt kan fordampe,

¹⁾ RECOURAS: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 22 (1887).

²⁾ WERNER og GUBSER: Ber. d. deut. ch. Ges. 34, 1579 (1901).

og tørres over 80^o Svovlsyre. Ved paa denne Maade at benytte Æter faar man et Udbytte paa ca. 85—90^o, medens man, naar man nøjes med Fældning med Klorbrinte, kun faar ca. 50^o og saa endda maa tørre det frafiltrerede fugtige Klorid over Svovlsyre i adskillige Dage, førend man vadsker det med Acetone, hvilket er nødvendigt, da Acetonen ellers opløser altfor meget¹⁾.

Jeg tørrer Kloridet over 80^o Svovlsyre, fordi det er vanskeligt at vinde et Klorid, som nøjagtigt har Sammensætningen $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, naar man tørrer over konc. Svovlsyre, saaledes som alle tidligere Undersøgere gør det: thi hvis man lader henstaa lidt for længe over konc. Svovlsyre, afgives noget af Vandet. Naar man gennemgaar de tidligere Undersøgers Analyser af Hydratet med $6H_2O$, finder man, at de altid har faaet for høje Tal for Kromindholdet.

	PELIGOT ²⁾	WERNER og GUBSER ³⁾	WEINLAND og KOCH ⁴⁾	Beregnet efter $CrCl_3 \cdot 6H_2O$
Cr^{o}	21,6 21,0	19,78, 19,73, 19,65, 19,60, 19,74	19,67 19,78, 19,65	19,55

I Kromikloridpræparater tørrede over 80^o Svovlsyre fandt jeg derimod 19,61 og 19,57^o Cr . Og disse Præparater tabte ikke i Vægt ved at henstaa over 80^o Svovlsyre i Vakuum, medens de i Vakuum over 85^o Svovlsyre ret hurtigt tabte i Vægt.

Da jeg i Begyndelsen tørrede over konc. Svovlsyre, havde mine Præparater oftest afgivet en Del Vand. Men selv om Præparatet havde afgivet lidt Vand, har jeg benyttet det til at fremstille Opløsninger af grønt Klorid, da WERNER og GUBSER³⁾ har vist, at Afvandingsproduktet giver en vandig Opløsning, som er identisk med Opløsningen af selve Hydratet. Naar jeg har fremstillet Opløsninger ved Opløsning af en afvejet Mængde Klorid i en bestemt Mængde Vand, har jeg altid benyttet analyserede Præparater og taget Hensyn til Sammensætningen. Det er først senere, at jeg har fundet, at naar man tørrer sit Salt over 80^o Svovlsyre, undgaar man denne Fraspaltning af Vand.

Til Fremstilling af det blaa Klorid forsøgte jeg først RECOURAS⁴⁾ Metode, som bestaar i at opvarme en Opløsning af grønt Kromiklorid i sin egen Vægt Vand i nogle Minutter til 80°, afkøle og derpaa fælde med Klorbrinte ved 0°. Men mit Udbytte var altid uforholdsmæssigt lille (ca. 20^o) og det blev ikke større, naar jeg, som WERNER og GUBSER³⁾ gør, kogte Opløsningen i en halv Time. Jeg søgte derfor en bedre Metode til at fremstille Kloridet. Det viste sig da, at man ved Fældning af en Opløsning af det violette Krominitrat med Klorbrinte med udmærket Udbytte kunde fremstille det blaa Kromiklorid. Følgende Fremgangsmaade viste sig at være den bedste.

¹⁾ WERNER og GUBSER l. c.

²⁾ PELIGOT: Ann. de ch. et de phys. (3) 12, 537 (1844).

³⁾ WEINLAND og KOCH: Zeitschr. f. anor. Chemie 39, 298 (1904).

⁴⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 34 (1887).

⁵⁾ GUBSER: Diss. Zürich S. 40 (1900).

Fremstilling af det blaa Kromiklorid.

40 gr. Krominitrat, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ¹⁾ opløstes i 40 gr. Vand, og der tilsattes 40 ccm. 38 % Saltsyre. Derpaa fældedes med Klorbrinte under god Afkøling med rindende Vand. Bundfaldet filtreredes fra paa Asbest, vadskedes med lidt rygende Saltsyre og opløstes derpaa i 50 ccm. Vand; der tilsattes 30 ccm. koncentreret Saltsyre og fældedes langsomt med Klorbrinte. Moderluden dekanteredes saa fuldstændig som muligt fra de udskilte smukke Krystaller (korte, tykke, skarpt begrænsede, tilspidsede Prismer). Krystallerne bragtes derpaa ved Hjælp af Acetone paa et Skivefilter (hærdet) og vadskedes syrefri med Acetone. Derpaa hensattes over Svovlsyre i Vakuum. Udbytte 24,5 gr. (teoretisk 26,7 gr.). Hvis Præparatet ikke skulde være salpetersyrefrit (Difenylaminprøve), hvad det oftest er, fælder man blot endnu en Gang med Klorbrinte.

Blaat Kromiklorid er saa uopløseligt i rygende Saltsyre ved almindelig Temperatur (14°), at man i et Reagensglas ikke kan se Farve paa den Vædske, hvoraf det er udfældet. Hvis man ikke venter for længe med at fælde og filtrere fra, og hvis det blaa Kromiklorid ikke i Forvejen indeholdt grønt Klorid, saa findes i Moderluden kun ca. 1 Mgr. $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ i 1 ccm. Ja, naar man mætter med Klorbrinte ved 8°, opløses kun $\frac{1}{3}$ Mgr. pr. ccm. Denne Opløselighed er saa lille, at man faar en meget fintmærkende Prøve til at afgøre, om det blaa Kromiklorid er begyndt at omdannes til det grønne Klorid, ved at opløse det i lidt Vand, fælde med Klorbrinte, undersøge Filtratets Farve og om nødvendigt bestemme dets Kromikloridindhold.

Efter at jeg havde iagttaget det blaa Kromiklorids forbløffende lille Opløselighed i rygende Saltsyre, prøvede jeg, om det ikke skulde være muligt at fremstille dette Klorid med godt Udbytte af det grønne Klorid, idet man blot først kogte dette med en rigeligere Portion Vand. Derved forøges den absolute Mængde af blaat Kromiklorid i Oplosningen og næsten alt, hvad der dannes, maa man faa udfældet med Klorbrinte. Jeg fandt, som man kunde vente, dette bekræftet. Ved at koge 2,5 gr. grønt Kromiklorid med 30 ccm. Vand i 6 Minutter, afkøle og fælde med Klorbrinte, vadske med Acetone og tørre i Vakuum over Svovlsyre vandt jeg 1,8 gr. blaat Klorid. Det er imidlertid en Ubehagelighed ved denne Metode, at man skal bruge en uforholdsmæssig stor Mængde Klorbrinte til Fældningen. Naar ingen af de senere Fremstillere af det graablaa Klorid (WERNER og GUBSER, WEINLAND og KOCH) har prøvet at opløse det grønne Klorid i mere end sin lige Vægt Vand, ligger det sikkert i, at REOURA meddeler, at man skal arbejde saaledes for at faa det største Udbytte. („Voici comment il faut opérer pour avoir le meilleur rendement“²⁾).

HIGLEY³⁾ har i 1904 meddelt en anden Fremstillingsmaade for blaagraat Kromi-

¹⁾ En Krombestemmelse i det Kahlbaums'ske Præparat gav 12,35 % Cr (ber. 13,03 % Cr). Efter Henstand i 4 Maaneder over konc. Svovlsyre fandtes 15,23 % Cr, svarende til Formlen $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ber. 15,06 % Cr). Ligesom de andre kendte violette Kromisalte indeholder Nitratet altsaa 6 fastbundne H_2O .

²⁾ REOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) **10**. 34 (1887).

³⁾ HIGLEY: J. Amer. Ch. Soc. **26**, 613 (1904)

klorid. Han opløser Kromalun i fortyndet Saltsyre og fælder Opløsningen med Klorbrinte. Jeg havde udarbejdet min Metode, da jeg fik hans Arbejde at se. Begge Metoder er i Princippet det samme: de gaar ud paa at fremstille det blaagraa Klorid af et andet violet Kromisalt.

Da Kromikloriderne, navnlig det blaagraa, er meget henflydende, maa de opbevares omhyggeligt for ikke at suge Vand. Om Vinteren, naar Luften er meget tør i et varmt Værelse, kan det grønne Klorid dog holde sig. Jeg plejer at sætte Flaskerne, hvori Kloriderne opbevares, under en Klokke sammen med koncentreret Svovlsyre. Naar man blot sørger for, at det graablaa Kromiklorid er fuldstændig tørt, holder det sig godt. Men saasnart det har suget en Smule Vand til sig, begynder det at omdannes til grønt Klorid. Vandet udøver her en katalytisk Virkning, som maa forklares ved, at det graablaa Klorid opløses i Vandet, der omdannes og saa udskilles som grønt Klorid. Det er interessant at se, at rødt Tetraquodiammin-kromiklorid, der efter WERNER og KLIEN¹⁾ ved Opbevaring i lukket Kar gaar over til grønt Diaquodiammin-kromiklorid i Løbet af nogle Maaneder, ogsaa holder sig bedre i Eksikkator over Svovlsyre. Forklaringen er vel den samme. Forholdet er et godt Eksempel paa, at Analogien mellem Kromiammoniakforbindelserne og Kromikloridhydraterne²⁾ ogsaa viser sig i Smaatingene.

¹⁾ WERNER og KLIEN: Ber. d. deut. chem. Gesell. **35**, 277 (1902).

²⁾ Se S. 6.

IV. Hydrolysen af det blaa Kromiklorid.

Naar man opløser det blaa Kromiklorid i Vand, faar man, som WEINLAND og KOCH¹⁾ gør opmærksom paa, en Opløsning, der reagerer surt. Følgelig maa Kloridet ved at opløses i Vand være bleven delvist hydrolyseret til Saltsyre og et basisk Stof. Den eneste Maaling af denne Spaltning, som hidtil har foreligget, skyldes WHITNEY²⁾. Han undersøgte, hvor hurtigt en Kromikloridopløsning, der var fremstillet af det blaa Sulfat og Baryumklorid, inverterede Rørsukker. For at kunne følge Processen med Polarimeter maatte han nøjes med at undersøge en ganske fortyndet Opløsning (ca. 0,0003 molar), da Farven ellers virkede forstyrrende, og for at faa Virkning i et rimeligt Tidsrum maatte han arbejde ved 100°. Han fandt, at under disse Omstændigheder var Saltet hydrolyseret efter Ligningen $CrCl_3 + H_2O = CrOCl + 2HCl$. Det er imidlertid slet ikke det blaa Kromiklorids Hydrolyse, som WHITNEY har undersøgt; thi saa fortyndede Opløsninger af blaat Kromiklorid gaar ved 100° hurtigt over til andre Former af Kromiklorid med kompleks basisk Karakter. Ved Afkøling faar man derfor ikke gendannet den samme Opløsning, som man havde før Opvarmningen.

Da det for Undersøgelsen af det grønne Klorids Omdannelse til det blaa Klorid viste sig af Betydning at kende Hydrolysegraden af Kromikloriderne, og da disse hydrolytiske Spaltninger desuden i sig selv frembyder en Del Interesse, har jeg udført en Række Bestemmelser af dem. Den Hydrolyse, som jeg har undersøgt, er den, der svarer til selve det blaa eller grønne Klorid, den, som indtræder øjeblikkeligt, og som fører til Produkter, der indeholder Hydroksylgruppen ionogent og ikke kompleks bunden. Forholdet svarer paa en vis Maade til, om man vilde undersøge Purpureokloridets Dissociation til Purpureoion og Klorion, som indtræder øjeblikkeligt, men ikke vilde undersøge Forholdene, som de efterhaanden bliver paa Grund af den langsomme Sønderdeling af Purpureoionen til Roseoion og Klorion. GOODWIN³⁾ har paapeget, at man ved Ferriklorid er nødt til at skelne mellem den Hydrolyse, som indtræder straks ved Fortyndingen af en stærk Opløsning, og den, som først foregaar ved Henstand af den fortyndede Opløsning.

Jeg har bestemt Hydrolysegraden i Opløsninger af det blaa Kromiklorid ad et Par forskellige Veje. Jeg har dels maalt Brintionmængden ved at bestemme Poten-

¹⁾ WEINLAND og KOCH: Zeitschr. f. anor. Ch. **39**, 329 (1904).

²⁾ WHITNEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **20**, 58 (1896).

³⁾ GOODWIN: Zeitschr. f. phys. Ch. **21**, 9 (1896).

tilaet, som en Brintelektrode viser i Opløsningen, og dels udregnet Hydrolysegraden af den abnormt stærke Forøgelse af den molekylære Ledningsevne, som Kromikloridets Opløsning viser, naar man fortynder den.

1. Den elektromotoriske Bestemmelse af det blaa Kromiklorids Hydrolyse.

Naar man stikker et Stykke platineret Platin ned i en fortyndet vandig Opløsning og mætter Platinsortet og Opløsningen med Brint, vil denne Elektrode vise en Spænding, som i Følge NERNST'S Teori for Opkomsten af den elektromotoriske Kraft afhænger paa bestemt Maade af Mængden af Brintionerne, og som følgelig kan benyttes til Bestemmelse af denne. Denne Metode er tidligere navnlig brugt ved Undersøgelser af fysiologiske Vædskers, som Blodets og Urinens, Surhedsgrad. I HAMBURGER'S store Bog: *Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medicinischen Wissenschaften*, Bind 2 findes en Række af Metodens Anvendelser beskrevet.

Min Forsøgsmetode var i sine Hovedtræk følgende. Jeg maalte min Brintelektrode med Kromisaltopløsningen mod en 0,1 normal Kalomelektrode og eliminerede det ubekendte Diffusionspotential paa Berøringsfladen mellem de to Elektrodeopløsninger ved at indskyde halvt mættede og mættede Kaliumkloridopløsninger og af de dermed fundne elektromotoriske Kræfter ekstrapolere til Værdien af den elektromotoriske Kraft, naar Diffusionspotentialt var ganske elimineret¹⁾. For at holde Fejlen paa mine Maalinger under en Millivolt arbejdede jeg saavidt muligt altid saaledes, at de enkelte Fejlkilder højst beløb sig til 0,1—0,2 Millivolt. Mine 0,1 normale Kalomelektroder fremstilledes efter Forskrifterne i OSTWALD og LUTHER'S Hand- und Hilfsbuch; saavel de samtidigt som de til forskellige Tider fremstillede Elektroder viste sig altid ens paa 0,1—0,2 Millivolt nær. Mit Brintelektrodekar var af en lignende Form som det, WILSMORE²⁾ har beskrevet. Det var beregnet paa stadig Gennemledning af Brint. Fig. 1 viser Karrets Udseende. Gennem *a* ledes Brinten ind, der her vadskes med lidt af den Opløsning, som man vil undersøge; efter at have passeret Elektroden *b* forlader Brinten Apparatet gennem *c*, der virker som en Vandlaas. Gennem Røret *d* er Elektrodeopløsningen i Forbindelse med den mættede Kaliumkloridopløsning. Hanen *e* er under Maalingen stadig lukket. Naar Hanen ikke er fedtet, er der tilstrækkelig elektrisk Ledning alligevel. Det er nødvendigt, at Hanen ikke dypper ned i Thermostatvandet; thi ellers trænger denne daarligt ledende Vædske ind i Hanen og ødelægger Ledningsevnen.

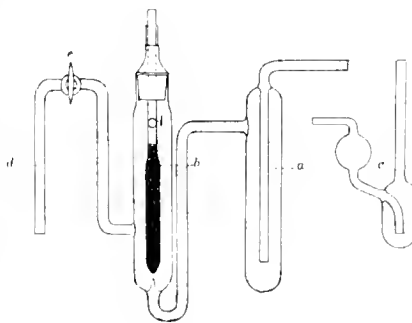


Fig. 1.

¹⁾ BJERRUM: Zeitschr. f. phys. Ch. 53. 428 (1905).

²⁾ WILSMORE: Zeitschr. f. phys. Ch. 35. 295 (1900).

Mine Platinelektroder var de af LUTHER foreslaaede Glaselektroder med indbrændt platineret Platinlag. Brint fremstilledes elektrolytisk af Natronlud. Den blev vadsket flere Gange med Vand og gjort iftfri ved at ledes over noget ophedet Palladiumasbest. Forbindelsen mellem de to Elektroder, der skulde maales mod hinanden, iværksattes paa den Maade, at Karrenes Hævertrør dyppedes ned i hver sin Gren af et U-rør, der lige ragede op over Termostatvædsken og var fyldt med en stærk Kaliumkloridopløsning. Ved Potentialmaalingerne efter Kompensationsmetoden benyttede jeg en Maaletraad, der var indskudt i Række med en Modstandskasse og som Nulinstrument OSTWALDS lodrette Kapillarelektrometer med en tynd oval Kapillar (omtrent som i Thermometre inddelt i $0,1^\circ$). Den tynde Kapillar bevirkede, at et Udslag blev synligt for 0,0001—0,0002 Volt, men samtidig blev Kviksolvets Bevægelser i Kapillaren ogsaa meget langsommere. Da en Brintelektrodes Potential afhænger af Brintens Tryk, har jeg korrigeret Maalingerne til et Tryk paa 760^{mm} luftig Brint.

Til Bestemmelse af Brintionkoncentrationen $[H^+]$ har man nu følgende Formel

$$\pi_0 \div \pi_1 = \frac{R \cdot T}{\varepsilon} \cdot \ln [H^+] = \frac{R \cdot T}{\varepsilon \cdot 0,4343} \cdot \lg [H^+].$$

Her er π_1 den maalte elektromotoriske Kraft, og π_0 er den elektromotoriske Kraft, som man skulde have, hvis Opløsningen var 1-normal med Hensyn til Brintioner, T er den absolute Temperatur, og R og ε er Konstanter

$$R = 0,08207 \quad \varepsilon = 96540^1)$$

$\frac{RT}{0,4343 \cdot \varepsilon}$ bliver ved 25° 0,0591 og ved 0° 0,0541.

Efter Maalinger, som WILSMORE²⁾ dels selv har udført dels har sammensillet, beregnes

$$\pi_0 = 0,336 \quad \text{ved } 25^\circ.$$

Jeg har imidlertid ogsaa selv bestemt denne Størrelse, navnlig fordi jeg gerne vilde have den bestemt ud fra Opløsninger, der var saa vidt muligt analoge med de Kromkloridopløsninger, som jeg vilde undersøge, baade med Hensyn til Syrens Styrke og deri, at de indeholdt Klorider foruden Saltsyre. De Resultater, som jeg har faaet ved Undersøgelsen af forskellige Saltsyre og af saltsure Kaliumkloridopløsninger, er stillet sammen i Tabel 1.

Opløsningerne af Saltsyre var fremstillede af almindelig ren Syre og titrerede efter VOLBARD. Kaliumkloridopløsningerne var tilberedte ved nøjagtig Afvejning af KAHLBAUMS Kaliumklorid.

De i Tabellens 5. Række angivne Brintionkoncentrationer er beregnede ved Hjælp af KOHLBAUSCHS³⁾ Ledningsevnebestemmelser ved 18° , omregnede til 25° ved DEGUISNES⁴⁾ Temperaturkoefficienter. Jeg har antaget, at lige koncentrerede (ækvi-

¹⁾ NERNST: Zeitsche. f. Elektrochemie 10, 630 (1904).

²⁾ WILSMORE l. c.

³⁾ KOHLBAUSCH: Lehrbuch, der prakt. Physik (1901).

⁴⁾ DEGUISNES: Inaug. diss. Strassburg, (1895). Ref. i KOHLBAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte (1898).

Tabel I.

Elementer: H_2 Saltsyre stærk KCl -Opl. 0,1 normal KCl -Opl. $HgCl$ Hg
 Ved 25° og 760mm 0° og 760mm

1. Brintelektrodens Opløsning:

0,1 $nHCl$	0,01 $nHCl$	0,03 $nHCl$	0,003 $nHCl$	0,0003 $nHCl$	0,01 $nHCl$	0,01 $nHCl$
	0,09 $nKCl$		0,027 $nHCl$	0,0297 $nKCl$		0,09 $nKCl$

2. Potential, maalt med halvt mættet Kaliumkloridopl.

0,4059	0,4597	0,4333	0,4881	0,5471	0,4602	0,4485
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

3. Potential, maalt med mættet Kaliumkloridopløsning.

0,4012	0,4588	0,4305	0,4881	0,5465	0,4582	0,4478
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

4. Potentiallets ekstrapolerede Værdi, π_1 :

0,3965	0,4579	0,4277	0,4878	0,5459	0,4562	0,4471
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

5. Brintionkoncentrationen [H^+]:

0,0911	0,00911	0,0283	0,00283	0,000283	0,00960	0,00911
--------	---------	--------	---------	----------	---------	---------

6. $0,0591 \cdot \lg[H^+]$:

-0,0615	-0,1206	-0,0915	0,1506	-0,2098	-0,1193	-0,1105
---------	---------	---------	--------	---------	---------	---------

7. π_0 :

0,3348	0,3373	0,3362	0,3372	0,3361	0,3369	0,3366
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

8. Brintionkoncentration, beregnet, hvis man sætter $\pi_0 = 0,3367$:

0,0973	0,00889	0,0288	0,00277	0,000289	0,00951	
--------	---------	--------	---------	----------	---------	--

molekylære) Opløsninger af Kaliumklorid og Saltsyre ved at blandes sammen ikke forandrer deres Dissociationsgrad. Dette er i Følge ARRHENIUS¹⁾ Undersøgelser rigtig. Da jeg i det følgende ofte vil komme til at benytte denne Regel, vil jeg her omtale, hvorpaa den støtter sig.

Efter ARRHENIUS' Teori om isohydriske Opløsninger vil to Opløsninger, der indeholder den for de to Opløsninger fælles (engyldige) Ion i samme Koncentration ikke forandre Dissociationsgrad ved at blandes, og Ledningsevnen vil derfor kunne beregnes efter Blandingsreglen af de oprindelige Opløsningers Ledningsevner. Naar man har med stærke Elektrolyter at gøre, kan man endvidere uden større Unøjagtighed antage, at fortyndede Opløsninger med samme Normalitet er isohydriske. Thi dels er Dissociationsgraden stor, og dels er de forskellige Elektrolyter omtrent ens dissocierede. ARRHENIUS har undersøgt Ledningsevnen af en Række Blandinger af KCl og NH_4Cl , af KNO_3 og $KClO_3$ og af KNO_3 og $NaNO_3$ og i intet Tilfælde (af ialt 23) funden større Afvigelse end 0,33 % fra den efter ovenstaaende Regel beregnede Ledningsevne. ARRHENIUS skriver, at man kan sige, at lagttagelse og Regning stemmer fuldkommen overens indenfor Forsøgsfejlene.

STIEGLITZ og DERBY²⁾ har udført en lignende Række Målinger med $1/32 nHCl$ og $1/32 nKCl$. De finder, at Ledningsevnen af Blandingerne gennemgaaende er ca. 1 %

¹⁾ ARRHENIUS: Zeitschr. f. phys. Ch. **31**, 204 (1899).

²⁾ STIEGLITZ og DERBY: Amer. Chem. Journ. **31**, 419 (1904).

lavere end den skulde være, naar man antager, at Opløsningerne er isohydriske og ikke forandrer deres Ledningsevner ved at blandes. Maaske skyldes en Del af Afvigelsen, at Kaliumkloridopløsningen har indeholdt Urenheder, der formindsker Syrens Ledningsevne. Det er bekendt, at stærkt fortyndede Syreopløsninger viser for lille molekylær Ledningsevne, hvis Vandet, hvoraf de fremstilles, ikke er særlig rent.

Da JONES og DOUGLAS¹⁾ har fundet, at Elektrolyters, specielt ogsaa Saltsyres og Kaliumklorids, Dissociationsgrad ikke forandres videre med Temperaturen, har jeg benyttet Værdien af Brintionkoncentrationen ved 25° ogsaa til Forsøget ved 0°. I 7. Række i Tabel 1 staar de Værdier, som er funden for Konstanten π_0 (Potentialet ved 1-*n* Brintionkoncentration). Med Udeladelse af den første Værdi, der ikke er saa paalidelig som de andre (bemærk Forskellen mellem Maalingerne med mættet og halvt mættet Kaliumkloridopløsning indskudt) faas Middelværdien

$$\pi_0 = 0,3367 \text{ ved } 25^\circ.$$

Ved 0° faas:

$$\pi_0 = 0,3366.$$

Disse Værdier er benyttede til Beregning af Maalingerne med Kromisaltene.

I 8. Række er opført de Værdier, som man faar for Brintionkoncentrationen, naar man beregner den af Maalingerne og sætter $\pi_0 = 0,3367$. Man kan ved at sammenligne disse Værdier med Værdierne i 5. Række, der er Brintionkoncentrationerne, som de beregnes af Opløsningens Sammensætning, faa et Blik over Metodens Nøjagtighed. Som man kan se, beløber Fejlen sig overalt til nogle faa Procent. Jeg vil erindre om, at en Fejl paa 1 Millivolt i Potentialbestemmelsen giver en Fejl paa ca. 4% i Brintionkoncentrationen.

Tabel 2.
Det blaa Kromklorids Hydrolyse ved 25°.

1. Kromkloridopløsningens molekylære Koncentration (<i>m</i>):					
0,1035	0,1013	0,0426	0,0217	0,0092	0,0079
2. Potential, maalt med halvt mættet <i>KCl</i> -Opl. indskudt:					
0,4855	0,4873	0,4989	0,5082		0,5169
3. Potential, maalt med mættet <i>KCl</i> -Opl. indskudt:					
0,4875	0,4882	0,4993	0,5081	0,5160	0,5172
4. Potentiallets ekstrapolerede Værdi (π_1):					
0,4895	0,4891	0,4997	0,5080		0,5175
5. Deraf beregnet Brintionkoncentration ($[H^+]$):					
0,00260	0,00264	0,00175	0,00125	0,00092	0,00087
6. Koncentrationen af fri Saltsyre ($s = [H^+] + [HCl]$):					
0,00296	0,00301	0,00193	0,00134	0,00097	0,00091
7. Hydrolysekonstant $\times 10^{+4}$ ($K_{25} \cdot 10^{+4}$):					
0,87	0,92	0,91	0,88	1,14	1,18

$$K_{25} = 0,98 \sim 10^{-4}.$$

¹⁾ JONES og DOUGLAS. Amer. Chem. Journ. **26**, 428 (1901).

Tabel 3.

Det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved 0°.

1. Kromikloridopløsningens molekyulære Koncentration (m):						
0,111	0,0767	0,047	0,0345	0,032	0,0173	0,0092
2. Potential maalt med halvt mættet KCl -Opl. indskudt:						
0,4824	0,4914					
3. Potential maalt med mættet KCl -Opl. indskudt:						
0,4852	0,4922	0,5011	0,5064	0,5053	0,5126	0,5203
4. Potentialets ekstrapolerede Værdi (π_1):						
0,4880	0,4930					
5. Deraf beregnet Brintionkoncentration $[H^+]$:						
0,00159	0,0029	0,00091	0,00073	0,00076	0,00056	0,00040
6. Koncentration af fri Saltsyre ($s = [H^+] - [HCl]$):						
0,00185	0,00145	0,00100	0,00080	0,00083	0,00060	0,00042
7. Hydrolysekonstant $\times 10^4$ ($K_0 \times 10^4$):						
0,21	0,28	0,22	0,19	0,22	0,22	0,20

$$\underline{K_0 = 0,22 \times 10^{-4}}$$

Til disse Tabeller er følgende at bemærke. Kromikloridopløsningens Styrke fandtes ved Titration af Kløret efter VOLHARD. De fortyndede Opløsninger fremstilledes af de stærkere ved Fortynding i selve Brintelektroden og er hver for sig analyserede. Det Præparat blaat Kromiklorid, som blev benyttet til disse Undersøgelser, havde ved en Analyse givet følgende Resultat:

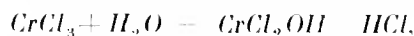
$$\begin{aligned} 0,5233 \text{ gr. gav } 0,1490 \text{ gr. } Cr_2O_3 \text{ og } 0,8425 \text{ AgCl} \\ \text{svarende til } 19,50'' \text{ } Cr \text{ og } 39,81'' \text{ } Cl \\ \text{Beregnet efter } CrCl_3 \cdot 6H_2O \text{ } 19,55 \text{ — } - \text{ } 39,90 \text{ —} \end{aligned}$$

Hvad enten man maaler saa hurtigt som muligt eller venter et Par Timer med Aflæsningen af Potentialet, faar man samme Værdi. Man maaler derfor ved disse Forsøg virkelig den Hydrolyse, der indtræder, idet Kromikloridet opløses.

For en Del af Forsøgene er Maalingen af Kædens elektromotoriske Kraft kun foretaget med mættet Kaliumkloridopløsning indskudt, og den Værdi, som derved er fundet, er umiddelbart bleven benyttet. Dette er gjort, naar man af de i Nærheden liggende Forsøg kan slutte, at mættet og halvt mættet Kaliumkloridopløsning vilde have givet saa nær de samme Værdier, at Differensen mellem de fundne Værdier mere vilde have beroet paa tilfældige Fejl end paa den Forskel, som virkelig maatte forefindes.

Den i 6. Række angivne Koncentration af fri Saltsyre -- Summen af Brintionkoncentration og Koncentrationen af udissocieret Saltsyre -- er beregnet under den Antagelse, at Saltsyrens Dissociationsgrad i Opløsningen er den samme som i en

Saltsyreopløsning med samme Klorindhold. Jvf. S. 15. I 8. Række anføres de fundne Hydrolysekonstanter. Til Grund for Beregningen af Hydrolysekonstanterne er lagt den Antagelse, at Hydrolysen finder Sted efter Ligningen:



eller rettere efter Ionligningen:



Naar man ved Formlen i Klammer betegner vedkommende Stofs molære Koncentration, har man da til Beregning af K :

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CrOH^{++}]}{[Cr^{+++}]}$$

Ved Beregningen af K har jeg imidlertid i Steden for med disse Ionkoncentrationer, som ikke kendes nøjagtigt, regnet med Summen af Ionkoncentrationen og Koncentrationen af det tilsvarende Klorid. Paa Grund af Overensstemmelsen, som stærke Elektrolyter plejer at vise i Dissociationsgrad (et Spørgsmaal, som jeg senere i Afhandlingen vil komme nærmere ind paa, specielt for Kromkloridets Vedkommende), vil dette være en god Tilnærmelse. I Tælleren er der nok to Faktorer, som derved bliver større, men til Gengæld vokser den ene, som findes i Nævneren, mere end de to i Tælleren, da Dissociationsgraden for Elektrolyter af Typen AB_3 er mindre end for Elektrolyter af Typerne AB_2 og AB . Formlen til Beregning af Hydrolysekonstanten K bliver da simpelt hen, naar m betegner Kromkloridopløsningens molære Koncentration, og s er den elektromotorisk fundne Koncentration af fri Saltsyre

$$K = \frac{s^2}{m \div s}$$

Efter denne Formel er Tabellernes K -Værdier beregnede.

2. Hydrolysens Art.

Som det ses af Tabellerne, har Værdierne for K ingen udpræget Gang, men viser sig saa konstante, som man kunde vente det i Betragtning af Metodens Fejkilder. (Man maa erindre, at en Fejl i Bestemmelsen af Brintionmængden giver Anledning til en mere end dobbelt saa stor procentisk Fejl i K .) Hvis Hydrolysen forløb efter $CrCl_3 + 2H_2O = CrCl(OH)_2 + 2HCl$, saa skulde $K = \frac{s^2}{m \div s}$ være konstant. Og efter Ligningen $CrCl_3 + 3H_2O = Cr(OH)_3 + 3HCl$ skulde $K = \frac{s^3}{m \div s}$ være konstant. Disse Storrelser varierer imidlertid resp. i Forholdene 1—3 og 1—9. Dette viser, at Hydrolysen virkelig forløber paa den antagne Maade, at der dannes en Ion, som indeholder en Hydroksylgruppe, $CrOH^{++}$. At antage, at Hydrolysen foregaar efter Ligningen $CrCl_3 + 3H_2O = Cr(OH)_3 + 3HCl$, og derpaa benytte Formlen

$$\frac{\text{Syre} \cdot \text{Base}}{\text{Salt}} = \text{Hydr. Konst.}$$

idet man regner med Ækvivalentkoncentrationer ($n = 3m$), vil føre til Formlen

$$\frac{s^2}{3m : s'}$$

Denne Fremgangsmaade, som f. Eks. LEY¹⁾ benytter til Aluminiumklorid, maa absolut forkastes. LEY gør iøvrigt ogsaa selv opmærksom paa, at denne Beregningsmaade er utilfredsstillende. Det er den hyppige, men ofte ikke heldige Brug af Ækvivalentkoncentrationer i Steden for molære Koncentrationer, der fører til denne Beregning, som ikke er i Overensstemmelse med Massevirkningsloven.

Jeg har ogsaa paa anden Maade gjort det sandsynligt, at Hydrolysen forløber efter Ligningen $CrCl_3 - H_2O = CrCl_2OH + HCl$.

WHITNEY²⁾ har tidligere paa OSTWALDS Raad benyttet følgende Fremgangsmaade til at undersøge Mængden af fri Syre i en Kromisulfatopløsning, som har været ophedet til Kogning. Han satte til Opløsningen Natron i smaa Portioner og maalte Ledningsevnen efter hver Tilsætning. Saalænge der var fri Syre til Stede, maatte Ledningsevnen formindskes ved Tilsætning af Natron, da den godt ledende Brintion saa blev erstattet med Natriumionen, der ledede langt slettere. KÜSTER og GRÜTERS³⁾ har senere udarbejdet denne Metode til en Indikator metode ved Titrationen af Syrer og Baser, der i Nøjagtighed skal overgaa Brugen af Farvestofindikatorer. Jeg har benyttet en lignende eksperimentel Metode til Løsning af det foreliggende Spørgsmaal, men har anvendt de vundne Tal paa en ganske anden Maade end WHITNEY og KÜSTER.

Til en fortyndet blaa violet Oplosning af Kromklorid satte jeg en stærk Natronopløsning i smaa Portioner og maalte Ledningsevnen for hver Tilsætning. Tabel 4 og Figur 2 angiver den fundne Afhængighed mellem den tilsatte Natronmængde og Ledningsevnen.

Tabel 4.

Det blaa Kromklorids Ledningsevne ved Natrontilsætning.

b	z	b	z
0	0,03718	1,39	0,03308
0,129	3540	1,67	3318
0,278	3405	1,95	3328
0,417	3395	2,22	3328
0,556	3363	2,50	3340
0,695	3339	2,78	3354
0,834	3320	2,92	3360
0,973	3310	3,06	3418
1,112	3300	3,20	3620
1,251	3304	3,34	3838

¹⁾ LEY. Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 222 (1899).

²⁾ WHITNEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **20**, 14 (1896).

³⁾ KÜSTER og GRÜTERS: Zeitschr. f. anor. Ch. **35**, 451 (1903).

b betegner den tilsatte Natronmængde angivet i Molekyler pr. Molekyle Kromiklorid, og z er Ledningsevnen af Opløsningen i reciproke Ohm. Forsøget udførtes ved 25° paa en blaa violet Opløsning af Kromiklorid, der var fremstillet ved Henstand af grønt Kromiklorid i fortyndet Opløsning. En saadan Opløsning er efter RECOURAS, WERNERS og mine egne Maalinger i hvert Fald meget nær ved at være identisk med en Opløsning af blaat Kromiklorid (se VI, 6). Opløsningen var 0,01096 molar, og til 46 ccm. af den sattes Portioner paa 0,2, henholdsvis 0,4 ccm. af en 0,343 normal Natronlud. Hele Forsøget udførtes i Løbet af en Time. Det er af Betydning at udføre det hurtigt. Thi ved Henstand af Kromikloridopløsninger, hvortil der er sat Natron, dannes langsomt Forbindelser med kompleks basisk Karakter. Dette viser sig ved, at Opløsningen efter Tilsætning af Saltsyre ikke længere giver en blaa violet Opløsning, men anlager en mere grønlig Farve. Samtidig stiger ogsaa

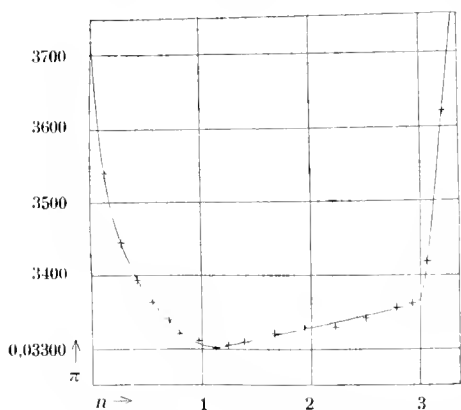


Fig. 2. Det blaa Kromiklorids Ledningsevne ved Natriumhydroksydtilsætning.

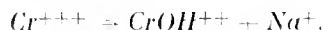
Opløsningens Ledningsevne. I Løbet af en Time indtræder dog disse Fænomener i en Opløsning, hvortil der er sat et Molekyle Natriumhydroksyd, i saa ringe Grad, at det næppe er synligt. Ledningsevnen af en 0,01 molar Opløsning af Kromiklorid i 0,01 normal Natron forøges i en Time ved 25° med $\frac{1}{250}$. De vundne Resultater er derfor ikke forvanskede af denne Forandring.

Kurven over Forsøgsresultaterne, som fremstilles i Fig. 2, bestaar øjensynlig af tre Grene; den besidder Knækpunkter efter Tilsætningen af et og efter Tilsætningen af tre Molekyler Natriumhydroksyd, hvilket viser, at paa disse Punkter begynder nye Processer at indtræde. Disse Punkter kan iøvrigt ikke alene iagttages gennem Ledningsevnebestemmelser. Ved Tilsætning af Natron ser man, at Vædsken bliver grøn, men holder sig klar, saalænge man ikke har tilsat et Molekyle Natriumhydroksyd. Men saasnart man har tilsat mere end et Molekyle Natriumhydroksyd, fremkommer der et graagrønt Bundfald, der holder sig fint fordelt i Vædsken. Det samler sig først (i Løbet af et Minut), saasnart der er tilsat mere end tre Ækvivalenter Natron.

Den første Gren af Kurven maa antages at svare til Processen:



ved hvilken Opløsningen gaar over fra at indeholde CrCl_3 til at indeholde $\text{CrCl}_2\text{OH} + \text{NaCl}$. Udtrykt i Ionsprog:



Denne Gren af Kurven viser aftagende Ledningsevne, hvilket stemmer med, at den violette Kromikloridopløsning er betydeligt hydrolyseret; thi alene Ombytningen af Ionen Cr^{+++} med Ionerne $\text{CrOH}^{++} + \text{Na}^+$ vil næppe kunne give nogen Formindskelse af Ledningsevnen, selv om Vædsken samtidig fortyndes lidt ved Natrontilsæt-

ningen. Men ved i Opløsningen at formindske de godt ledende Brintioners Mængde kommer Natrontilsætningen til at udøve en betydelig formindskende Virkning paa Ledningsevnen. Den første Natrontilsætning kommer til at udøve en betydelig større Virkning end de senere, da den formindsker Brintionmængden stærkest. Derved forklares Kurvens Krumning mod Abscisseaksen. Hvis Kromikloridet ikke var videre hydrolyseret, maatte man vente en ret, nogenlunde vandret Linie, da Mængden af det basiske Klorid $Cr(OH)Cl_2$ og Natriumklorid maatte vokse proportionalt med Natrontilsætningen og saavel disse Saltes som det blaa Kromiklorids Dissociationsgrad ikke forandres under Forsøget, eftersom Klorionkoncentrationen stadig er den samme.

En saadan ret Linie finder man i Kurvens andet Stykke mellem et og tre Molekyler Natriumhydroksyd. Man maa derfor antage, at Processen, der forløber paa dette Stykke, er

$$CrOHCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_3 + 2NaCl,$$

og at det basiske Klorid ikke er hydrolyseret i nogen videre høj Grad til $Cr(OH)_2Cl + HCl$, i 0,01 molar Opløsning. Der skulde herefter ikke dannes et basisk Klorid $Cr(OH)_2Cl$, hverken et opløseligt eller uopløseligt, men Kromihydroksydet skulde straks begynde at udfældes. Dette kunde direkte verificeres, hvis man kunde filtrere det dannede Bundfald fra og undersøge, om det virkelig er Kromihydroksyd, og om der er fældet saa meget, som ovenstaaende Ligning forlanger. Men det har desværre ikke været mig muligt at filtrere det Bundfald fra, som faas med mindre end tre Ækvivalenter Natron. Det løb gennem de tætteste Filtre.

Efter at tre Molekyler Natriumhydroksyd er tilsat, faas et skarpt Knæk i Kurven, som hidrører fra, at de nu tilsatte Hydroksylioner forbliver i Opløsningen og forøger Ledningsevnen. At dette Punkt maatte være skarpt, kunde man have sluttet af, at man udmærket godt kan titrere Saltsyren i Kromiklorid med Natriumhydroksyd, naar man bruger Fenoltalein som Indikator (RECOURA).

Altsaa ogsaa det blaa Kromiklorids Forhold ved Natrontilsætning tyder paa, at dets Hydrolyse foregaar efter Ligningen $CrCl_3 + H_2O = CrCl_2OH + HCl$.

At Ferrikloridets Hydrolyse foregaar efter et lignende Skema $FeCl_3 + H_2O = FeCl_2OH + HCl$, har GOODWIN¹⁾ gjort sandsynligt, idet han har fundet, at med stigende Fortynding nærmer Hydrolysen sig mere og mere til at have frigjort $\frac{1}{3}$ af al Saltsyren i Ferrikloridet. Men GOODWINS Metode til Hydrolysebestemmelsen maa være unøjagtig. Naar man af hans Hydrolysegrader (α i Tabel 10) beregner en Hydrolysekonstant (K), faas nemlig Værdier, der varierer meget stærkt med den molære Koncentration (m).

m	α	K
0,0250	0,11	$3,3 \cdot 10^{-4}$
0,0100	0,37	21,8
0,0050	0,53	30
0,0025	0,67	34
0,0010	0,81	43
0,0005	0,91	$16 \cdot 10^{-4}$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 21. 1 (1896).

3. Bestemmelsen af det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved Ledningsevneundersøgelse.

Den anden Metode, som jeg har benyttet til at maale Kromikloridets Hydrolyse, beror paa følgende Forhold. Som bekendt vokser Ækvivalentledningsevnen af Salte med Fortyndingen mod en Grænseværdi.

OSTWALD¹⁾ har nu fundet, at for en Række Salte gælder den Regel, at Afstanden fra denne Grænseværdi ved en bestemt Ækvivalentkoncentration kun afhænger af Valensen af Saltets Ioner. Afstanden er omtrent proportional med Produktet af Ionernes Valenser. WALDEN²⁾ og BRIDG³⁾ har senere givet denne Regel et meget betydeligt eksperimentelt Grundlag og vist, at den gælder for overmaade mange Salte. Den blaa violette Kromikloridopløsning følger imidlertid ikke denne Regel. Hvis man nu antager, at Kromikloridets Afvigelse fra denne Lov skyldes dets Hydrolyse, kan man af Afvigelsen beregne denne Hydrolyse. LEY⁴⁾ har tidligere benyttet saadanne Afvigelser til Bestemmelse af Metalsaltes Hydrolyse, dog paa en ret ufuldkommen Maade. STIEGLITZ og UPSON⁵⁾ har beregnet Hydrolysen af Fenyluretanernes Klorider efter en nøjagtigere Metode, der nærmer sig til den, som jeg har anvendt, men Forholdene var ved disse Salte simple end ved Kromiklorid, da deres Baser var engyldige.

De Bestemmelser af det blaa Kromiklorids Ledningsevne, som hidtil har foreligget⁶⁾, udmærker sig ikke ved nogen videre Nøjagtighed. Parallellforsøgene viser indbyrdes Afvigelser paa indtil 3^o o, og naar man indtegner Værdierne for forskellige Koncentrationer paa Millimeterpapir, faas ikke et jævnt Kurveforløb. Jeg har derfor paa ny bestemt det blaa Kromiklorids Ledningsevne. Hertil benyttede jeg samme Præparat, som anvendtes til de elektromotoriske Maalinger. Resultaterne af to Forsøgsrækker er angivet i Tabel 5.

Tabel 5.

Det blaa Kromiklorids molære Ledningsevne ved 25 .
(i reciproke Ohm).

m	λ_1	m	λ_1
0,0400	290,1	0,03118	295,2
0,0020	418,7	0,01559	324,6
0,0008	469,5	779	353,1
		390	384,6
		195	420,5
		97	457,7

¹⁾ OSTWALD: Zeitschr. f. phys. Ch. **1**, 105 (1887).

²⁾ WALDEN: Zeitschr. f. phys. Ch. **1**, 529 (1887).

³⁾ BRIDG: Zeitschr. f. phys. Ch. **13**, 191 (1894).

⁴⁾ LEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 232 (1899).

⁵⁾ STIEGLITZ og UPSON: Amer. Chem. Journ. **31**, 467 (1904).

⁶⁾ GUBSER: Inaug. diss. Zürich (1900).

I Tabel 6 findes angivet de Tal, jeg har benyttet ved Beregningen af Hydrolysen, og de vundne Resultater.

Tabel 6.

Beregning af det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved 25° af Ledningsevnenes Tilvækst ved Fortynding.

m	λ	λ	$\lambda - \lambda$	c	$\lambda(HCl) : \lambda(CrCl_3)$	$\alpha(x = 22)$	$K(x = 22)$	$K(x = 24,5)$
0,01559	324,6	130	454,6	x	$293 \div x$	0,073	$0,89 \cdot 10^{-1}$	
779	353,1	108	461,1	$x + 6,5$	$292 \div x$	0,095	0,77	$0,92 \cdot 10^{-1}$
390	384,6	87	471,6	$x + 17,9$	$289 \div x$	0,131	0,77	0,88
195	420,5	64	484,5	$x + 29,9$	$284 \div x$	0,178	0,75	0,83
97	457,7	48	505,7	$x + 51,1$	$282 \div x$	0,253	0,83	0,89
0,00080	469,5	43	512,5	$x + 57,9$	$281 \div x$	0,277	0,85	0,91
							0,81	0,89

m er Kromikloridopløsningens molære Koncentration, λ er den molære Ledningsevne, λ er den Afstand fra den molære Ledningsevnes Grænseværdi, som Kromikloridet burde have i Følge BREDIGS¹⁾ Tabel over Værdien af denne Størrelse. Denne BREDIGS Tabel er beregnet af alle de af ham selv og andre undersøgte Salte. Omregnet til reciproke Ohm og til molære Koncentrationer og Ledningsevner antager den Del af den, som her skal bruges, følgende Form.

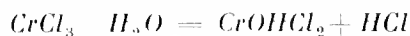
Tabel 7.

Værdien af λ for tregyldige Elektrolyter (AB_3) ved 25°.

m	0,01042	0,00521	0,002605	0,001302	0,000651	0,000326
λ	118	95,7	73,4	54,2	39,3	25,5

For andre Værdier af m er λ beregnet ved grafisk Interpolation.

Paa Grund af Hydrolysen er $\lambda \div \lambda$ voksende med Fortyndingen i Steden for at være konstant. Jeg kalder nu den Forøgelse af $\lambda \div \lambda$ for $m = 0,01559$, som skyldes Hydrolysen, for x , og faar da som Forøgelse paa Grund af Hydrolyse for de andre Koncentrationer de under c angivne Størrelser. Naar man dividerer c med den Forøgelse, som man vilde faa, hvis Hydrolysen var fuldstændig, maa man have Hydrolysegraden (α). Ved fuldstændig Hydrolyse efter Ligningen



vilde man faa den molære Ledningsevne forøget med Saltsyrens molære Ledningsevne ved samme Klorkoncentration ($3m$) og formindsket med Forskellen mellem Ledningsevnen af uhydrolyseret Kromiklorid, $\lambda'(CrCl_3) = \lambda \div c$, og Ledningsevnen af $CrOHCl_2$, hvilken Forskel med Tilnærmelse kan sættes lig en Tredjedel af det uhydrolyserede Kromiklorids Ledningsevne, altsaa $\frac{1}{3}(\lambda \div c)^2$. Under Betegnelsen

¹⁾ l. c.

²⁾ Denne Værdi er dog rimeligvis for lille. Af Angivelserne i Tabel 4 faas Ledningsevnen af en Blanding af $CrCl_2OH$ og $NaCl$ at være 311. Heraf beregnes $\lambda(CrCl_2OH) = 197$. Alt ved 25° og 0,032 n Klorkoncentration. Under saadanne Omstændigheder er $\lambda'(CrCl_3) = \lambda \div c = 314$. $\lambda(CrCl_3) : \lambda(CrCl_2OH)$ er altsaa 117, medens $\frac{1}{3}\lambda'(CrCl_3)$ kun er 105. Hvis man regnede med den større Værdi, vilde K blive større og nærme sig endnu mere til den elektromotorisk fundne Værdi.

$\lambda(HCl) : 1 : 3 \lambda(CrCl_3)$ er angivet den Forøgelse i Ledningsevnen, som vilde indtræde, hvis Hydrolysen var fuldstændig. Til Bestemmelse af Saltsyrens Ledningsevne er benyttet KOHLRAUSCH's Tal for 18° og DEGUISNES Temperaturkoefficienter¹⁾. Man kan nu beregne Hydrolysegraden (α) og Hydrolysekonstanten K

$$\alpha = \frac{c}{\lambda(HCl) : 1 : 3 \lambda(CrCl_3)} \text{ og } K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot m$$

blot Værdien af α er bekendt. Ved Tilnærmelsesregning er derpaa fundet den Værdi af α , som giver Hydrolysekonstanten samme Middelværdi, hvad enten man benytter de to stærkeste eller de to svageste Opløsninger til dens Bestemmelse. Denne Værdi er $\alpha = 22$. Under Angivelsen $K(\alpha = 22)$ findes de for dette α beregnede Hydrolysekonstanter.

$$\text{Gennemsnitlig faas } K_{25} = 0,81 \cdot 10^{-4}$$

Hvis man gennemførte samme Beregning uden at benytte den mest koncentrerede Opløsning, hvor λ er usikker, faas $\alpha = 24,5$ og gennemsnitlig $K = 0,89 \cdot 10^{-4}$.

Paa lignende Maade har jeg beregnet Krominitratets Hydrolyse ved 19,8° af en Række Ledningsevnebestemmelser af Krominitrat, som jeg af andre Grunde havde udført. I Tabel 8 er de benyttede Tal og Resultaterne anført.

Tabel 8.

Beregning af Krominitratets Hydrolyse ved 19,8° af Ledningsevners Tilvækst ved Fortyndingen.

m	λ	λ	$\lambda + \lambda$	c	$\lambda(HNO_3) : 1 : 3 \lambda(Cr(NO_3)_3)$	$\alpha(\alpha = 14)$	$K(\alpha = 14)$
0,02	265,7	123	388,7	x	$278 + \frac{x}{3}$	0,650	$0,52 \cdot 10^{-4}$
0,01	290,1	105	395,1	$x + 6,1$	$278 + \frac{x}{3}$	0,672	0,56
0,005	316,0	84	400,0	$x + 11,3$	$275 + \frac{x}{3}$	0,690	0,45
0,0025	345,2	69	414,2	$x + 25,5$	$273 + \frac{x}{3}$	0,142	0,49
0,00125	374,8	51	425,8	$x + 37,1$	$270 + \frac{x}{3}$	0,186	0,53
0,000625	406,5	39	445,5	$x + 56,8$	$268 + \frac{x}{3}$	0,260	0,57
							$0,54 \cdot 10^{-4}$

λ for 19,8° er beregnet ved Interpolation mellem BRØDIGS Tabel for 25° og en Tabel for 18°, som jeg havde opstillet ved at benytte Opgivelserne i KOHLRAUSCH og HOLBOENS Leitvermögen der Elektrolyte.

Tabel 9.

Værdien af λ for tregyldige Elektrolyter (AB_3) ved 19,8°.

m	0,01667	0,01	0,00667	0,00333	0,00167	0,000667	0,000333
λ	120	105	93	75	57	39	27

For andre Værdier af m er λ beregnet ved grafisk Interpolation.

Paa Grund af at Saltsyre og Salpetersyre begge er stærke Syrer og omtrent lige stærke, maa de blaa-violette Opløsninger af Kromklorid og Krominitrat være lige

¹⁾ KOHLRAUSCH og HOLBOEN: Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig (1898).

stærkt hydrolyserede, naturligvis forudsat, at de virkelig indeholder samme Base. Man kan altsaa antage, at det blaa Kromiklorids Hydrolysekonstant ved $19,8^\circ$ ogsaa er $0,54 \cdot 10^{-4}$, saaledes som det er fundet for Nitratet.

De to Metoder til Bestemmelse af Kromikloridets Hydrolyse har givet følgende Resultater.

Tabel 10.
Det blaa Kromiklorids Hydrolysekonstant.

	0	$19,8^\circ$	25
Ved elektromotorisk Kraft:	$0,22 \cdot 10^{-4}$		$0,98 \cdot 10^{-4}$
Ved elektrisk Ledningsevne:		$0,54 \cdot 10^{-4}$	$0,81 (0,89) \cdot 10^{-4}$

Resultaterne vundne ved de to Metoder stemmer nogenlunde overens, navnlig i Betragtning af Variationen af de Værdier, hvoraf de anførte er Middelværdier. Jeg vil endvidere bemærke, at jeg betragter de Værdier, der er vundne ad elektromotorisk Vej, som de paalideligste.

4. Bemærkning om Betydningen af den Ostwald-Waldenske Regel.

Den fundne Overensstemmelse mellem de ad forskellig Vej bestemte K -Værdier er ikke blot en Bekræftelse paa den ad elektromotorisk Vej fundne K -Værdi, men den er fuldt saa meget et nyt Bevis paa, at Afvigelser, der findes fra den OSTWALD-WALDEN'ske Regel — hvorefter alle ensbyggede Elektrolyter har molære Ledningsevner, der vokser ligemeget med Fortyndingen — ikke er reelle, men skyldes Komplikationer, der ikke berører Regelens Almengyldighed. Af andre Komplikationer foruden Hydrolyse ligger det for en, der har beskæftiget sig med Kromiklorider, nær at tænke paa, at der kan finde Overgange Sted af lignende Art som Overgangen fra blaat til grønt Kromiklorid. Hvis Ligevægtstilstanden mellem disse Stoffer indtraadte øjeblikkeligt, vilde man i stærkere Opløsninger af blaat Kromiklorid finde mindre Ledningsevne, end man nu finder. Saadanne Processer analoge med Overgangen af blaat Kromiklorid til grønt, men blot momentant forløbende, foregaar utvivlsomt i mange Salt-Opløsninger f. Eks. i Kupriklorid og Kupribromidopløsninger og hos de tilsvarende Koboltosalte. Man har i disse Opløsninger hidtil særlig lagt Vægt paa at vise, at der eksisterer komplekse Anioner som $CoCl_3^-$ eller $CoCl_4^{--1}$; men hvis saadanne Ioner eksisterer i de mest koncentrerede Opløsninger, maa rimeligvis komplekse Kationer som $CuCl^+$ og $CoCl^+$ findes i mindre stærke Opløsninger. (Se ogsaa KOHLSCHÜTTERS²⁾ og DONNANS³⁾ Afhandlinger).

Jo mere almengyldig den OSTWALD-WALDEN'ske Regel er, desto mærkværdigere bliver den. Da man som bekendt antager, at Ledningsevneforandringen er et Maal for Saltets Dissociationsgrad, udsiger den, at der er en Mængde kemiske Processer

¹⁾ DONNAN, BASSETT, FOX: Journ. Chem. Soc. **81**, 939 (1902).

²⁾ KOHLSCHÜTTER: Ber. d. deut. chem. Ges. **37**, 1153 (1904).

³⁾ DONNAN: Zeitschr. f. phys. Ch. **53**, 317 (1905).

(elektrolytiske Dissociationsprocesser), for hvilke der gælder en og samme Ligevægtslov, uafhængigt af Stoffernes øvrige specifikke Egenskaber¹⁾. Og denne Lov er tilmed, saavidt man i Ojeblikket kan dømme, ikke i Overensstemmelse med den ellers almindeligt gældende Massevirkningslov. Man har maattet opstille empiriske Formler for stærke Elektrolyters Dissociationsgrad.

Der kan ogsaa anføres andre Særegenheder ved de rene elektrolytiske Dissociationsprocesser, de, der følger den OSTWALD-WALDEN'ske Regel, og som man derfor kan slutte ikke ledsages af en kemisk Proces af sædvanlig Art. Medens alle andre kemiske Processer plejer at være forbundne med Farveændringer, er der en mærkelig Overensstemmelse mellem Farven af Ionernes Opløsninger og Farven af de uden Komplikationer dannede Ionadditionsprodukter baade i Opløsning og i fast Form²⁾. EWAN³⁾ finder saaledes, at $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$ og $CuBr_2$ i fortyndet Opløsning viser samme Absorbtion, og at denne Absorbtion kun forandres i ringe Grad ved tiltagende Fortynding, endskønt Dissociationen vokser rask. Han slutter deraf, at de uspaltede Molekyler viser en Absorbtion, der meget ligner Kupriionens. Af MAGNANINI⁴⁾, WAGNER⁵⁾ og DONNAN⁶⁾ Arbejder over Farven af Violursyre og dens Salte fremgaar, at den udissocierede Syre er ufarvet, medens de udissocierede Alkalisaltmolekyler meget nær har samme Farve som Violursyreionen, maaske helt den samme (DONNAN). Dette passer med, at Violursyre viser abnorm Dissociation (da den er en svag Syre, kan den kun være lidt dissocieret), medens dens Alkalisalte følger OSTWALD-WALDEN'S Dissociationsregel. Vi ser her et nyt Eksempel paa, at de primært dannede Ionforbindelser, hvis Dannelse beherskes af OSTWALD-WALDEN'S Regel, har samme Farve som Ionerne, medens de Stoffer, som viser abnorm Dissociation, og hvor følgelig de primære Ionadditionsprodukter har sat sig videre, har et ganske andet Udseende. Ogsaa udissocieret $KMnO_4$ og $Ba(MnO_4)_2$ har meget nær samme Farve som Ionen MnO_4^- (VAILLANT⁷⁾). Det udissocierede Zinksalt synes derimod at vise en lidt anden Farve, hvilket staaer i god Overensstemmelse med, at vi ved, at Zinksalte i stærke Opløsninger begynder at vise abnorm Dissociation. Der dannes altsaa Forbindelser, hvor Ionerne ikke blot har forbunden sig, men ved hvis Dannelse en sædvanlig kemisk Proces er medvirkende.

Jeg har her nævnt en Række udvalgte Eksempler, som let kunde forøges med flere, paa det Forhold, at Opløsningers Farve ved Fortynding holder sig langt mere uforandret, end man skulde vente efter den elektrolytiske Dissociationsteori. Det er

¹⁾ Radiums i nyeste Tid undersøgte Sonderdelingsproces, der foregaar uafhængigt af Temperaturen og Radiumets Tilstandsform og Forbindelsesform, er et andet Eksempel paa en kemisk Proces af en aparte Art. Der forklarer man det særegne ved at antage, at det drejer sig om Spaltningen af Atomere, en Slags Processer, som man hidtil ikke har givet sig af med at undersøge.

²⁾ Se MAGNANINI: Zeitschr. f. phys. Ch. **12**, 62 (1893).

³⁾ TH. EWAN: Proc. Roy. Soc. **56**, 286 (1894); **57**, 117 (1895). Ref. efter REDOLF: Die Lichtabsorbtion in Lösungen. Ahrens Vortragsammlung, 1904, S. 49.

⁴⁾ MAGNANINI: Zeitschr. f. phys. Ch. **12**, 57 (1893).

⁵⁾ WAGNER: Zeitschr. f. phys. Ch. **12**, 314 (1893).

⁶⁾ DONNAN: Zeitschr. f. phys. Ch. **19**, 465 (1896).

⁷⁾ VAILLANT: Ann. de ch. et de phys. (7) **28**, 232 (1903).

først, naar der dannes mindre hydratiserede Salte eller komplekse Ioner eller Polymerisationsprodukter i Opløsningerne, at vi faar Farveændringerne. Ogsaa Farven af de faste Salte, i hvilke man paa Grund af Vandindholdet eller af anden Grund har Anledning til at antage, at de uforandrede Ioner findes sammenbundne, er i Overensstemmelse med de fri Ioners Farve i Opløsning. Saaledes er det blaa Kromiklorids, Kromaluns og Krominitratets Farve i høj Grad lig en blaaviolet Kromoplosnings Farve. Og det grønne Kromiklorids Farve ligner Farven af dets fortyndede Opløsning o. s. fr. Der synes altsaa virkelig ingen Farveændring af Betydning forbunden med den rene elektrolytiske Dissociationsproces, saa længe den ikke er knyttet sammen med en kemisk Proces af sædvanlig Art.

Dette Forhold, at der for den elektrolytiske Dissociationsproces synes at gælde andre Love end for de øvrige kemiske Processer, kunde tyde paa, at WERNERS¹⁾ Anskuelser om Saltes Bygning indeholder noget rigtigt.

Efter WERNERS Teorier er de egentlige ionogene Radikaler knyttet til Centralatomet i anden Sfære, medens de øvrige Radikaler findes i første Sfære. Bindingsmaaden for de ionogene Radikaler og for de fastere bundne, komplekse Radikaler er altsaa ikke blot forskellig med Hensyn til Styrken af Bindingen, men ogsaa med Hensyn til Bindingsarten. Det drejer sig ikke om en Gradsforskkel, men om en Forskel, som udelukker en jævn Overgang fra den ene Art Binding til den anden Slags. Det ligger nær at forestille sig Forholdene saaledes, at det alene er elektriske Kræfter, der holder Ionerne sammen i de primært dannede Ionforbindelser, medens det ved de øvrige kemiske Forbindelser er Kræfter af anden, ubekendt Art, der holder Bestanddelene sammen.

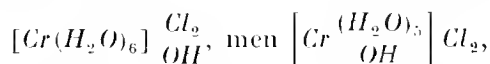
Som et Eksempel paa WERNERS Anskuelser vil jeg nævne, at han opstiller en Væsensforskkel mellem den Maade, hvorpaa Klorret er bundet i Kloropurpleonitrat og i det udassocierede Luteoklorid, medens efter de andre Hypoteser om disse Stoffers Bygning Forskellen kun beror paa den større eller mindre Styrke, hvormed Klorret er bundet, saa at der er Mulighed for at fremstille Klorforbindelser, der viser en jævn Overgang mellem disse to Bindingsformer.

WERNERS skarpe Adskillelse, navnlig naar man dertil knytter Forestillingen om, at det i det ene Tilfælde er kemisk Affinitet, i det andet Tilfælde elektriske Kræfter, der er virksomme, kan gøre det forstaaeligt, at der gælder forskellige Love for den elektrolytiske Dissociationsproces og for andre kemiske Processer.

I WERNERS Udtryksmaade vil den OSTWALD-WALDEN'ske Regel komme til at lyde som følger. Ligevægten mellem Ionerne og deres Forbindelser, i hvilke Ionerne endnu kun findes i hinandens anden Sfære, er for alle ensbyggede Elektrolyter (altsaa resp. binære, ternære, kvaternære o. s. v.) ved samme Fortynding identisk. Den fælles Formel, hvorefter Dissociationsgraden forandres med Koncentrationen, indeholder altsaa ingen Konstant, der er afhængig af Elektrolytens specielle Egenskaber. Formlen er endvidere tilsyneladende ikke i Overensstemmelse med Massevirkningsloven.

¹⁾ WERNER: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anor. Chem. Braunschweig (1905)

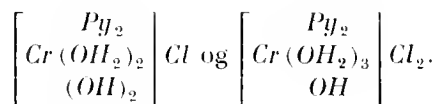
Jeg har endnu lyst til at nævne nogle Eksempler paa, at Afbigelser fra den OSTWALD-WALDEN'ske Regel for den elektrolytiske Dissociation virkelig ogsaa (idet vi ser Sagen ud fra WERNERS Anskuelse) er ledsaget af en Overgang af de ionogene Radikaler fra den ydre Sfære til den indre Sfære. Det blaa Kromklorid er, som vi lige har set, betydeligt hydrolyseret til Saltsyre og et basisk Salt. Denne Hydrolyse forårsages ved, at det basiske Salt $CrCl_2OH$ kun er en meget svag Base, d. v. s. at Fraspaltninger af Hydroksylgruppen meget langt fra følger den almindelige Regel for den elektrolytiske Dissociation. Vi skulde derfor ogsaa gerne kunne vise, at efter den WERNER'ske Teori er Formlen for det basiske Salt ikke



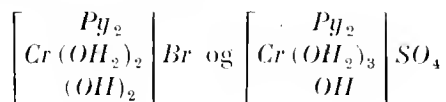
det vil sige, at det basiske Salt skal indeholde et Molekyle Vand mindre end det tilsvarende normale Salt. Man kender desværre ikke dette basiske Salt i fast Form. Men næsten alle hidtil fremstillede Baser og basiske Salte af Kromsalte og Krom- og Koboltammoniaksalte har en Sammensætning med et Molekyle Vand mindre end det tilsvarende Salt for hver basisk Hydroksylgruppe¹⁾.

Af det blaa Kromklorid fældes saaledes efter FREMY²⁾ Kromhydroksyd med Sammensætningen $Cr(OH)_3, 3H_2O$, naar man sørger for at undgaa, at Hydroksydet omdanner sig.

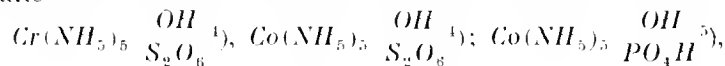
Af Tetraquodipyridinkromklorid har PFEIFFER³⁾ fremstillet de basiske Salte



Af det tilsvarende Bromid og Sulfat



og alle disse basiske Salte giver trods deres ringere Vandindhold øjeblikkelig Tetraquodipyridinsalte ved Behandling med Syrer. JØRGENSEN har fremstillet følgende tre basiske Salte



som til trods for, at de mangler et Molekyle Vand (og derfor egentlig maa være Hydroksyloppurpurosalte) dog har Roseokarakter, d. v. s. udfældes af Roseosalte med

¹⁾ PFEIFFER, der har iagttaget, at dette finder Sted i nogle Tilfælde, kalder af den Grund vedkommende Baser for Pseudobaser, men han opfatter ikke alle de svage Baser som Pseudobaser. Zeitschr. f. anor. Ch. **31**, 409—416 (1902).

²⁾ FREMY: Lieb. Ann. **110**, 226 (1859).

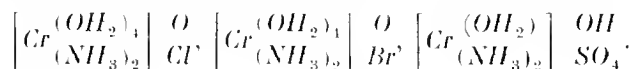
³⁾ PFEIFFER: Zeitschr. f. anor. Ch. **31**, 407 (1902).

⁴⁾ JØRGENSEN: Journ. f. pr. Ch. (2) **25**, 418 (1882).

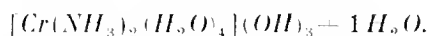
⁵⁾ JØRGENSEN: Journ. f. prakt. Ch. (2) **31**, 83 (1885).

Baser og giver Roseosalte med Syrer. Alle tre Salte indeholder ganske vist i den Form, i hvilken man først faar dem fældet, 2 Molekyler Vand mere end ovenfor angivet. Men disse Molekyler gaar let væk, og det synes ikke, at det ene af dem er stærkere bundet end det andet, hvilket man dog skulde vente, hvis der var et af Vandmolekylerne, der indgik i Konstitutionen paa samme Maade som Vandmolekylet i Roseosalte.

WERNER og KLIEN¹⁾ har fremstillet nogle basiske Tetraquodiamminsalte, som de tillægger følgende Formler:

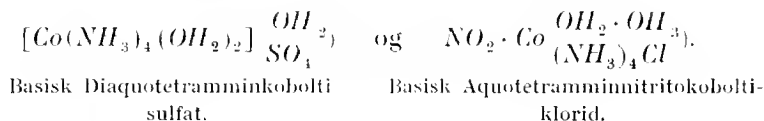


For den frie Base finder de S sammensætningen:



Disse 4 Forbindelser indeholder tilsyneladende det uforandrede Radikal $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]$. Men naar man, hvad der dog er sandsynligt, betragter det basiske Klorid og Bromid som Hydroksylforbindelser, har de begge et Molekyle Vand mindre end de normale Salte.

Jeg har endnu kun at nævne to af JØRGENSEN fremstillede basiske Salte:



Disse basiske Salte indeholder lige saa meget Vand, som de tilsvarende Salte har Konstitutionsvand. Naar jeg ser bort fra basiske Salte af Erythro- og Rhodosaltrækkerne og lignende komplekse Metalammoniaksaltrækker samt naturligvis fra basiske Salte med kompleks basisk Karakter, har jeg hermed nævnt de hidtil fremstillede basiske Kobolti- og Kromisalte.

Det forekommer mig, at den hyppige Eksistens af basiske Salte med unormal S sammensætning til Trods for de ogsaa forekommende normalt sammensatte Forbindelser dog beviser, at de basiske Salte har et mindre Indhold af Konstitutionsvand end de tilsvarende Salte. Thi kun naar man antager dette, faas en ensartet Opfattelse af de basiske Saltes Bygning, idet de ekstra Vandmolekyler, som nogle af Saltene da indeholder, kan antages bundne paa lignende Maade som de ekstra Vandmolekyler, der findes i mange Luteo- og Roseosalte.

Man kan altsaa forklare den ringe Dissociation (Styrke) af disse Baser ved at antage, at de er Hydroksylforbindelser med Hydroksyl i den indre Sfære. Op-løst i Vand gaar de i ringe Grad over til de egentlige Baser, der indeholder

¹⁾ WERNER og KLIEN: Ber. d. deut. chem. Ges. **35**, 277 (1902).

²⁾ JØRGENSEN: Zeitschr. f. anor. Ch. **16**, 184 (1898).

³⁾ JØRGENSEN: Zeitschr. f. anor. Ch. **7**, 295 (1894).

Hydroksylgrupperne og Saltrækkens Kation uforandrede i Forbindelse med hinanden. Det er den paa denne Maade omsatte Brokdel af det basiske Salt, hvis normale efter OSTWALD-WALDENS Regel foregaaende elektrolytiske Dissociation bestemmer Hydroksylyonkoncentrationen i Oplosningen, d. v. s. Basens Styrke ¹⁾.

Da disse basiske Salte reagerer ojeblikkeligt med Syrer, maa man antage, at Ligevægten mellem komplekse Hydroksyloforbindelser af Kobolt og Krom og de egentlige Baser indstiller sig ojeblikkeligt.

De basiske Kromiforbindelser med skjult basisk Karakter, som ikke omsætter sig hurtigt med Syrer, kan da ikke være komplekse Hydroksylforbindelser, men maa have en anden Bygning. De er rimeligvis komplekse Hltforbindelser, indeholder altsaa Kromatomer forbundne med et Hlatom; de er anhydrobasiske og er byggede efter Skemaet = $Cr-O-Cr$ =, ikke efter $-Cr-OH$. Derfor taler ogsaa, at de — hvad jeg senere skal komme nærmere ind paa — virkelig synes at være Polymerisationsprodukter med flere Kromatomer i Molekylet.

Herefter ligner de komplekse Hydroksylforbindelser af Krom de komplekse Kromifluorider, idet disses Dannelse ogsaa foregaar meget hurtigt ved Tilsætning af Fluorider til Kromisalte, medens de komplekse Hltforbindelser svarer til de komplekse Kromiklorider, -sulfater, -acetater o. s. v., hvis Dannelse ved almindelig Temperatur ikke foregaar ojeblikkeligt.

Jeg behøver ikke at sige, at jeg ikke selv opfatter Bemærkningerne paa de sidste Sider som fastslaaede Paastande. De er Udviklingen af en Tankegang, som det er nødvendigt at faa tænkt igennem og prøvet med Erfaringen. Og der er sikkert en sand Kærne i Bemærkningerne. Maaske kan man efterhaanden naa til en anden Forestilling om, hvad der foregaar ved den elektrolytiske Dissociationsproces, end man nu har. Det er i hvert Fald af Betydning at faa undersøgt de Forskelligheder, som der findes mellem den saakaldte elektrolytiske Dissociationsproces og almindelige kemiske Processer.

5. Sammenligning mellem det blaa Kromiklorids og Aluminium- og Ferrikloridets Hydrolyse.

Af de foreliggende Bestemmelser af Aluminium-²⁾ og Ferrikloridets³⁾ Ledningsevner har jeg beregnet disse Stoffers Hydrolyse om igen. LEY²⁾ har tidligere af de samme Tal beregnet Aluminiumkloridets Hydrolyse i $\frac{1}{1000}$ molær Oplosning til at være 4,5 % (al Saltsyren frigjort = 100). Dette svarer til 13,5 % Hydrolyse efter Ligningen $AlCl_3 + H_2O = AlCl_2OH + HCl$. Jeg finder 16,6 %. Hans Beregningsmaade er imidlertid, som han selv bemærker, i flere Punkter ikke korrekt. Og af GOODWIN³⁾ egen Beregning af Ferrikloridets Hydrolyse af Ledningsevnen er uheldig,

¹⁾ Sammenlign med den sædvanlige Forklaring af Ammoniakvands svagt basiske Karakter.

²⁾ LEY: Zeitschr. f. phys. Ch. 30, 245 (1899).

³⁾ GOODWIN: Ib. 21, 1 (1896).

har jeg allerede tidligere vist (S. 21). Beregningen af Aluminiumkloridets Hydrolyse er udført ganske som ved det blaa Kromklorid. Den findes i Tabel 11. Da ved Ferrikloridet Bestemmelsen af x efter denne Metode viste sig mindre god, har jeg foretrukket at skønne det ikke hydrolyserede Ferriklorids mere Ledningsevne ved uendelig Fortynding $\lambda'_{\infty}(FeCl_3)$ af de Værdier, som efter Tabel 6 og 11 kan beregnes for denne Storrelses Værdi hos Aluminium og Krom:

$$\lambda'_{\infty}(AlCl_3) = \lambda + J \div c = 418,$$

$$\lambda'_{\infty}(CrCl_3) = \lambda + J \div c = 433.$$

Efter LEYS Tal faas endvidere $\lambda'_{\infty}(LaCl_3) = 445$.

Herefter er antagelig (voksende Atomtal lig voksende λ) $\lambda'_{\infty}(FeCl_3) = 435$.

Tabel 11.

Hydrolysen af Aluminiumklorid ved 25°.

m	λ	$\lambda + J$	c	$\lambda(HCl) \div \frac{1}{3} \lambda'(AlCl_3)$	$\alpha (x=9)$	$K (x=9)$
0,01042	308,6	426,6	x	$302,1 \pm x/3$	0,029	$9,4 \cdot 10^{-6}$
0,00521	340,9	436,6	$x + 10$	$298,7 \pm x/3$	63	22,1
0,002605	363,9	437,3	$x + 10,7$	$295,3 \pm x/3$	66	12,2
0,001302	394,8	449,0	$x + 23$	$292,1 \pm x/3$	109	17,2
0,000651	417,7	457,0	$x + 30,4$	$288,9 \pm x/3$	135	13,7
0,000326	440,1	465,5	$x + 38,9$	$286,3 \pm x/3$	166	10,8
						$14,2 \cdot 10^{-6}$

$$\lambda'_{\infty}(AlCl_3) = 418.$$

Tabel 12.

Hydrolysen af Ferriklorid ved 25°.

m	λ	$\lambda + J$	$\lambda + J \div \lambda'_{\infty}$	$\lambda(HCl) \div \frac{1}{3} \lambda'$	α	K
0,02525	361,3	502,3	67,3	298	0,226	$(16,7) \cdot 10^{-4}$
0,01263	416,1	540,1	105,4	299	0,353	24,3
0,006315	472,9	574,9	139,9	297	0,471	26,6
0,003188	530,4	610,1	175,1	293	0,599	28,3
0,001579	579,6	638,6	203,6	290	0,701	26,0
0,000802	615,8	659,8	224,8	288	0,781	22,3
0,000606	628,9	667,9	232,9	287	0,811	21,1
0,000303	639,3	666,3	231,3	284	0,815	(10,9)
						$24,8 \cdot 10^{-4}$

Der er antaget, at $\lambda'_{\infty}(FeCl_3) = 435$. Hvis $\lambda'_{\infty}(FeCl_3) = 425$, vilde man faa $K = 29,8 \cdot 10^{-4}$.

Man ser af disse Tal, hvilken voldsom Stigning der findes i Hydrolysekonstanten i Rækken Al, Cr, Fe .

	$AlCl_3$	$CrCl_3$	$FeCl_3$
K ved 25	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$0,89 \cdot 10^{-4}$	$25 \cdot 10^{-4}$

6. Hydrolysens Forandring med Temperaturen.

Ved Hjælp af VAN'T HOFFS Formel for Forskydningen af en kemisk Ligevægt med Temperaturen kan man beregne Varmetoningen ved en Proces. Formlen lyder som bekendt¹⁾:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{R \cdot T^2},$$

hvor K er Ligevægtskonstanten, q Varmetoningen i Gramkalorier, T den absolute Temperatur og R en Konstant, som efter nyeste Bestemmelser²⁾ kan sættes til 1,97. Integreres under Antagelse af, at q er konstant, faas:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}.$$

Naar man anvender denne Formel paa de Hydrolysekonstanter, som er fundne for det blaa Kromiklorid ved 0° og ved 25°, findes som Værdi for Varmetoningen ved Processen: $CrCl_3 + H_2O = CrCl_2OH + HCl$ eller rettere: $Cr^{+++} + H_2O = CrOH^{++} + H^+$

$$q = 9600 \text{ Gramkalorier.}$$

Naar RECOURA³⁾ havde opløst det Kromihydroksyd, der svarede til de blaa-violette Salte, i to Ækvivalenter Saltsyre, og til denne Opløsning satte endnu et Ækvivalent Saltsyre, fik han en Varmetoning paa 8,2 Kal. = 8200 Gramkalorier (ved 10°). Dette er i nogenlunde Overensstemmelse med den beregnede Varmetoning, navnlig da RECOURA jo ved sit Forsøg i Virkeligheden ikke maaler Varmetoningen, som svarer til et helt Ækvivalents Omsætning, fordi det dannede blaa Klorid er lidt hydrolyseret⁴⁾.

Hvis man antager, at q ikke forandres ved højere Temperatur, men stadig kan sættes lig 9600, finder man følgende Værdier for Hydrolysekonstanten og for Hydrolysegraden i Opløsninger af blaa Kromiklorid.

Tabel 13.

Det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved forskellige Temperaturer og Koncentrationer.

Temp.	0°	25°	50°	75°	100
Hydrolysekonstant (K)	$0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,98 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$10,3 \cdot 10^{-4}$	$26,1 \cdot 10^{-4}$
Hydrolysegrad (α) i 0,1 <i>m</i> Opl.	0,015	0,031	0,057	0,096	0,150
— - i 0,01 <i>m</i> Opl.	0,046	0,094	0,168	0,283	0,398
— - i 0,001 <i>m</i> Opl.	0,138	0,267	0,437	0,623	0,771

¹⁾ VAN'T HOFF: Etudes de dynamique chimique S. 127 (1884).

²⁾ NERNST: Zeitschr. f. Elektroch. 10, 629 (1904).

³⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 62 (1887).

⁴⁾ TH. MADSEN (Zeitschr. f. phys. Ch 36, 290 (1901)) har tidligere udført en saadan Beregning. Af Forandringen i Kaliumcyanidets Hydrolyse med Temperaturen beregner han Neutralisationsvarmen 3424 Gr. Kal., medens BERTHELOT har fundet 2960 Gr. Kal.

7. Om de blaa-violette Kromikloridopløsningers grønne Farve ved Ophedning.

Naar man opheder en fortyndet Oplosning af blaat Kromiklorid til Kogning, bliver den som bekendt dyb grøn, men ved Afkøling antager den næsten ganske sin oprindelige blaa-violette Farve. SPERANSKY¹⁾ har udtalt den Anskuelse, at Overgangen af den violette Oplosning til den grønne ved Opvarming skyldes en Dannelse af det grønne Kromiklorid, som kendes i krystallinsk Form, og han har henvist til, at denne Overgang til grøn Modifikation var i Overensstemmelse med VAN'T HOFFS Regel om Sammenhængen mellem Forskydningen af en kemisk Proces med Temperaturen og Varmetøningen, idet RECOURA har vist, at Overgangen af den grønne Oplosning til den blaa var forbunden med en Varmedal'givelse. Efter det ovenanførte kunde det imidlertid synes rimeligt, at den grønne Farve skyldes den forøgede Hydrolyse, som indtræder ved Opvarming. Af Tabel 13 fremgaar, at Hydrolysen bliver ca. 5 Gange saa stor ved Ophedning til Kogning. Og at Hydrolyseproduktet $CrCl_2OH$ er grønt, fremgaar af, at den blaa-violette Oplosning af Kromiklorid bliver grøn ved Tilsætning af et Molekyle Natriumhydroksyd. For at faa denne Anskuelse om Aarsagen til den grønne Farve bekræftet har jeg af det blaa Kromiklorids Ledningsevne ved 75° tilnærmelsesvis beregnet dets Hydrolyse ved denne Temperatur, idet jeg antog, at der ingen anden Proces end denne Hydrolyse var foregaaet i Oplosningen ved Ophedningen. Hvis denne Beregning giver samme Resultat, som man maatte vente efter Overvejelserne i forrige Afsnit, har man herigennem en Bekræftelse paa Hydrolysehypotesen.

Jeg har for en 0,01074 molær Oplosning af blaat Kromiklorid fundet den molære Ledningsevne ved 75° $\lambda_{75} = 757$. Ledningsevnen af Oplosningen er ved denne Temperatur i længere Tid voksende paa Grund af nogle langsomt forløbende Processer; jeg har naturligvis her regnet med Begyndelsesværdien. Hvis der ingen Hydrolyse var indtraadt, og hvis man sætter Ledningsevnen's Temperaturkoefficient til 0,02²⁾, skulde den molære Ledningsevne ved 75° være dobbelt saa stor som den molære Ledningsevne ved 25° . Den molære Ledningsevne af en 0,01074 molær Oplosning, hvis der ingen Hydrolyse var indtraadt ($\lambda \div c$), kan efter Tabel 6 beregnes at være 315 ved 25° , og er altsaa 630 ved 75° . Ved 75° er Forøgelsen, der skal skyldes Hydrolysen, altsaa $757 \div 630 = 127$. Hvis Hydrolysen var fuldstændig, skulde Forøgelsen være $\lambda_{75}(HCl) \div \lambda'(CrCl_3) = 450$ ³⁾. Altsaa faas Hydrolysegraden (α) af en 0,01074 molær Oplosning af blaat Kromiklorid ved 75° :

$$\alpha = \frac{127}{450} = 0,282.$$

Overensstemmelsen mellem denne Værdi og den for en 0,01 molær Oplosning ved 75° ad anden Vej tidligere beregnede Værdi $\alpha = 0,283$ er tilfældigvis bleven

¹⁾ SPERANSKY: Journ. d. russ. phys. und chem. Ges. St. Petersburg, 25, 2. Del, 1 (1893).

²⁾ KOHLRAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig (1898) S. 118.

³⁾ Temperaturkoefficienten for Saltsyrens Ledningsevne ved 75° efter SCHALLER: Zeitschr. f. phys. Ch. 25, 509 (1898).

meget stor. Hvis jeg ved Beregningen havde antaget, at Temperaturkoefficienten for Kromikloridets Ledningsevne var 0,022 i Steden for 0,02, vilde Hydrolysegraden være bleven beregnet til $\alpha = 0,21$. Overensstemmelsen er saaledes, at den maa siges at bekræfte Anskuelsen om, at den grønne Farve skyldes Hydrolyse, selv om denne Bekræftelse ikke udelukker, at i ringere Grad ogsaa andre Processer spiller en Rolle ved Fremkomsten af den grønne Farve. I stærkere Oplosninger (0,1 molære og stærkere) vil sikkert ogsaa Dannelsen af grønne Kromiklorider med kompleks Klor medvirke til at give den grønne Farve.

Da efter Hydrolyseteorien Kromiklorid og Krominitrat skal forholde sig ens, medens Nitraten efter Teorien, der antager Dannelsen af Kloroklorider, ikke maa vise Farveændring ved Ophedning, eftersom Krom ikke danner komplekse Nitratonitrater, har jeg anstillet de følgende Forsøg.

Naar man samtidig opheder 0,05 molære Oplosninger af blaat Kromiklorid og Krominitrat et Øjeblik til Kogning, ser man, at Kloridoplosningen haade i Varmen og efter Afkøling er en lille Smule grønnere end Krominitratoplosningen, som imidlertid ogsaa i Varmen bliver stærkt grøn. Denne Forskel mellem Klorid og Nitrat kan ved 0,01 molære Oplosninger ikke længere ses. Jeg slutter heraf, at Kloriderne med fast bunden Klor ikke spiller nogen Rolle ved Fremkomsten af den grønne Farve, naar Oplosningen er 0,01 molær eller svagere, men at Dannelsen af saadanne Kloroklorider har begyndt at spille en — omend mindre — Rolle i en 0,05 molær Oplosning.

8. Det blaa Kromiklorids Forhold ved Tilsætning af Natriumacetat.

Naar man sætter et Molekyle Natriumacetat til en Oplosning af blaat Kromiklorid, faar man en grøn Oplosning. Denne Oplosning bliver igen blaaviolet, naar man sætter et Molekyle Saltsyre til, vel at mærke, naar man ikke venter allfor længe dermed. Dette viser, at den grønne Farve, som man faar straks ved Tilsætningen, ikke skyldes komplekse Acetater. Den grønne Farve skyldes derimod rimeligvis alene den stærke Hydrolyse, som bevirkes ved Tilsætningen af Natriumacetat, og som beløber sig til 70^oo. Oplosningens Ledningsevne passer med denne Anskuelse.

Til Beregning af Hydrolysegraden i Oplosningen haves følgende Ligninger. Da Eddikesyrens Dissociationskonstant¹⁾ ved 25° er $0,18 \cdot 10^{-4}$ har man

$$[H^+] \cdot [C_2H_3O_2^-] = 0,18 \cdot 10^{-4} \cdot [C_2H_4O_2]. \quad (1)$$

Formlerne i Klamme betegner vedkommende Stofs molære Koncentration. Endvidere er i Følge mine Bestemmelser

$$[CrOH^{++}] \cdot [H^+] = 0,98 \cdot 10^{-4} \cdot [Cr^{+++}]. \quad (2)$$

Ved Division af (1) i (2) faas

$$\frac{[CrOH^{++}] \cdot [C_2H_4O_2]}{[Cr^{+++}] \cdot [C_2H_3O_2^-]} = \frac{0,98}{0,18}. \quad (3)$$

¹⁾ OSTWALD: Zeitschr. f. phys. Ch. 3, 174 (1889).

Da Opløsningen kun indeholder en ringe Mængde Brintioner, kan man sætte

$$[CrOH^{++}] = [C_2H_4O_2] \text{ og } [Cr^{+++}] = [C_2H_3O_2^-]; \quad (4)$$

thi der maa ved Hydrolysen være dannet lige meget af de to Hydrolyseprodukter, Eddikesyre og basisk Klorid.

Ved Indsætning af (4) i (3) faar man:

$$\frac{[CrOH^{++}]}{[Cr^{+++}]} = \sqrt{\frac{0,98}{0,18}} = 2,33$$

og Hydrolysegraden (α) er følgende

$$\alpha = \frac{[CrOH^{++}]}{[CrOH^{++}] + [Cr^{+++}]} = \frac{2,33}{3,33} = 0,70.$$

Ledningsevnen af en Opløsning, som er $\frac{1}{64}$ molær med Hensyn baade til blaåt Kromklorid og til Natriumacetat har jeg ved 25° funden at være 0,00505 (i reciproke Ohm).

Hvis der ingen Hydrolyse var indtraadt, skulde Ledningsevnen være:

$$x_1 = \frac{1}{64000} (\lambda(C_2H_3O_2Na) + \lambda'(CrCl_3)).$$

Og efter fuldstændig Hydrolyse skulde Ledningsevnen være:

$$x_2 = \frac{1}{64000} (\lambda(CrCl_2OH) + \lambda(NaCl)).$$

Ved $\lambda'(CrCl_3)$ betegnes ligesom tidligere den molære Ledningsevne af Kromkloridet, hvis det ikke var hydrolyseret. λ' kan beregnes af Tallene i Tabel 5 og 6, da $\lambda' = \lambda \div c$. For $\lambda(CrCl_2OH)$ har jeg, i Overensstemmelse med tidligere Angivelser, sat $\frac{2}{3} \lambda'(CrCl_3)$. Alt eftersom man nu benytter de molære Ledningsevner, som Stofferne har i $\frac{1}{64}$ molær Opløsning — eller hvad der teoretisk er rigtigere, men dog ikke ganske korrekt — i Opløsninger, der har samme Ækvivalentkoncentration af Elektrolyter ($\frac{1}{64}$ og $\frac{3}{64}$) som de Opløsninger, for hvilke man skal beregne Ledningsevnen, faas, at Ledningsevnen af en 70% hydrolyseret Opløsning skal være henholdsvis 0,00529 eller 0,00518 i Overensstemmelse med det eksperimentelt fundne 0,00505. Den lille Afvigelse kan maaske endogsaa forklares ved, at Ionen $CrOH^{++}$ i Virkeligheden leder knap $\frac{2}{3}$ saa godt som Ionen Cr^{+++} . Dette er nemlig det sandsynligste¹⁾.

¹⁾ Efter Tabel 4 beregnes $\lambda(CrOHCl_2)$ for Klorindholdet 0,002 til 197, medens $\frac{2}{3} \lambda'(CrCl_3)$ for samme Klorindhold er 210. Se Noten S. 23.

Oversigt over Beregningen.

	1. Beregningsmaade.	2. Beregningsmaade.
	$\frac{1}{64}$ molær Opl.	$\frac{1}{64}$ norm. Opl.
$\lambda(C_2H_3O_2Na)^1$	83	78
$\lambda'(CrCl_3)$	303	293
$\lambda(NaCl)^1$	117	112
$\lambda(CrCl_2OH)$		
$= \frac{2}{3} \lambda'(CrCl_3)$	202	202
z_1	0,00605	0,00580
z_2	0,00500	0,00491
$z_1 \cdot 0,30 + z_2 \cdot 0,70$	0,00529	0,00518

I Beregningen er der ikke taget Hensyn til den ringe Mængde dissocieret Eddikesyre, der findes i Opløsningen. Efter (1) faas $[H^+] = 0,42 \cdot 10^{-4}$. Naar Eddikesyrens molære Ledningsevne ved fuldstændig Dissociation sættes til 380, giver dette Ledningsevnen z en Forøgelse paa

$$0,42 \cdot 10^{-7} \cdot 380 = 0,00016.$$

Dette vil bevirke, at Overensstemmelsen bliver knap saa god som ovenfor angivet (0,00534 og 0,00505).

¹⁾ Efter KOHLBAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte.



V. Hydrolysen af det grønne Diklorokromiklorid.

Medens Bestemmelserne af det blaa-violette Klorids Hydrolysegrad ikke har voldt særlig store Vanskeligheder, har det vist sig meget besværligt at bestemme Hydrolysegraden i det grønne Kromiklorids Opløsninger. Det grønne Kromiklorid er ubestandigt i vandige Opløsninger og omsætter sig i Løbet af kort Tid meget kendeligt til mere hydrolyserede Forbindelser. Man maa derfor finde Hydrolysegraden ved en Ekstrapolation fra de Hydrolysegrader, som man finder saa hurtigt som muligt efter, at Kloridet er opløst. Det gælder følgelig om at bruge Metoder, der tillader hurtige Bestemmelser. De almindeligst brugte Metoder, som beror paa Anvendelsen af Brintionernes katalytiske Virkninger, f. Eks. til Inversion af Rørsukker eller til Spaltning af Eddikeæter, kan derfor ikke bruges. Det samme gælder den af BREDIG¹⁾ i nyeste Tid uddannede Metode, der beror paa Brintionernes sønderdelende Virkning paa Diazoeddikeæter. Denne følsomme Metode vilde ellers netop egne sig for de smaa Syrekonzentrationer, hvorom der er Tale i Opløsninger af grønt Kromiklorid. Jeg har ligesom ved det blaa Klorid forsøgt at bruge Metoden, der bestaar i Maaling af en Brintelektrodes elektromotoriske Kraft, men Resultatet her har langt fra været saa tilfredsstillende som ved det blaa Klorid, uagtet det egentlig var for at maale Hydrolysen i de foranderlige grønne Kromikloridopløsninger, at jeg i det hele taget fortes til at prøve denne Metode.

1. Bestemmelse af det grønne Kromiklorids Hydrolyse ad elektromotorisk Vej.

Min Forsøgsordning var følgende. Jeg anbragte først destilleret Vand i Brintelektrodekarret og mættede derpaa dette Vand og Platinelektroden med Brint. Derpaa tilsatte jeg det grønne Klorid i fast Form, idet jeg ved en kraftig Brintstrøm gennem Apparatet sørgede for, at saa lidt Luft som muligt samtidig trængte ind i Elektrodekarret. Da Brintstrømmen gav en kraftig Roring, var Opløsningen næsten øjeblikkelig homogen. Derpaa fyldtes den Hævert, hvorigennem Elektroden sættes i Forbindelse med Kalomelelektroden, med Opløsningen og skylledes ud, hvorpaa Elektroden var i Orden til Maalingerne. Opløsningens Styrke bestemtes bagefter ved Titring efter VOLHARD, idet Kløret først frigjordes af den komplekse Forbindelse med Kromet ved, at Opløsningen overmættedes svagt med Ammoniak og derpaa

¹⁾ BREDIG og FRAENKEL: Zeitschr. f. Elektroch. **II**, 525 (1905).

gjordes sur med Salpetersyre. Efter hvad RECOURA¹⁾ har vist, bliver herved grønt Kromiklorid omdannet til blaaviolett. Kontrollforsøg viste mig, at man paa denne Maade kan tirere sig til alt Klor. Jeg vil saaledes anføre, at i et grønt Kromiklorid fandtes efter denne Metode 39,70^o Klor, hvorimod der efter Fældning af Kromet med Ammoniak ved Titration af Klor i Filtratet fandtes 39,79^o Klor.

For at undersøge, hvor hurtigt Brintelektroderne ved denne Forsøgsordning indstillede sig paa deres Potential, udførte jeg først nogle Forsøg, hvor jeg tilsatte 1 normal Saltsyre i Steden for Kromiklorid. Jeg fandt, at man allerede 1¹/₂ Minut efter Tilsætningen af Saltsyre havde en Værdi af Potentiallet, som derefter ikke forandrede en Millivolt. Naar man, efter at Potentiallet var bleven konstant, løftede Platinelektroden op af Karret, saa at den kom i Berøring med Luftens Ilt i nogle Sekunder, og derpaa satte den ned igen, havde man allerede efter et halvt Minuts Forløb atter det samme Potential. Da Iltens skadelige Virkning paa Potentiallet saaledes kun er kortvarig, undlod jeg at bruge Metoder for Kromikloridets Tilsætning, ved hvilke man kunde være sikker paa, at Ilt ikke samtidig indfortes. Nogle enkelte Forsøg, ved hvilke jeg anvendte saadanne Forsigtighedsregler, gav lignende Resultater som de øvrige Forsøg. Tabel 14 indeholder mine Forsøgsresultater. Jeg har angivet de Potentialer, som er fundne henholdsvis 2, 4, 8, 16 og 64 Minutter samt 1 og 4 Dage efter, at Kromikloridet er bleven tilsat.

Tabel 14.

Den elektromotoriske Kraft ved 25° af Kæder:

H_2 Opl. af grønt Kromiklorid mættet KCl -Opl. 0,1 n KCl , $HgCl$ Hg .

Mol. Konc. (m)	2 ^m	4 ^m	8 ^m	16 ^m	64 ^m	1440 ^m	5760 ^m
0,0298	0,525	0,518	0,514	0,513	0,510	0,499	
0,0441	0,514	0,510	0,513	0,510			
0,0471	0,527	0,522	0,512				
0,0555	0,521	0,509	0,498				
0,0727	0,512	0,512	0,504	0,490	0,487	0,472	0,472
0,0762	0,533	0,525	0,512	0,501			
0,0919	0,514	0,509	0,500	0,498			
0,206	0,513	0,505	0,500	0,492	0,481	0,470	0,452

Uregelmæssighederne i de fundne Tal viser, at Bestemmelserne maa være behæftede med betydelige Fejl. Man bemærke blot, hvor uregelmæssigt Potentialerne aftager med stigende Koncentration.

Ved en Ekstrapolation, som dog meget beror paa et Skøn, har jeg af de fundne Værdier af Potentiallet beregnet Potentiallets Værdi i en endnu uomdannet Opløsning af grønt Kromiklorid, det er Potentiallets Værdi til Tiden 0^m. For at faa disse Værdier, svarende til 0^m, har jeg til Værdierne ved 2^m lagt det dobbelte af Forandringen i Tiden fra 2^m til 4^m; og i Steden for ved hver enkelt Opløsning at

¹⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 25 (1887).

bruge dens Forandring i Tiden fra 2^m til 4^m, har jeg benyttet de gennemsnitlige Forandringer, som faas, naar man forener henholdsvis de fire stærke og de fire svage Opløsninger til en Gruppe. I Tabel 15 er disse Værdier for Potentialet i Opløsningøjeblikket anført i anden Kolonne (π_0). I tredje Kolonne (π') er Potentialerne π_0 korrigeret for Diffusionspotentialen, som optræder mellem en mættet Kaliumkloridopløsning og Kromikloridopløsningen. Diffusionspotentialen er beregnet ved Hjælp af den Formel, som jeg tidligere har opstillet¹⁾. Det viser sig kun at være af Betydning ved de to stærkeste Opløsninger. Den 4. Række Tal indeholder de Brintionkoncentrationer, som beregnes af Potentialen π' . Og endelig anføres de af Brintionkoncentrationerne beregnede Hydrolysekonstanter

$$K = \frac{[H^+]^2}{m \div [H^+]}$$

Jeg har ikke anset det for Umagen værd at udregne Koncentrationen af fri Saltsyre og benytte den i Formlen for K i Steden for $[H^+]$. Dertil er Forsøgstallene ikke nøjagtige nok.

Tabel 15.

Hydrolysekonstanten for grønt Kromiklorid ved 25°, beregnet af elektromotoriske Målinger.

m	π_0	π'	$[H^+]$	K
0,0298	0,539	0,539	0,00038	$4,9 \cdot 10^{-6}$
0,0441	0,528	0,528	57	7,5
0,0471	0,541	0,541	34	2,5
0,0555	0,535	0,535	47	4,0
0,0727	0,524	0,524	68	6,4
0,0762	0,543	0,543	32	1,34
0,0919	0,524	0,523	71	5,5
0,206	0,523	0,521	76	2,8
				$4,3 \cdot 10^{-6}$

K -Værdierne indbyrdes Overensstemmelse lader, som man ser, meget tilbage at ønske. Efter den højeste Værdi $7,5 \cdot 10^{-6}$ skulde der være knap 2^{1/2} Gang saa meget fri Syre i en Opløsning af grønt Kromiklorid som efter den laveste, $1,34 \cdot 10^{-6}$. Men der er ingen udpræget Gang i Værdierne. Hvad Grunden er til, at Forsøgene ikke har givet mere konstante Resultater, har jeg ikke kunnet udfinde. Platinsort synes ikke at have nogen Indflydelse paa det grønne Kromiklorids Omdannelse. Jeg har ved mine Ledningsevnebestemmelser aldrig mærket noget hertil, maaglet Elektroderne var platinerede. Herfra kan Uregelmæssighederne derfor vel ikke hidrøre. Jeg har tænkt, at de maaske kunde skyldes Urenheder i Kloridet, f. Eks. en

¹⁾ BÆRRUM: Zeitschr. f. phys. Ch. 53, 427 (1905). Ved Beregningen af Ionen $CrCl_2^{+}$'s Vandringshastighed er benyttet, at det grønne Kromiklorids molekylære Ledningsevne ved 25° i 0,01 molar Opløsning er 98. Se Tabel 18 og 19.

ringe Mængde organisk Stof (fra Vadskningen med Acetone) eller lidt Kromsyre¹⁾ (fra Fremstillingen af Kromsyre). Naar disse Stoffer paa Platinet blev reducerede af Brinten, kunde de virke forstyrrende. Imidlertid forekommer det mig ikke rimeligt, at de smaa Mængder, som her kan være Tale om, skulde virke saa kraftigt.

Et Par Forsøg ved 0° gav ogsaa uoverensstemmende Resultater. Mit Haab om, at Kromkloridets langsommere Omdannelse ved denne Temperatur skulde bedre Forholdene, blev ikke bekræftet.

2. Det grønne Kromklorids Hydrolyse beregnet ved Ledningsevnebestemmelser.

Den Metode, som jeg har anvendt til Bestemmelse af det blaa Kromklorids Hydrolyse ved Hjælp af Ledningsevnebestemmelser, egner sig ikke for det grønne Klorid, da Bestemmelserne af Ledningsevnen, især af de fortyndede Opløsninger, er for unojagtige, og endvidere Hydrolysen af grønt Klorid er langt svagere end af det blaa. Jeg har derimod bestemt Hydrolysegraden af den Aftagen i molære Ledningsevne, som grønt Kromklorid viser ved Tilsætning af smaa Salt-syremængder. Denne Metode kan opfattes som en Modifikation af en Metode, som WALKER²⁾ først har anvendt og som siden BRÉDIG³⁾, WINKELBLECH⁴⁾, LEY⁵⁾ og STIEGLITZ og DERBY⁶⁾, har udviklet. I Følge disse Forskere har man

$$\lambda_m = (1 \div a) \lambda'_m + a \cdot \lambda(HCl),$$

hvor λ_m er Saltets fundne molære Ledningsevne, λ' det ikke hydrolyserede Salts molære Ledningsevne og $\lambda(HCl)$ Saltsyrens molære Ledningsevne, alle ved samme Koncentration (m)⁷⁾. a er Hydrolysegraden. Man har da

$$a = \frac{\lambda_m \div \lambda'_m}{\lambda_m \div \lambda(HCl) - \lambda'_m}.$$

For at benytte denne Formel maa man have en Metode til Bestemmelse af λ'_m . Man har sat λ'_m lig Ledningsevnen af ikke hydrolyserede Salte, der er analogt byggede og indeholder lige mange Atomer (f. Eks. WINKELBLECH⁴⁾, STIEGLITZ og UPSON⁸⁾). BRÉDIG finder λ'_m ved at trænge Saltets Hydrolyse tilbage ved Tilsætning af det ikke dissocierede, altsaa ikke ledende, Hydrolyseprodukt og saa maale Ledningsevnen. Jeg har i mit Tilfælde kun kunnet trænge Hydrolysen tilbage ved at tilsætte det dissocierede, altsaa ledende, Hydrolyseprodukt, nemlig Saltsyre⁹⁾. Da nu Beregningen af Saltets

¹⁾ Kloridet gav ikke Kromsyrereaktion med Brintoverille.

²⁾ WALKER: Zeitschr. f. phys. Ch. **4**, 319 (1889).

³⁾ BRÉDIG: Zeitschr. f. phys. Ch. **13**, 213, 320 (1894).

⁴⁾ WINKELBLECH: Zeitschr. f. phys. Ch. **36**, 556 (1901).

⁵⁾ LEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 233 (1899).

⁶⁾ STIEGLITZ og DERBY: Amer. Chem. Journ. **31**, 449 (1904).

⁷⁾ BRÉDIG benytter dog for $\lambda(HCl)$ stadig en og samme Værdi. LEY benytter Værdien for uendelig Fortynding.

⁸⁾ STIEGLITZ og UPSON: Amer. Chem. Journ. **31**, 466 (1904).

⁹⁾ LEY har antydnet denne Methode, men ikke benyttet den. Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 237 (1899).

Ledningsevne af Oplosningens hele Ledningsevne, der dels skyldes Saltet og dels den tilsatte Saltsyre, bliver unøjagtigere, jo mere Saltsyre der er til Stede, har jeg ikke kunnet sætte saa meget Saltsyre til, at Hydrolysen af Saltet blev formindsket saa meget, at jeg kunde se bort fra den. Jeg har maattet tage Hensyn til den i Beregningen.

Gangen i Beregningen er følgende. Kromikloridets molære Ledningsevne, naar det er blandet med Saltsyre, beregnes af Blandingsens Ledningsevne, idet jeg som sædvanlig antager, at Oplosninger af Saltsyre og af Kromiklorid med samme Koncentration af ionogent Klor ikke forandrer Dissociationsgrad eller Ledningsevne ved at blandes sammen. Det nærmere ved Beregningen og de eksperimentelle Bestemmelser anføres i næste Afsnit af Afhandlingen, hvorfra jeg til Brug her kun tager de beregnede Værdier af Saltets molære Ledningsevne. Lad m være Kromikloridets molære Koncentration i Blandingen, s den tilsatte Syres molekulære Koncentration, α Saltets Hydrolysegrad uden Syretilsætning (ved Koncentrationen $m + s$) og β Saltets Hydrolysegrad i Blandingen. Lad endvidere λ og λ_s betegne Kromikloridets molekulære Ledningsevne henholdsvis uden og med Syre, λ' denne Størrelse for det ikke hydrolyserede Salt og $\lambda(HCl)$ samme Størrelse for Saltsyre, alle i Oplosninger, hvis Koncentration af ionogent Klor er den samme som Blandingsens ($m + s$).

Man maa da have

$$\alpha = \frac{\lambda \div \lambda'}{\lambda(HCl) \div \lambda'}, \quad \beta = \frac{\lambda_s \div \lambda'}{\lambda(HCl) \div \lambda'}$$

Ved Subtraktion faas

$$\alpha \div \beta = \frac{\lambda \div \lambda_s}{\lambda(HCl) \div \lambda'}$$

Man kan her sætte λ_s i Steden for λ' , da de to Størrelsers Forskel intet har at sige ved Siden af $\lambda(HCl)$. Man faar da

$$\alpha \div \beta = \frac{\lambda \div \lambda_s}{\lambda(HCl) \div \lambda_s} = \alpha; \quad (1)$$

α er en Størrelse, der kan bestemmes eksperimentelt. Endvidere har man i Følge Massevirkningsloven

$$\frac{(m + s)\alpha^2}{1 \div \alpha} = K; \quad \frac{(m\beta + s)\beta^2}{1 \div \beta} = K,$$

hvor K er Hydrolysekonstanten.

Paa Grund af at α og β er smaa Størrelser ($< 0,02$) kan man stryge $1 \div \alpha$ og $1 \div \beta$ og faar

$$(m + s)\alpha^2 = K; \quad (m\beta + s)\beta^2 = K. \quad (2)$$

Af (1) og (2) faas ved Elimination af K og β :

$$\alpha^2 \cdot s \div \alpha \cdot (s \div 2am) + \alpha(s \div am) = 0.$$

Naar denne Ligning løses med Hensyn til a , faas:

$$a = \frac{2a(s \div ma)}{s \div 2am + \sqrt{(s \div 2am)^2 \div 4as(s \div am)}}$$

Da $(s \div 2am)^2$ i alle Forsøgene er over 10 Gange saa stor som $4as(s \div am)$, kan man sætte

$$a = a \cdot \frac{s \div ma}{s \div 2ma \div as} \cdot \frac{s \div am}{s \div 2am}$$

Og naar a først er fundet, faas K af (2).

Tabel 16 indeholder de til Beregningen af K -Værdierne benyttede Data og de fundne K -Værdier.

Tabel 16.
Hydrolysen af grønt Kromiklorid ved 25°.

m	s	λ	λ_s	$\lambda(HCl)$	a	K
0,0101	0,0020	96,8	91,9	406	0,0156	$3,7 \cdot 10^{-6}$
0,0108	0,0010	96,9	93,3	406	0,0115	2,2
0,0100	0,000415	97,7	93,8	408	0,0124	5,4
0,00355	0,0010	102,0	96,3	418	0,0177	1,7
						$3,25 \cdot 10^{-6}$

Jeg vil bemærke, at Værdierne af λ er beregnede ved Interpolation af Værdier ved andre Koncentrationer¹⁾. Ved Interpolationen har jeg antaget, at Tilvæksterne af Logaritmen til Koncentrationen er proportional med Tilvæksten af den molære Ledningsevne. Denne Beregningsmaade, som det næsten altid er berettiget at anvende ved Beregningen af molære Ledningsevner, giver smaa Regninger. Den er ofte lettere og nojagtigere end grafisk Interpolation.

Variationen i de fundne Værdier af K viser, at ogsaa denne Metode kun giver Storrelsesordenen af Hydrolysekonstanten. Hvis det blot var muligt at bestemme det grønne Klorids Ledningsevne nojagtigt, vilde Metoden ikke være daarlig. Men desværre er Værdien af det uforandrede grønne Kromiklorids Ledningsevne, Ledningsevnen i Oplosningsøjeblikket, meget vanskelig at faa nojagtig bestemt. Den vindes ved Ekstrapolation af Ledningsevnen i de følgende Minutter, og en ringe Fejl paa faa Sekunder i Bestemmelsen af Oplosningsøjeblikket kan (i de vandige Oplosninger) forandre Værdien af den molære Ledningsevne med en Enhed. Dertil kommer Unojagtigheden ved Beregningen af Kromikloridets molære Ledningsevne i saltsur Oplosning af Blandingens Ledningsevne. Da Unojagtigheden i denne Beregning bliver større, jo mere Saltsyre der findes i Blandingen, er kun de Blan-

¹⁾ De eksperimentelle Bestemmelser findes først anførte i næste Afsnit.

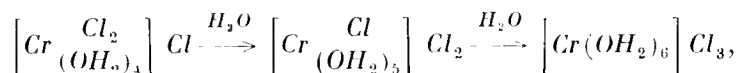
dinge, hvor der findes indtil 0,002 Grammolekyler Saltsyre i Literen, benyttede til Beregning af K .

De Værdier, $4,7 \cdot 10^{-6}$ og $3,25 \cdot 10^{-6}$, som er funden for det grønne Klorids Hydrolysekonstant ved 25° efter de to forskellige Metoder, afviger ikke mere fra hinanden, end man maatte vente efter Metodernes Unøjagtighed. Værdierne viser trods deres Unøjagtighed, at det grønne Klorid er langt mindre hydrolyseret end det blaa Klorid. Det indeholder ved samme molære Koncentration kun mellem $1/7$ og $1/5$ saa meget fri Syre, som det blaa.

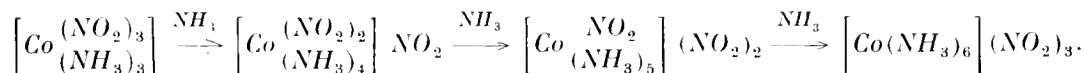
VI. Det grønne Kromiklorids Overgang til blaåt Kromiklorid i fortyndede Opløsninger.

1. Indledning.

Det har længe været kendt, at Opløsninger af grønt Kromiklorid blev blaa-violette, „rode“, ved Henstand (MOBERG¹⁾); og RECOURA²⁾ har vist, at der i Løbet af nogle Uger ved almindelig Temperatur dannes en Opløsning, som meget nær er den samme som en Opløsning af blaåt Kromiklorid, vel at mærke, naar Opløsningen er fortyndet. En af de første Opgaver, som jeg stillede mig, var at undersøge Forløbet af denne Proces og derigennem søge fastslaaet Karakteren af de Opløsninger, der dannes i Løbet af den. Der kunde være Grund til at antage, at Processen ikke forløb i et Sæt, men at der først dannedes et Mellemprodukt, som derpaa omsatte sig til det blaa Klorid. Der er jo nemlig to komplekse Kloratomer i det grønne Kromiklorid, som ved Processen bliver til Ioner, og det er rimeligst at antage, at først det ene Kloratom ioniseres, og at det derved dannede Klorid med kun et kompleks Kloratom derpaa fraspalter det sidste Kloratom i Form af Ion. PFEIFFER³⁾ har udtalt denne Anskuelse. Han har opstillet (dog uden nogensomhelst eksperimentel Bekræftelse) følgende Skema for Processen:



og har peget paa den Analogi, der findes mellem denne Reaktionsgang og den af JØRGENSEN paaviste Reaktionsfølge:



Man vidste, at Processen paavirkedes af Saltsyre, der bevirkede, at Processen ikke forløb til Ende, men at Slutningstilstanden blev en Mellemting mellem en Opløsning af grønt og blaåt Klorid (GODEFROY⁴⁾ og RECOURA²⁾). Ligeledes forelaa der

¹⁾ MOBERG: Journ. f. pr. Ch. **29**, 175 (1843).

²⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) **10**, 19 (1887).

³⁾ PFEIFFER: Ber. d. deut. chem. Ges. **34**, 2559 (1901).

⁴⁾ GODEFROY: Compt. rend. **100**, 105 (1885).

forskellige Udtalelser om, at Tilsætning af Saltsyre (WEINLAND og KOCH¹⁾) og Salpetersyre (PFEIFFER²⁾) fik Overgangen til at foregaa langsommere end i rent Vand. Saadanne Processer, som forsinkes ved Tilsætning af fremmede Stoffer — som katalyseres negativt — er kun lidet undersøgte. Der var altsaa her et Punkt, som forøgede Interessen ved denne Proces.

Jeg maatte først vælge en Metode til at følge Processen. Efter WERNER og GUBSERS Arbejde at domme forekom det mig at være altfor unøjagtigt at bestemme, hvor meget Klor der blev fældet af Sølvnitrat i Kulden. Jeg prøvede derfor slet ikke denne Metode. Jeg vil imidlertid bemærke, at WEINLAND og KOCHS Arbejde over Klorets Fædelighed i Kromiklorid og mine egne senere Erfaringer har bragt mig til at tro, at denne Metode dog vilde kunde give nogenlunde gode Resultater. En kolorimetrisk Metode vilde aldrig kunne blive saa nøjagtig, som jeg ønskede det. Den vilde altid beholde et kvalitativt Præg. Derimod prøvede jeg at følge Forøgelsen i Klorionernes Antal ved Hjælp af en Kalomelelektrode.

En Kviksølvkalomelelektrodes Potential forandres som bekendt kun, naar Op-løsningens Klorionindhold bliver større eller mindre. Jeg undersøgte et Element af S sammensætningen: $Hg | HgCl_{0,01-n} KCl-Opl. | 1-n KCl-Opl. | 0,01-m$ grønt $CrCl_3 HgCl | Hg$ ved Værelsets noget vekslende Temperatur (12° — 14°) og fandt følgende Spændinger.

Tabet 17.

Potential af Elementet $Hg | HgCl_{0,01-n} KCl-Opl. | 1-n KCl-Opl. | 0,01-m$ grønt $CrCl_3 HgCl | Hg$ ved ca. 13° .

t (i Minutter):	0	3	8	16	36	120	270	2 Dage
π (i Millivolt):	2	3,5	5	8	12,5	15,5	17	25,5

t betegner Tiden regnet fra den første Aflæsning, som fandt Sted et Par Minutter efter, at Op-løsningen var fremstillet. Tallene for π , Spændingen i Millivolt, viser, at Elementet, i det Øjeblik Kromikloridopløsningen fremstilledes, meget nær maatte have Spændingen 0, d. v. s. en Op-løsning af grønt Kromiklorid indeholder i første Øjeblik lige saa mange Klorioner som en Kaliumkloridopløsning af samme molære Koncentration. I Lobet af to Dage steg Potentialet til 25,5 Millivolt, hvilket efter Formlen $\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$ svarer til, at Klorionkoncentrationen er bleven 2,8 Gange større. Dette stemmer ganske med, at WERNER ad andre Veje har vist, at i det blaa Kromiklorid er alle tre Kloratomer ioniserede. Det fremgaa af Maalingerne, at man kan bruge denne Metode til at følge Processen. Men denne Maalemetode bliver dog vanskelig saa let at udføre og saa nøjagtig i sine Angivelser som den Metode, jeg bestemte mig til at anvende, nemlig Maaling af Forandringen i Op-løsningens Ledningsevne, idet jeg satte den kemiske Proces proportional med Ledningsevns Forandring. Baade SPERANSKY og WEBNER og GUBSER har paavist, at

¹⁾ WEINLAND og KOCH: Zeitschr. f. anor. Ch. 39, 296 (1904).

²⁾ PFEIFFER: l. c.

Ledningsevnen af grønne Kromikloridopløsninger forøges med Tiden. Men de har ikke givet sig af med at undersøge den Hastighed, hvormed Processen forløber.

2. Bestemmelsen af Ledningsevnen.

Jeg har lagt Vægt paa at faa nøjagtige Ledningsevnebestemmelser og vil derfor lidt nærmere omtale Størrelsen af nogle af de Fejlkilder, som findes paa mine Bestemmelser, endskønt jeg, da man har en saa udmærket Vejledning i KOHLRAUSCH og HOLBORNS Leitvermögen der Elektrolyte, i de fleste Henseender kan henvise til den.

Modstandsmaalingerne udførtes efter KOHLRAUSCHS Metode med Vekselstrøm fra en lille Induktionsrulle, og Strømmen iagttoges med en Telefon. Maaletraaden, som benyttedes, var viklet op paa en Marmortromle (fra HARTMANN og BRAUN). Dens betydelige Længde (3 m) tillod en Afslæsning nøjagtig paa $\frac{1}{10000}$ Del af dens Længde. Dette svarer paa Traadens Midte til en Fejl paa $\frac{1}{2500}$ Del i Modstandsbestemmelsen. Alle Afslæsningerne blev korrigerede for Kaliberfejlene, der iøvrigt kun var smaa.

Modstandskarret, hvori den Vædske anbragtes, hvis Ledningsevne skulde maales, var flaskeformet. Det var lavet af Thüringer Resistensglas; og dette Glas var saa lidet opløseligt, at baade 0,01-n Saltsyre og 0,01-n Kaliumkloridopløsning ved at opbevares i det i en Uge ved 25° ikke forandrede deres Ledningsevner. Da mine Kromikloridforsøg ofte strakte sig over lang Tid, var det nødvendigt at have fastslaaet dette. Ogsaa Vand, hvis Ledningsevne var $1 \cdot 10^{-6}$, kunde henstaa en Uge i Karret, uden at Ledningsevnen steg højere end til $1,1 \cdot 10^{-6}$. Disse Forsøg viste samtidig, at Gummiproppen, hvormed Karret var lukket og hvori Termometret sad, ikke forandrede Ledningsevnen. Termometrets Stilling er ikke altid helt ens, naar det ikke er indsebet, men sidder fast i en Gummiprop; men jeg har konstateret, at selv ret betydelige Forandringer i dets Stilling ikke forandrede Karrets Kapacitet. Termometerbeholderen var ogsaa et Par Cm. ovenover Elektroderne.

Elektroderne var indsmeltede i Glasset, og Strømtilledningerne til dem gik gennem Glasrør, som indeholdt Kviksolv paa Bunden, ned gennem Termostatvædsken. Da Modstanden i Tilledningerne kun var ca. $\frac{1}{1500}$ Del af Modstanden, som en 0,02 normal Kaliumkloridopløsning besad i Karret, har jeg undladt at tage Hensyn til den ved Forsøgenes Beregning (og naturligvis saa ogsaa ved Kapacitetens Beregning). Elektroderne var platinerede efter LUMMER og KURLBAUM, men kun svagt (Strømmen fra en Akkumulator sendtes gennem Karret i ca. 12 Minutter, og dens Retning blev skiftet om hvert andet Minut). Lydminimumet i Telefonen vilde være bleven lidt skarpere, hvis Elektroderne havde været stærkere platinerede. Men det gjaldt for mig om at gøre den Fejl, der hidrorer fra Okklusionen til Platinsort¹⁾, saa lille som muligt; og jo svagere Platineringen er, desto mindre bliver denne Fejl. Modstandskarrets Vædskeindhold gjordes ogsaa større end ellers nødvendigt for at forminske denne Fejl. At Okklusionen ved de følgende Forsøg med Kromiklorid kun spillede en ringe Rolle, kan ses af følgende. I det vel udvædskede, tørrede og med ren Luft fyldte Kar fyldtes en 0,01 molar gammel Kromikloridopløsning, hvis

¹⁾ KOHLRAUSCH: Wied. Ann. 26, 220 (1885) og KELLNER: Inaug. Diss. Frankfurt a. M. (1895).

Ledningsevne efter 10 Minutter fandtes at være 0,002755. Derpaa heldtes denne Portion ud, og en ny Portion fyldtes paa, som gav Ledningsevnen 0,002759, hvilket en tredje Portion ogsaa gav. Efter Henstand til den næste Dag var Ledningsevnen af den tredje Portion næsten uforandret (0,002758). Af den første Portion maa der være absorberet en lille Smule i Elektroderne, eftersom denne Portions Ledningsevne blev fundet ca. 0,15 % mindre end de følgende Portioners.

Modstandskarret stod under Maalingerne i en Termostat, hvis Temperatur kun varierede nogle Hundrededele Grader; og de benyttede Termometre var sammenlignede med et Normaltermometer, der var undersøgt paa den tyske Rigsanstalt. Modstandskarrenes Kapaciteter blev bestemt ved Hjælp af 0,01 og 0,02 normale Kaliumkloridopløsninger.

Det Vand („Ledningsevnevand“), som brugtes til at lave Kromkloridopløsningerne af, havde i Almindelighed en Ledningsevne paa ca. $1 \cdot 10^{-6}$ eller lidt mindre. Jeg fik dette Vand fra Laboratoriets store diskontinuerligt gaaende Vanddestillationsapparat. Dette blæstes først i nogen Tid ud med Damp, og derpaa opsamledes for sig ca. 10 Liter af det Vand, som gik over midt under Destillationen. Det opsamledes i en Flaske af grønt Glas og blev befriet for sit Kulsyreindhold ved, at der i 8 Timer lededes en ren, kulsyrefri Luftstrøm igennem det. Luften blev taget fra fri Luft, bøbledes gennem koncentreret Svovlsyre og lededes gennem et langt Lag Natronkalk, derpaa gennem Vat og vadskedes tilsidst med Vand. Ledningsevnevandet aftappedes til Brug gennem en Hævert og stod kun i Forbindelse med Atmosfæren gennem et Natronkalkrør. Det holdt sig saaledes uforandret i maanedsviis.

3. Udførelsen af Forsøgene.

Enkelthederne ved Udførelsen af et Forsøg over det grønne Kromklorids Omdannelse var følgende. I Elektrodekarret (tareret) anbragtes¹⁾ rent Vand eller den Opløsning, i hvilken Omdannelseshastigheden skulde bestemmes. En Vejning gav mig Vædskemængden. Naar Vædsken i Karret i Termostaten havde antaget konstant Temperatur og Ledningsevne, tilsattes en afvejet Mængde grønt Kromklorid, og Karret rystedes grundigt i 10—15 Sekunder. Som Oplosningøjeblik regnedes et Tidspunkt midt mellem Tilsætningen af Kromkloridet og Omrystningens Begyndelse. Naar intet Uheld indtraadte, kunde den første Maaling foretages 30 Sekunder efter dette Tidspunkt. Med passende Mellemløb maalttes derpaa Oplosningens Ledningsevne, indtil den efter kortere eller længere Tids Forløb var bleven konstant.

4. Forsøgsresultater.

I de følgende Tabeller er opført Resultaterne af mine Forsøg over det grønne Kromklorids Omdannelse i Vand, i Natrium- og Kaliumkloridopløsning, i Saltsyre

¹⁾ Paafyldningen foretoges i aabent Vindu med indadgaaende Luftstrøm for at undgaa Laboratorieluften (KOHLRAUSCH). Ved først at fylde Karret med Oplosningen og derpaa hælde denne Portion ud i fri Luft blev Karret fyldt med ren Luft.

samt i Salpetersyre. Endvidere har jeg hertil føjet en Bestemmelse af Kromikloridets Omdannelse i Vand ved 1°, beregnet efter GUBSERS Ledningsevneaaalinger.

t betegner Tiden i Minutter. z_t er Opløsningens specifikke Ledningsevne i reciproke Ohm til Tiden t . λ_t ukorr. og λ_t er Kromikloridets molekylære Ledningsevne i Opløsningen dels uden og dels med en i det følgende nævnt Korrektion.

$a \left(= \frac{\lambda_t \div \lambda_0}{\lambda_\infty \div \lambda_0} \cdot 100 \right)$ angiver, hvormange Procent af Omdannelsen der er foregaaet.

k_1 og k_2 betegner nogle Hastighedskonstanter, hvis Beregning senere vil blive givet, λ_t ber. er Værdien af den molekylære Ledningsevne, hvis man beregner den af Middeltallet af de Værdier, der er funden for k_1 og k_2 , og D er Forskellen mellem den beregnede og den fundne Værdi af den molære Ledningsevne ($\lambda_t \div \lambda_t$ ber.). Angaaende Enkelthederne i de forskellige Tabeller se iøvrigt Anmærkningen under hver enkelt af dem.

Tabel 18.

0,00322 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand ved 25°.

t	λ_t	a	(k_1)	k_1	k_2
0	103,1
2	148,9	15,7	0,189	0,184	..
4	174,8	24,6	0,150	0,133	..
6	192,8	30,8	0,139	0,109	..
9	212,9	37,7	0,148	0,102	..
12	227,9	42,8
15	241,0	47,3
30	281,8	61,3
60	321,4	75,0
90	342,1	82,0	0,0119
120	355,6	86,6	0,0099
210	377,0	93,9	0,0089
434	391,8	0,0083
1583	394,5
∞	394,5

Ann. λ_0 er beregnet ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved $\frac{2}{3}$, 1 og 2 Min. λ_∞ bliver lig λ_{1583} , naar $k_2 = 0,008$. (k_1) er de foreløbig beregnede Værdier af k_1 , som er benyttet ved den nøjagtigere Beregning af denne Størrelse.

Tabel 19.

0,01074 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand ved 25°.

t	λ_t	a	(k_1)	k_1	k_2
0	97,9	0
3	131,6	13,9	0,109	0,107	..
6	151,1	22,0	0,084	0,077	..
9	165,1	27,7	0,077	0,070	..
			0,080	0,064	..

l	z_l	α	k_1	k_1	k_2
12	176,5	32,5	0,080	0,054	..
15	185,5	36,2
30	216,7	49,1
60	248,7	62,3
90	266,5	69,6
120	278,1	74,5	0,00572
180	294,5	81,2	514
240	305,0	85,6	437
360	318,6	91,2	416
480	326,5	384
1113	338,6	0,00358
2553	340,0
∞	340,0	100,0

Ann. λ_0 er vunden ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2, 2 $\frac{1}{2}$, 3 Min. λ_∞ er lig 42553. naar $k_2 = 0,005$.

Tabel 20.

0,01007 molær Opløsning af grønt Kromklorid i 0,01001 norm.
Natriumkloridopløsning ved 25°.

l	z_l	λ_l ukorr.	λ_l	α	$k_1(a)$	$k_1(b)$	k_2
0	0,002088	89,5	92,3	0
3	2411	121,5	124,9	13,9	0,1082	0,1082	..
6	2602	140,5	144,1	22,0	0,0813	0,0780	..
9	2738	154,0	157,9	27,9	0,0711	0,0646	..
18	3019	181,9	186,2	39,9	0,0646	0,0468	..
33	3285	208,3	213,1	51,1
68	3606	240,2	245,1	65,2
114	3816	261,1	266,5	74,2	0,0065
151	4280	307,2	313,3	94,0	0,0043
1564	0,004421	321,1	327,1	99,9
∞	327,5	100,0

Ann. Natriumkloridopløsningens Ledningsevne, for Kromkloridet opløstes deri, var 0,00189. α_0 er vunden ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved $\frac{1}{2}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2, 2 $\frac{1}{2}$ Min. λ_∞ er beregnet af λ_{1564} ved at sætte $k_2 = 0,001$. Ved Beregningen af $k_1(a)$ er som foreløbig Værdi for k_2 brugt 0,005. ved $k_1(b)$ er derimod brugt 0,01. I begge Tilfælde er som foreløbig Værdi for k_1 brugt Gennemsnittet af de allerede beregnede Værdier (svarende til de tidligere Tidsintervaller).

Tabel 21.

0,00970 molær Opløsning af grønt Kromklorid i 0,01000 norm.
Kaliumkloridopløsning ved 25°.

l	z_l	α ukorr.	α	α	$k_1(a)$	$k_1(b)$
0	0,002318	93,3	96,1	0
3	2605	123,0	126,4	13,0	0,1004	0,1004
6	2784	141,5	145,4	21,1	0,0784	0,0741
					0,0730	0,0665

t	z_t	\hat{z}_t ukorr.	z_t	a	$k_1(a)$	$k_1(b)$
9	2918	155,2	159,7	27,7
53	3650	230,7	236,2	60,1
65	3734	239,5	245,3	64,6
1082	0,004530	321,1	328,5	99,6
∞	329,5	100,0

Ann. Kaliumkloridopløsningens Ledningsevne, for Kromklorid opløstes, var 0,001113. z_0 er vunden ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved $\frac{1}{2}$, 1 og 2 Min. Anledning af Forskellen mellem \hat{z}_0 i dette Forsøg og i forrige (96,1 og 92,3) bemærkes, at ti Sekunders Fejl i Bestemmelsen af Oplosningsojeblikket giver en Fejl paa 2,0 i \hat{z}_0 . \hat{z}_∞ er beregnet af \hat{z}_{1082} , idet k_2 er sat lig 0,001 i Overensstemmelse med foregaaende Forsøg. Angaaende Beregningsmaaden for $k_1(a)$ og $k_1(b)$ se foregaaende Tabels Anmærkning.

Tabel 22.

0,00999 molar Opløsning af grønt Kromklorid i 0,000415 norm. Saltsyre ved 25 °C.

t	z_t	\hat{z}_t ukorr.	z_t	k_1	k_2	z_t ber. for $k_1 = 0,036$ $k_2 = 0,0045$	D
0	0,001095	92,7	93,8	0,0365	...	131,0	$\pm 0,6$
10	0,001472	130,4	131,6	0,0360	...	158,5	$\pm 0,8$
20	1747	158,0	159,3	200,6	$\pm 0,1$
44	2158	199,1	200,5	232,9	$\pm 0,1$
80	2481	231,4	232,8	253,3	$\pm 0,7$
120	2691	252,5	254,0	...	0,0048	271,7	$\pm 0,2$
173	2870	270,4	271,9	...	0,0045	276,8	$\pm 0,9$
191	0,002910	274,4	275,9
∞	334,0

$$\overline{k_1 = 0,0362; k_2 = 0,00465.}$$

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, for Kromkloridet opløstes, var 0,0001687. z_0 er vunden ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 2, 4 og 6 Min. \hat{z}_∞ er skønnet efter Værdien for \hat{z}_∞ i 0,002 og 0,01 norm. Saltsyre.

Tabel 23.

0,00356 molar Opløsning af grønt Kromklorid i 0,001015 norm. Saltsyre ved 25 °C.

t	z_t	z_t ukorr.	\hat{z}_t	k_1	k_2	z_t ber. for $k_1 = 0,018$ $k_2 = 0,0031$	D
0	0,0007523	92,4	96,3	0,0186	...	108,2	$\pm 0,3$
5	7952	104,4	108,5	181	...	119,1	$\pm 0,3$
10	8333	115,1	119,4	177	...	129,4	$\pm 0,1$
15	8684	125,0	129,5	193	...	138,8	$\pm 0,9$
20	9045	135,1	139,7	177	...	147,6	$\pm 1,0$
25	9352	143,9	148,6	179	...	155,6	$\pm 1,4$
30	9652	152,2	157,0	180	...	163,6	$\pm 1,3$
35	9927	160,0	164,9	180	...	169,6	$\pm 1,8$
40	0,001019	167,4	172,4	173	...	183,9	$\pm 1,8$
50	1066	180,6	185,7

t	z_t	z_t ukorr.	z_t	k_1	k_2	z_t ber. for $k_1 = 0,018$ $k_2 = 0,0031$	D
90	1206	220,0	225,6			222,6	3,0
130	1300	246,4	252,3			248,1	- 4,2
173	1366	265,0	271,0			267,1	- 3,6
210	1413	278,1	284,3			280,1	- 4,2
250	1453	289,6	296,0			291,3	- 4,7
290	1487	299,0	305,5			300,7	1,8
370	1538	313,5	320,1		0,00332	317,9	2,2
450	1576	324,0	330,6		0,00308	327,5	- 3,1
558	1614	334,8	341,5		317	339,0	- 2,5
663	1639	341,8	348,5		289	347,1	- 1,1
1311	1699	358,5	365,1		301	365,1	0
1750	1706	360,5	367,1		...	367,5	0,1
∞	368,2	

$$k_1 = 0,0180; k_2 = 0,0031.$$

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, førend Kromikloridet opløstes, var 0,000231 z_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved $t_0 = 1, 1^1, 2, 2^1$ Min. z_∞ er beregnet af z_{1750} ved at sætte $k_2 = 0,0003$. Da k -Værdierne her ligesom i de vandige Opløsninger er aftagende, omend langt svagere, kan man ikke vente særlig god Overensstemmelse mellem de fundne og de med Middelværdier af k_1 og k_2 beregnede Værdier af Ledningsevnen.

Tablet 24.

0,01081 molar Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,001015 norm.
Saltsyre ved 25 °C.

t	z_t	z_t ukorr.	z_t	k_1	k_2
0	0,001403	90,7	93,3	0,0194	...
5	1521	101,7	104,1	0,0178	...
10	1623	111,1	113,9	0,0185	...
15	1722	120,3	123,1	0,0184	...
20	1812	128,7	131,6	0,0183	...
25	1897	136,5	139,5	0,0181	...
30	1977	143,9	146,9	0,0181	...
35	2051	150,7	153,8	0,0177	...
40	2120	157,1	160,2	0,0177	...
50	2246	168,8	172,0
60	2353	178,7	181,9
100	2666	207,7	211,1
160	2947	233,6	237,1
200	3071	245,3	248,9	...	0,00245
240	3173	254,5	258,4	...	246
280	3254	262,0	265,2	...	273
353	3378	273,4	277,1	...	236
470	3517	286,1	290,1	...	228

t	z_t	z_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2
590	0,003622	296,1	299,9	...	0,00208
1243	3873	319,2	323,1	...	0,00184
1664	3921	323,5	327,1
2744	3954	326,5	330,4
4238	3961	327,2	331,1
∞	331,1

$k_1 = 0,0182; k_2 = 0,00231.$

Ann. Saltsvrens Ledningsevne, forend Kromikloridet opløstes, var 0,00422. z_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2, 2 $\frac{1}{2}$ Minutter. λ_∞ er lig λ_{4238} , naar $k_2 = 0,002$. Da k -Værdierne her ligesom i de vandige Opløsninger er aftagende omend langt svagere, har jeg ikke beregnet λ af Middeltallet af Værdierne for k_1 og k_2 .

Tabel 25.

0,01007 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,00205 norm. Saltsyre ved 25°.

t	z_t	z_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	z_t ber. for $k_1 = 0,0101$ $k_2 = 0,00131$	D	z_t ber. for $k_1 = 0,0101$ $k_2 = 0,0011$	D
0	0,001739	88,0	91,9	0,01025	...	113,8	- 0,2	113,8	0,2
20	1954	109,3	113,6	0,01045	...	132,2	+ 0,3	132,2	+ 0,3
40	2141	127,9	132,5	219,7	+ 3,2	220,0	+ 2,9
245	3041	217,3	222,9	232,2	+ 4,3	233,8	+ 2,7
321	3175	230,6	236,5	285,2	+ 3,7	287,9	+ 1,0
968	3701	282,8	288,9	...	0,00132	306,6	+ 1,7	308,6	0,3
1630	3896	302,1	308,3	...	0,00130	318,8	+ 0,3	319,5	- 0,1
2790	4003	312,8	319,1	322,1	- 0,0	322,1	...
5580	4033	315,8	322,1
∞	322,2

$k_1 = 0,0104; k_2 = 0,00131.$

Ann. Saltsvrens Ledningsevne, for Kromikloridet opløstes, var 0,000853. z_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne for 1, 2, 3 Min. λ_∞ er beregnet af λ_{5580} ved at antage $k_2 = 0,0013$. Da de beregnede Værdier af λ_t afviger ensidigt fra de fundne, naar man benytter den fundne Middelværdi af $k_2 = 0,00131$, har jeg ogsaa beregnet λ_t for $k_2 = 0,0011$ og derved faaet bedre Overensstemmelse

Tabel 26.

0,00332 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01022 norm. Saltsyre ved 25°.

t	z_t	z_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	z_t ber. for $k_1 = 0,0012$ $k_2 = 0,00031$	D	z_t ber. for $k_1 = 0,0012$ $k_2 = 0,00030$	D
0	0,004438	78,7	89,2	0,00415	...	98,7	- 0,2	98,7	0,2
20	4467	87,4	98,5	0,00427	...	112,4	+ 0,3	112,3	+ 0,4
52	4509	100,1	112,7	0,00415	...	166,9	- 0,3	166,3	+ 0,3
240	4676	150,6	166,6

t	z_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0012$; $k_2 = 0,00031$	D	λ_t ber. for $k_1 = 0,0012$ $k_2 = 0,00030$	D
1275	0,004892	215,6	235,6			239,2	-	237,0	1,1
2692	4990	245,2	266,8		0,00031	270,3	-	266,8	0,0
∞	5169	299,0	323,3						
$k_1 = 0,0012$; $k_2 = 0,00031$.									

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, for Kromikloridet opløstes, var 0,00177. z_0 er bestemt ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 4, 6, 8 Min. z_∞ er bestemt ved Ophedning af Vædsken i Vandbad i 30 Min. og Fradrag af den lille Tilvækst, som Ledningsevnen fik ved Gentagelse af denne Behandling. Naar man beregner λ_∞ af den Værdi (301,5), som λ_∞ havde i Forsøget med 0,00065 *m-CrCl₃* i 0,01020 *n-HCl* ved at tilføje den Størrelse, hvormed en tregyldig Elektrolyts mere Ledningsevne plejer at stige, naar Klorionkoncentrationen aftager som i disse Opløsninger (se Tabel 7) faas $\lambda_\infty = 322$, medens den benyttede Metode giver 323,3. $k_2 = 0,00030$ ses at give bedre Overensstemmelse mellem funden og beregnet λ_t end den fundne Middelværdi $k_2 = 0,00031$.

Tabel 27.

0,00852 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01022 norm. Saltsyre ved 25 .

t	z_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0011$ $k_2 = 0,00032$	D
0	0,004847	78,3	86,9				
10	4887	83,0	91,9	0,00472		91,6	- 0,3
26	4942	89,5	98,9	0,00430		98,8	- 0,1
53	5031	99,9	110,0	439		109,7	- 0,3
78	5106	108,6	119,3	459		118,8	+ 0,5
114	5198	119,1	130,5	419		130,6	- 0,1
149	5273	128,3	139,9	419		140,1	-- 0,5
577	5757	185,1	199,0			198,8	0,2
1547	6021	216,0	231,5			232,6	1,1
2743	0,006206	238,1	254,1		0,000317	255,3	0,9
∞			304,0				
$k_1 = 0,00138$; $k_2 = 0,000317$.							

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, for Kromikloridet opløstes, var 0,00180. z_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 2, 4, 6 Min. λ_∞ er beregnet af Værdien af λ_∞ i Forsøget med 0,00065 *m-CrCl₃* i 0,0020 *n-HCl* (301,5) ved at tilføje Rettelsen for den forøgede Klorionkoncentration (efter Tabel 7).

Tabel 28.

0,00965 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01020 norm. Saltsyre ved 25 .

t	z_t	λ_t ukorr.	λ_t	σ	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0011$ $k_2 = 0,00032$	D
0	0,004949	79,1	87,9	0				
20	5023	87,1	96,0	3,8	0,00395		96,9	0,9
40	5101	95,1	104,3	7,7	434		105,2	0,9
60	5174	102,7	112,3	11,1	456		112,9	0,6
					443			

t	z_t	z_t ukorr.	z_t	α	k_1	k_2	z_t ber. for $k_1 = 0,0011$ $k_2 = 0,00032$	D
80	0,005241	109,7	119,6	14,8	0,00435		120,0	0,1
100	5303	116,2	126,1	18,0			126,5	0,1
140	5414	127,7	138,6	23,7	166		138,0	+ 0,6
290	5703	157,3	169,9	38,1	113		168,1	+ 0,8
362	5800	167,7	180,1	43,3	161		178,9	1,5
1624	6276	217,9	231,6	67,3	...		232,8	- 1,2
2754	6482	238,1	251,8	76,7	...	0,000302	253,4	1,6
6120	6778	269,0	285,1	92,5	...	335	285,2	0,2
7140	6822	273,5	290,0	94,5	...	337	289,7	0,3
11820	6909	282,6	299,3	392	299,1	+ 0,2
15800	0,006929	284,6	301,1	301,1	+ 0,0
∞			301,5	100,0

$$k_1 = 0,00112; k_2 = 0,000318.$$

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, for Kromikloridet opløstes, var 0,00183. z_0 er bestemt ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 1, 2, 3 Min. z_∞ er bestemt af 15800 ved at antage $k_2 = 0,0003$.

Tabel 29.
0,00998 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01031 norm.
Saltsyre ved 25°.

t	z_t	z_t ukorr.	z_t	z_t ber. for $k_1 = 0,0011$ $k_2 = 0,00032$	D
0	0,005019	78,5	86,8		
10	5059	82,5	90,9	91,5	- 0,6
30	5145	91,1	100,6	100,1	+ 0,5
103	5394	116,0	126,5	126,4	+ 0,1
224	5685	145,2	156,9	156,5	+ 0,4
1360	6330	209,8	224,1	225,8	- 1,7
4290	6767	253,6	269,1	271,2	- 1,8
5660	6893	266,2	282,1	281,6	- 0,8
7220	0,006936	270,5	286,8	288,9	- 2,1
∞			300,1

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, for Kromikloridet opløstes, var 0,00236. z_0 er bestemt ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved 2, 4, 6 Min. z_∞ er bestemt af den Værdi (301,5), som i Forsøget med 0,00963 $m\text{-CrCl}_3$ i 0,01020 $n\text{-HCl}$ findes for z_∞ , idet der fra denne Værdi er trukket Korrektionen for Ledningsevns Formindskelse med Klorkoncentrationens Stigning (efter Tabel 7 S. 23).

Til Grund for Beregningen at z_t er lagt den Antagelse, at $k_1 = 0,0011$ og $k_2 = 0,00032$. Disse Værdier er funden af Forsøget med 0,00963 $m\text{-CrCl}_3$ i 0,01020 $n\text{-HCl}$ og ses at passe udmærket ogsaa her.

Tabel 30.
0,01011 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01000 norm.
Salpetersyre ved 25°.

t	z_t	z_t ukorr.
0	0,004906	81,9
20	5041	95,2

t	λ_t	λ_t ukorr.
50	0,005199	110,9
$75^{1/2}$	5307	121,6
300	5883	178,3
880	6333	222,5

Ann. Salpetersyre's Ledningsevne, for Kromkloridet opløstes, var 0,001075. λ_0 er bestemt ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved 1, 2, 3, 4 Min.

Tabel 31.

0,00334 molær Opløsning af grønt Kromklorid i Vand ved $19,85^\circ$.

t	λ_t	α	t	λ_t	α
0	88,6	0	25	196,6	41,6
2	111,7	8,9	50	231,5	55,0
4	126,3	14,5	100	266,7	68,7
6	138,9	19,1	144	284,6	75,6
8	148,4	23,1	∞	348	100,0

Ann. λ_0 er funden ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved $1/2$, 1 og $1^{1/2}$ Min. λ_∞ er ber. af den molekylære Ledningsevne af Kromnitrat ved samme Fortynding og Temperatur (Tabel 8 S. 24), idet der er lagt 15 til. Forskellen i den ækvivalente Ledningsevne af Klorider og Nitrater kan nemlig her sættes lig 5 (se Kohlrausch und Holborn's. Leitvermögen der Elektrolyte S. 200).

Tabel 32.

0,00098 molær Opløsning af grønt Kromklorid i Vand ved $19,85^\circ$.

t	λ_t	α	t	λ_t	α
0	83,0	0	170	233,5	67,8
3	102,2	8,7	250	248,0	74,3
6	114,2	14,1	510	273,6	85,9
9	123,4	18,2	1211	296,7	96,3
12	131,1	21,8	1628	300,3	98,0
18	144,1	27,5	2792	304,1	..
24	153,8	31,9	4456	304,8	..
30	162,6	35,9	5905	305,0	..
60	190,7	48,6	∞	305,0	100,0
90	207,7	56,2			

Ann. λ_0 er funden ved Ekstrapolation af Ledningsevners Værdier for 1, $1^{1/2}$, 2 Minutter.

Tabel 33.

0,0307 molær Opløsning af grønt Kromklorid i Vand ved $19,85^\circ$.

t	λ_t	α	t	λ_t	α
0	79,5	0	67	154,0	38,8
3	89,2	5,1	104	168,9	46,5
6	96,0	8,6	123	174,6	49,5
9	102,2	11,8	∞	271,5	100,0
52	145,8	34,5			

Ann. λ_0 er funden ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 1, $1^{1/2}$, 2 Min. λ_∞ er Værdien af den molekylære Ledningsevne efter Ophedning til Kogning og Henstand til næste Dag

Tabel 34.
0,008 molar Opløsning af grønt Kromklorid i Vand ved 1°.

l	μ_l	a	l	μ_l	a
0	49,0	0	1130	106,6	45,6
20	52,1	2,5	1490	115,5	52,9
40	55,9	5,5	3890	141,2	73,3
80	59,4	8,3	4430	149,7	80,1
410	81,2	25,6	5330	164,2	91,7
890	97,8	38,8	∞	171,7	100,0

Ann. Tallene for μ_l , den molekulære Ledningsevne i Kviksølvenheder, er bestemt af GUBSER¹⁾. μ_∞ er sat lig den ligeledes af GUBSER bestemte molekulære Ledningsevne af det blaagraa Kromklorid.

5. Beregningen af z_l , λ_l ukorr. og λ_l .

Opløsningens specifikke Ledningsevne z_l er altid rettet for Maaletraadens Kaliberfejll og Temperaturens uundgaelige smaa Svingninger. Den sidste Korrektion kom til at spille en Rolle, især fordi Opløsningen afkøledes et Par Tiendedel Grader i Begyndelsen af Forsøget, naar den omrystedes, for at Kromkloridet kunde opløses og Opløsningen blive homogen. Derimod er der ikke rettet for Vandets egen Ledningsevne. Da Opløsninger af Kromklorid indeholder fri Syre, antog jeg, at det var det rigtigste at udlade dette.

For de vandige Opløsninger Vedkommende har jeg som sædvanlig beregnet den molære Ledningsevne (λ_l) ved at multiplicere den specifikke Ledningsevne (z_l) med Kromkloridets Molekylarrumfang i cem ($v = \frac{1000}{m}$). Kromkloridets molekulære Ledningsevne i Saltsyre eller i Kloridopløsninger er beregnet paa følgende Maade. Ved at trække Opløsningens Ledningsevne, før Kromkloridet er tilsat, z fra z_l og multiplicere med Kromkloridets Molekylarrumfang v , har jeg beregnet en Størrelse, som i Tabellerne kaldes λ_l ukorr. Denne Beregning vilde give den molekulære Ledningsevne, som Kromkloridet besidder i Blandingen, hvis ikke Saltsyrens Ledningsevne blev formindsket ved Tilsætning af Kromklorid. Jeg har taget denne Formindskelse med i Beregningen paa den Maade, at jeg har beregnet det Korrektionsled (ϑ), som skal lægges til λ_l ukorr. for at give den molekulære Ledningsevne, som Kromkloridet virkelig har i Blandingen (λ_l).

Lad V være det fremmede Klorids (eller Saltsyrens) Molekylarvolumen i Ccm., λ_1 dets molekulære Ledningsevne, før Kromkloridet tilsættes, og λ_2 dets molekulære Ledningsevne i Blandingen. Lad endvidere z , z_l , λ_l ukorr., λ_l , ϑ og v have de ovenfor angivne Betydninger. Man har da

$$\lambda_l \text{ ukorr.} = (z_l - z)v; \lambda_l = \left(z_l - z \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) v; \lambda_1 = z \cdot V.$$

Heraf følger, at Korrektionsleddet ϑ bliver

$$\vartheta = z_l - \lambda_l \text{ ukorr.} = z \cdot v \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1} = \frac{v}{V} \cdot (\lambda_1 - \lambda_2).$$

¹⁾ GUBSER, Inaug. diss. Zürich (1900), S. 28-29.

For at beregne Korrektionsleddet skal man altsaa blot kende det fremmede Klorids Ledningsevne. I Følge ARRHENIUS's¹⁾ tidligere omtalte Arbejde kan man antage, at i en Blanding af Klorider er hvert Klorids molekylære Ledningsevne den samme som i en ublandet Kloridopløsning med den samme Koncentration af ionogent Klor. Et tilnærmet Udtryk for Koncentrationen af ionogent Klor i Forsøgsopløsningerne har jeg faaet af λ_t ukorr., idet jeg har sat denne Størrelses Forøgelse proportional med Koncentrationens Forøgelse. Da det kun drejer sig om et Korrektionsled, behøver denne Beregning ikke at udføres med større Nøjagtighed.

Værdien af Kloridernes molekylære Ledningsevner har jeg beregnet grafisk, for Saltsyrens Vedkommende af OSTWALD'S²⁾ Bestemmelser og for Kalium- og Natriumkloridets Vedkommende af WALDEN'S³⁾ Tal.

Da Beregningsmetodens Rigtighed fremgaar af ARRHENIUS' Afhandling, har jeg kun i et enkelt Tilfælde prøvet den her benyttede Metode til at finde den molekylære Ledningsevne af et Klorid, naar det er blandet med Saltsyre. For en 0,001015 norm. Saltsyre fandtes ved 25 $\nu = 0,0004241$. Efter Tilsætning af Natriumklorid, saa Opløsningen blev 0,01024 norm. med Hensyn til dette Salt, fandtes $\alpha_t = 0,001619$. Heraf faas

$$\lambda_t \text{ ukorr.} = 116,7; \vartheta = \frac{0,001015}{0,01024} \cdot (427 - 402,6) = 2,4$$

$$\lambda_t = \lambda_t \text{ ukorr.} + \vartheta = 119,1.$$

Efter WALDEN³⁾ er den molekylære Ledningsevne af Natriumklorid i 0,01024 + 0,00101 = 0,01125 norm. Opløsning netop 119,1; efter OSTWALD er den 119,7. Beregningen har altsaa givet det rigtige Resultat.

6. Omdannelsens Fuldstændighed.

Inden vi gaar over til at undersøge, hvorledes man skal bringe Forløbet af Kromikloridets Omdannelse, som det er funden i Tabellerne 18—34, i Overensstemmelse med Massevirkningsloven, maa vi være klare over, med hvor megen Berettigelse man kan antage, at Slutningstilstanden er lig en Opløsning af blaat Kromiklorid. RECOURA og senere SPERANSKY og WERNER og GUBSER har draget denne Slutning efter Undersøgelser af den omdannede Opløsnings Farve, Neutralisationsvarme og Ledningsevne. GUBSER fandt saaledes, at det blaa Kromiklorids molekylære Ledningsevne ved 25 for $\nu = 125$ var 341,7, 342,4, 344,6, 347,4 i fire forskellige Forsøg, medens det grønne Kromiklorid efter to Dages Henstand ved 25 gav 340,4. Af disse Tal er det imidlertid ikke muligt at slutte, at ikke en eller flere Procent af Kløret endnu er fast bundet i den ved 25 omdannede Opløsning af grønt Kromiklorid. Og det er endnu mindre muligt at slutte dette af RECOURAS termokemiske Tal.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Ch. **31**, 204 (1899).

²⁾ OSTWALD: Zeitschr. f. phys. Ch. **1**, 98 (1887).

³⁾ Efter KOHLBAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte.

Jeg har funden følgende Ledningsevner for omdannede Opløsninger af grønt Kromiklorid. I 0,00322 molær Opløsning efter 1 Dags Henstand¹⁾ ved 25° $\lambda = 394,5$, og i 0,01074 molær Opløsning efter 2 Dages Henstand¹⁾ ved 25° $\lambda = 340,0$, medens man efter de tidligere anførte Bestemmelser af blaa Kromiklorids Ledningsevne ved 25° finder henholdsvis $\lambda = 394,5$ og $\lambda = 340,5$. Disse Tal tyder virkelig paa, at de to Slags Opløsninger meget nær er ens. Men et mere direkte Bevis for, at Processen ved 25° gaar til Ende praktisk talt, faas ved at undersøge, hvormeget Klor der ikke fældes med Solvnitrat i salpetersur Vædske.

Til 50 ccm. af en 0,01 molær Opløsning af grønt Kromiklorid, som havde staaet i 12 Dage ved 25°, sattes 10 ccm. fortyndet Salpetersyre og derpaa et lille Overskud af Solvnitratopløsning (1,5 ccm. 0,1 norm. Opløsning). Efter Frafiltrering af Klorløvet kogtes Filtratet et Kvarter. Herved blev det ikke uklart, men ved Afkøling blev Opløsningen opalescerende. Uklarheden skønnedes at være lidt mindre end den, der under lignende Omstændigheder frembragtes af 1 Draabe 0,1 norm. Saltsyre. En 0,01 molær Opløsning af blaat Klorid forholdt sig akkurat paa samme Maade efter Henstand ved 25°. Af disse Forsøg kan sluttes, at lidt mindre end $\frac{1}{300}$ af Klorret er fast bunden i den omdannede Opløsning. Hvis det fast bundne Klor findes i Form af Monoklorokromiklorid $[CrCl]Cl_2$, svarer dette til, at lidt under en Procent af Kromet findes i Form af denne Forbindelse. Denne Reversibilitet er ikke større end, at vi kan se bort fra den ved Undersøgelsen af Reaktionenens Kinetik.

I 0,01 norm. Saltsyre foregaar Omdannelsen næsten lige saa fuldstændigt, hvilket Forsøg, analoge med de foregaaende, viste mig.

10 Ccm. 0,05 molær Opløsning af grønt Kromiklorid, som havde staaet ved 25° i en Maaned, brugte 15,80 Ccm. Solvopløsning og efter Kogning endnu 0,16 Ccm., hvilket svarer til et Indhold paa ca. 3% Monoklorokromiklorid.

7. Kromikloridprocessens Kinetik.

For at bestemme, af hvilken Art Reaktionsforløbet var, begyndte jeg med at sammenligne Omdannelsen af det grønne Klorid med Reaktionen af 1., 2. og 3. Orden. I Tabel 35 er beregnet de Tider, der hengaar til, at 10, 20, 30 o. s. v. Procent af Omdannelsen er foregaaet, idet der overalt til Tidsenhed er valgt den Tid, i hvilken Halvdelen af Processen forløber. OSTWALD²⁾ anbefaler ved saadanne Sammenligninger at vælge Tidsenheden, saa at Begyndeshastigheden bliver 1 overalt. Men jeg mener, at det er bedre til Tidsenhed at vælge den Tid, Halvdelen af Processen bruger, fordi denne Metode bringer de forskellige Omdannelser til at falde mere sammen og derfor bedre egner sig til at vise, om der virkelig er Forskel eller ej.

¹⁾ At Omdannelse da er færdig, fremgaar af Tabel 18 og 19.

²⁾ OSTWALD: Handbuch der allg. Ch. II, 2, 228 (1896 - 1902).

Tabel 35.

De Tider (t), der for forskellige Processer medgaar til lige store Omdannelser (a). Tidsenheden er overalt valgt saaledes, at $t = 1$ svarer til $a = 50$ o.

a	0,01071 $m\text{-CrCl}_3$ i Vand 25°	0,00965 $m\text{-CrCl}_3$ i 0,0102 $n\text{-HCl}$ 25°	Proces af 1. Orden	Proces af 2. Orden	Proces af 3. Orden
a	t	t	t	t	t
10 o	0,063	0,101	0,152	0,111	0,078
20 o	0,162	0,219	0,322	0,250	0,188
30 o	0,341	0,379	0,515	0,429	0,347
40 o	0,597	0,596	0,737	0,667	0,593
50 o	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
60 o	1,676	1,904	1,308	1,500	1,750
70 o	2,95	3,955	1,738	2,333	3,372
80 o	5,24	6,35	2,321	4,000	8,01
90 o		10,58	3,328	9,00	33,00

Værdierne af t er for Kromikloridopløsningernes Vedkommende beregnet ved grafisk Interpolation af de i Tabel 19 og 28 anførte Bestemmelser. For Processerne af 1., 2. og 3. Orden er Værdierne af t beregnede efter Formlerne

$$t = \frac{\log\left(1 \div \frac{a}{100}\right)}{\log 2} ; t = \frac{a}{100 \div a} ; t = \frac{a(200 \div a)}{(100 \div a)^2 \cdot 3}$$

Man ser let af Tabellen, at Omdannelsen i Vand hverken er af 1., 2. eller 3. Orden, lige saa lidt som den er en Mellemting mellem disse Reaktionen. Men da Saltsyretsætning i høj Grad forandrer Omdannelseshastigheden, kunde man tænke, at Afvigelserne skyldtes det, at Syremængden i Opløsningen paa Grund af det blaa Kromiklorids store Hydrolyse blev større, efterhaanden som Omdannelsen skred frem. Jeg har derfor ogsaa anført Forløbet af Kromikloridets Omdannelse i 0,01 norm. Saltsyre. Til Trods for at Syrens Koncentration her meget nær maa være konstant under Omdannelsen, faas dog det abnorme Procesforløb. Først efter at det saaledes var fastslaaet, at Kromikloridets Omdannelse ikke foregik efter disse simple Procestyper, gik jeg over til at undersøge, om ikke den Hypotese, at Processen forløb over et Mellemprodukt med kun et kompleks Kloratom, Monoklorokromiklorid, kunde forklare Forløbet.

Formlerne for en Proces af første Orden, fulgt af en Følgeproces ligeledes af første Orden, faas let ved Integration af Differentialligningerne

$$\frac{da}{dt} = \div k_1 a \text{ og } \frac{dc}{dt} = k_2 b, \quad (1)$$

hvor a er Koncentrationen af Udgangsstoffet (A), b af Mellemproduktet (B) og c af Slutningsstoffet (C). k_1 er Hastighedskonstanten for den første Omdannelse og k_2 for den sidste Proces. Man faar, naar til $t = 0$ svarer $a = a_0$, $b = 0$, $c = 0$:

$$\begin{aligned}
 a &= a_0 \cdot e^{-k_1 t} \\
 b &= a_0 \cdot \frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot (e^{-k_2 t} \div e^{-k_1 t}) \\
 c &= a_0 \left(1 \div \frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_1 t} \right).
 \end{aligned} \tag{2}$$

Naar den molære Ledningsevne for A , B og C (a_0 molære Oplosning) sættes til α , β og γ , faas med Tilnærmelse i fortyndede Oplosninger, hvor Dissociationen er stor, men hvor Hydrolysen endnu ikke er altfor stor:

$$\lambda_t = \frac{a}{a_0} \cdot \alpha + \frac{b}{a_0} \cdot \beta + \frac{c}{a_0} \cdot \gamma. \tag{3}$$

Og naar man endvidere antager, at Mellemproduktets Ledningsevne ligger midt mellem det grønne og det blaa Kromklorids, kan man sætte

$$\alpha = \lambda_0, \quad \gamma = \lambda_\infty, \quad \beta = \frac{\lambda_\infty + \lambda_0}{2}. \tag{4}$$

Ved Indsætning af (4) og (2) i (3) faas

$$\lambda_t = \lambda_\infty \div \frac{\lambda_\infty \div \lambda_0}{2} \cdot \left(\frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_2 t} + \frac{k_1 \div 2k_2}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_1 t} \right). \tag{5}$$

Undersøgelsen af, om λ_t virkelig forandrede sig efter denne Funktion, har jeg foretaget ved af Begyndelsen af Forsøget at udregne Værdien af k_1 og af Slutningen af Forsøget Værdien af k_2 og derpaa af de saaledes fundne Værdier for k_1 og k_2 beregne λ_t efter (5) og sammenligne disse Værdier med de eksperimentelt fundne. Beregningen af k_1 og k_2 , henholdsvis af Begyndelsen og Slutningen af Processen, kan lade sig udføre, fordi der er en betydelig Forskel paa k_1 og k_2 (oftest er k_2 henved 10 Gange mindre end k_1).

Beregningen af k_2 og k_1 . k_2 er beregnet af de Værdier, som Ledningsevnen havde i Slutningen af Forsøget, efter Formlen for en Proces af første Orden

$$k_2 = \frac{\ln(\lambda_\infty \div \lambda_{t_1}) \div \ln(\lambda_\infty \div \lambda_{t_2})}{t_2 \div t_1}. \tag{6}$$

Beregningen af k_2 er (ligesom ogsaa Beregningen af k_1) udført saaledes, at Værdien svarer til Tiden mellem to lige efter hinanden følgende Bestemmelser af Ledningsevnen. Den foregaaende Maaling er stadig taget til nyt Begyndelsespunkt. Naar man benytter denne Beregningsmaade, kan man ikke vente at faa saa konstante „Konstanter“ som efter den sædvanlige Fremgangsmaade. Men hvis „Konstanterne“ er underkastede systematiske Forandringer i Løbet af Forsøget, ses dette lettere efter denne Beregningsmaade.

Fra hvilket Tidspunkt (t) man kan begynde at beregne k_2 , fremgaar tildels af selve de beregnede Værdier; thi de begynder kraftigt at vokse, hvis man gaar

for langt tilbage i Tiden. Men man kan ogsaa skønne, hvilke Værdier af Ledningsevnen man tør benytte til Beregning af k_2 , naar man kender en tilnærmet Værdi for k_1 ; thi naar $k_1 \cdot t = 4,6$ er kun $1/100$, og naar $k_1 \cdot t = 6,7$ er kun $1/1000$ af det oprindelige grønne Klorid tilbage $\left(\frac{a}{a_0} = e^{-k_1 t}\right)$. Og i hvert Tilfælde fra sidste Tidspunkt kan man altsaa begynde at beregne k_2 .

Beregningen af k_1 hviler paa følgende Grundlag. Hvis kun den første Proces $A \rightarrow B$ foregik, vilde man have en molekylær Ledningsevne (λ'_t), som var

$$\lambda'_t = \lambda_0 + \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} (1 + e^{-k_1 t}).$$

Forskellen mellem denne Ledningsevne og den, der ovenfor er beregnet, naar ogsaa Processen $B \rightarrow C$ tages med i Beregningen, bliver

$$\begin{aligned} \lambda_t - \lambda'_t &= \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} \cdot \left(1 - e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2} \cdot e^{-k_2 t}\right) \\ &= \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot (1 + e^{-k_2 t}) + \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (1 + e^{-k_1 t})\right). \end{aligned}$$

Naar $k_2 \cdot t$ er mindre end $1/10$, kan man sætte $e^{-k_2 t} + 1 = +k_2 t$. Fejlen herved er mindre end $\frac{(k_2 t)^2}{2}$, altsaa $1/2000$. Man faar da

$$\lambda_t - \lambda'_t = \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (k_1 t + e^{-k_1 t} + 1). \quad (7)$$

Naar man altsaa fra den fundne λ_t trækker et Korrektionsled

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (k_1 t + e^{-k_1 t} + 1)$$

beregnet ved Hjælp af k_2 og en foreløbig Værdi for k_1 , kan man finde λ'_t , Ledningsevnen, hvis kun den første Proces foregik, og af den kan man let beregne k_1 efter den sædvanlige Formel for en Proces af 1. Orden.

$$k_1 = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_\infty + \lambda_0}{2} + \lambda'_{t_1}\right) - \ln\left(\frac{\lambda_\infty + \lambda_0}{2} + \lambda'_{t_2}\right)}{t_2 - t_1}. \quad (8)$$

Den foreløbige Værdi for k_1 er i Saltsyreopløsningerne beregnet af de første Bestemmelser af Ledningsevnen, idet man i (8) blot har benyttet λ_t i Steden for λ'_t . Ved Beregningen af k_1 for de vandige Opløsninger har jeg for hvert enkelt Tidsmellemrum beregnet en saadan foreløbig Værdi for k_1 , og ved Beregningen af Korrektionsleddet $\lambda_t - \lambda'_t$ er benyttet den gennemsnitlige Værdi af k_1 indtil Tiden t .

Det ses af Tabellerne 25–29, at i de saltsyreholdige Opløsninger er de be-

regnede Værdier for k_1 og k_2 ret konstante og har ingen udpræget Gang. Kun i de Oplosninger, hvor Saltsyrekoncentrationen er ringe (0,001 eller mindre), synes Konstanterne at have en Tendens til at blive mindre, efterhaanden som Processen skrider frem. I de saltsure Oplosninger viser det sig ogsaa, at de Værdier for λ_t , som beregnes efter Formlen (5), naar man benytter Middelværdierne af de fundne Værdier for k_1 og k_2 , gennemgaaende stemmer med de eksperimentelt fundne Værdier for denne Størrelse. Enkelte Steder viser Afvigelserne mellem de beregnede og de fundne Værdier af λ_t sig ensidige; jeg har der beregnet λ_t for nærliggende Værdier af k_1 eller k_2 og derved faaet bedre Overensstemmelse (Tabel 25, 26, 28). Overensstemmelsen er overallt saa stor (se *D*-Værdierne), som man kan vente at faa den efter Forsøgenes og Beregningernes Nøjagtighed.

Forløbet af Omdannelsen i saltsyreholdige Vædsker er altsaa netop saadan, som man skulde vente, naar man antager, at Processen foregaar over et Mellemprodukt, hvis Ledningsevne ligger midt mellem det grønne og det blaa Kromklorids, medens Forløbet ikke stemmer med de sædvanlige Procesforløb af 1., 2. og 3. Orden. Dette gør den midlertidige Dannelse af et Klorid med et kompleks Kloratom, Monoklorokromklorid, overmaade sandsynlig. Overensstemmelsen er især overbevisende, fordi Værdierne af k_1 og k_2 kun er beregnede af Begyndelses- og Slutningsforsøgene, og de mellemliggende Ledningsevner desuagtet beregnes rigtigt. Jeg vil desuden bemærke, at det ikke er mathematisk nødvendigt, at de beregnede molekyulære Ledningsevner passer med de Værdier, hvoraf k_2 er beregnet. Ogsaa Overensstemmelsen her taler for, at Ledningsevnen virkelig forandrer sig efter Funktionen

$$\lambda_t = \lambda_\infty \div \frac{\lambda_\infty \div \lambda_0}{2} \left(\frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_2 t} + \frac{k_1 \div 2k_2}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_1 t} \right).$$

Jeg gør opmærksom paa disse Ting, fordi det ellers ofte kan være en mislig Sag, naar en Formel indeholder flere Konstanter, der bestemmes ved selve Forsøget, da at slutte til netop denne Formels teoretiske Berettigelse af en funden Overensstemmelse med Forsøget.

Omdannelsen forløber mere indviklet i vandig Oplosning eller i Saltoplosninger, naar der ikke er tilsat Syre. Saa har Konstanterne en udpræget Gang. De bliver mindre og mindre, efter som Omdannelsen skrider frem. Det ligger nær at tro, at Forklaringen paa denne Aftagen er, at Mængden af Syre i Oplosningen forøges, efterhaanden som Processen skrider frem, da det blaa Klorid er mere hydrolyseret end det grønne. Thi det fremgaar af Omdannelserne i de saltsure Oplosninger, at Omdannelsen i meget høj Grad afhænger af Syremængden.

Inden vi gaar over til at undersøge, om denne Hypotese ogsaa kvantitativt kan forklare Forholdene, vil jeg vise, at det er Brintionerne og ikke Klorionerne i Saltsyre, der paavirker Hastigheden af Omdannelsen.

Hvis det var Klorionerne, der virkede forsinkende, skulde Natrium- og Kaliumklorid virke paa lignende Maade som Saltsyre. Tabel 36 tillader at se, om dette er Tilfældet.

Tabel 36.

Sammenligning mellem Omdannelsen af en ca. 0,01 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand og i forskellige vandige Opløsninger ved 25°.

α	0,01074 <i>m</i> -CrCl ₃ i Vand	0,01007 <i>m</i> -CrCl ₃ i 0,01001 <i>n</i> -NaCl	0,00970 <i>m</i> -CrCl ₃ i 0,01000 <i>n</i> -KCl	0,00965 <i>m</i> -CrCl ₃ i 0,01020 <i>n</i> -HCl
	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
10°	2,0	2,1	1,9	54
20°	5,1	5,1	4,7	114
30°	10,4	10,4	10,4	197
40°	18,8	18,1		310
50°	31,5	30,8		520
60°	52,8	51	52,7	990
70°	93,0	89		1950
80°	165,0	166		3300
90°	325	335		5500

I Tabellen betegner α , hvor mange Procent af Omdannelsen der er foregaaet, og *t* betegner Tiden i Minutter, som i de forskellige Opløsninger er brugt til disse Omdannelser. Værdierne for *t* er vunden ved grafisk Interpolation af de i Tabellerne 19, 20, 21 og 28 angivne Forsøgsresultater. Det ses straks, at i Modsætning til Saltsyre har de neutrale Klorider ingen Virkning paa Omdannelsen.

Derimod kan man af Fig. 3 se, at Salpetersyre virker næsten lige saa stærkt nedsættende paa Processens Hastighed som Saltsyre. Kurve *I* viser, hvorledes Ledningsevnen (λ_t ukorr. efter Tabel 28) vokser med Tiden for en 0,00965 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,0102 norm. Saltsyre. Kurve *II* angiver, hvorledes samme Størrelse vokser i en 0,01014 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01000 norm. Salpetersyre (efter Tabel 30). Og endelig viser til Sammenligning Kurve *III* Stigningen af λ_t ukorr. i en 0,01007 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01001 norm. Natriumkloridopløsning (efter Tabel 20). Alt ved 25°.

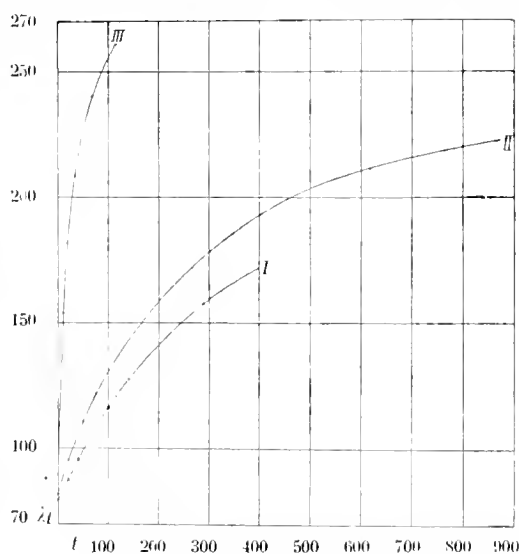


Fig. 3.

Baade Salpetersyre og Saltsyre nedsætter Hastigheden meget. Der er dog en lille Forskel paa de to Syrers Virkning, idet Salpetersyre virker lidt svagere. Men i Forhold til Syrernes hele Virkning er denne Forskel ikke stor.

Det fremgaaer af ovenstaaende, at det maa være det, der er fælles for Syrer i

Modsatning til neutrale Salte, der indvirker paa Omdannelseshastigheden. Dette fælles er Brintionerne.

Det gælder nu om at vise, at Størrelsen af Omdannelseshastigheden i vandig Opløsning bestemmes ved Mængden af den fri Syre, som findes i Opløsningen paa Grund af Hydrolysen. For at vise dette udleder jeg først af Omdannelsen i Saltsyre af vekslende Styrke en Formel, der viser, hvorledes den fri Syre paavirker Hastighedskonstanterne k_1 og k_2 , og derpaa bestemmer jeg, hvormegret fri Syre der maa være i de vandige Opløsninger, for at k_1 og k_2 efter disse Formler faar de Værdier, som er fundne. Disse Syremængder skal saa stemme med de Hydrolysegrader, som ad anden Vej er beregnet for Kromikloriderne. Opgaven deler sig i to Afsnit. Af Værdierne for k_1 beregnes det grønne og af Værdierne for k_2 beregnes det blaa Kromiklorids Hydrolyse.

Afhængigheden mellem k_1 og Mængden af fri Syre. I Tabel 37 har jeg sammenstillet Resultaterne af de eksperimentelle Bestemmelser af k_1 i Opløsninger af Kromiklorid i Saltsyre. s betegner Koncentrationen af den tilsatte Saltsyre og m Kromikloridets Koncentration.

s	m	s'	k_1	k_1 ber. for $k_a = 0,00272$ $k_b = 0,0000161$
0,000415	0,00999	0,00049	0,0362	0,0356
0,001015	0,00356	0,00103	0,018	0,0183
0,001015	0,01081	0,00105	0,018	0,0180
0,002050	0,01007	0,00208	0,0104	0,0105
0,01022	0,00322	0,01022	0,0042	0,0043
0,01022	0,00852	0,01022	0,0044	0,0043
0,01020	0,00965	0,01020	0,0044	0,0043
0,01031	0,00998	0,01034	0,0044	0,0043

I Tabellen er endvidere opført en Størrelse s' . Den betegner Koncentrationen af den fri Saltsyre i Opløsningen. s' adskiller sig kun for smaa Værdier af s fra denne sidste Størrelse, den tilsatte Syremængde. Thi for større Værdier af s er Kromikloridets Hydrolyse trængt saadan tilbage, at den intet faar at sige. Man har i Følge Massevirkningsloven

$$\frac{s'(s' \div s)}{m} = K^1,$$

hvor K er det grønne Kromiklorids Hydrolysekonstant. s' er beregnet efter denne Formel, idet K er sat til $3,8 \cdot 10^{-6}$ (S. 43).

Afhængigheden mellem s' og k_1 kan bedst udtrykkes ved en Formel

$$k_1 = k_a - \frac{k_b}{s'}, \quad (1)$$

hvor k_a og k_b er to Konstanter.

¹⁾ I Nævneren skulde egentlig staa $m \div (s' \div s)$; men $s' \div s$ er saa lille i Forhold til m , at man kan se bort fra dette Led.

Ved Udjævningsregning har jeg af de 8 Værdier af k_1 beregnet de bedste Værdier af k_a og k_b .

$$k_a = 0,00272; \quad k_b = 0,0000162.$$

Værdierne, som k_1 antager for disse Værdier af k_a og k_b , er opførte i Tabel 37. Overensstemmelsen med de fundne Værdier er udmærket.

For ved Hjælp af (1) at beregne det grønne Klorids Hydrolyse beregner man blot de Værdier af s' , som efter denne Formel svarer til de Værdier af k_1 , der er funden for Begyndelsen af det grønne Kromklorids Omdannelse i vandig Opløsning.

Tabel 38.

m	k_1	s' ber. af k_1	s' ber. ad elektrom. Veje	s' ber. af Ledningsevnebest.
0,00322	0,107	0,00009	0,00010	0,00013
0,01074	0,187	0,00015	0,00019	0,00022

Tabel 38 indeholder Værdierne, som paa denne Maade beregnes for s' . Til Sammenligning er ogsaa anført de Værdier, der ad andre Veje er beregnede for s' .

Omend Overensstemmelsen mellem Værdierne for s' ikke er straalende, saa er den dog saa stor, som man kunde vente den efter de forskellige Metodens Uøjagtighed. Forøgelsen af Omdannelseshastigheden (k_1) med aftagende Koncentration af Kromkloridet passer godt med, at Hydrolysen vokser ved Fortynding. I Salt-syreopløsningerne er Hastigheden derimod uafhængig af Kromkloridets Koncentration (Tabel 37) i Overensstemmelse med, at Syremængden, s' , her ikke varierer med Kromkloridets Mængde.

Afhængigheden mellem k_2 og Mængden af fri Syre i Opløsningen. I Tabel 39 har jeg opført de Værdier af k_2 , som er funden for forskellige Værdier af Koncentrationen af Kromklorid og Saltsyre. Værdierne af k_2 er ikke saa nøjagtige som Værdierne af k_1 ; jeg har derfor for at kunne opstille en Formel for k_2 's Afhængighed af den fri Syre i Opløsningen ogsaa taget de k_2 -Værdier med i Betragtning, som faas i Slutningen af det grønne Kromklorids Omdannelse i vandig Opløsning. I Tabel 39 er under s' anført Mængden af fri Syre i Opløsningen beregnet efter Formlen

$$\frac{s'(s' \div s)}{m \div (s' \div s)} = K; \quad s' = \frac{s \div K + \sqrt{(s \div K)^2 + 4mK}}{2},$$

idet K , det blaa Kromklorids Hydrolysekonstant, er sat lig $0,9 \cdot 10^{-4}$ (S. 25).

Tabel 39.

s	m	s'	k_2	k_2 beregnet
0	0,00322	0,000495	0,0083	0,0083
0	0,01074	0,00094	0,0036	0,0039
0,001015	0,00356	0,00125	0,0030	0,0028
0,001015	0,01086	0,00159	0,0020	0,0021
0,00205	0,01007	0,00250	0,0013	0,0013

<i>s</i>	<i>m</i>	<i>s'</i>	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₂ beregnet
0,01022	0,00332	0,01025	0,00031	} 0,00031
0,01022	0,00852	0,01030	0,00032	
0,01020	0,00965	0,01029	0,00032	
0,01031	0,00998	0,01043	0,00032	

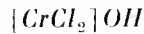
*k*₂'s Forandring med *s'* kan udtrykkes ved følgende Ligning

$$k_2 = 10^{-7} \left(\frac{31}{s'} - \frac{0,005}{(s')^2} \right).$$

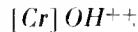
Værdierne, som beregnes efter denne Formel, er i Tabellen angivet under *k*₂ beregnet. Ogsaa for *k*₂'s Vedkommende slutter Kromikloridets Omdannelse i vandig Opløsning sig godt til Omdannelsen i saltsure Vædsker, naar man tager Hydrolysegraden med i Betragtning.

Efter at nu Begyndelsesværdierne af *k*₁ og Slutningsværdierne af *k*₂ for vandige Kromikloridopløsninger er funden at være i Overensstemmelse med de Værdier af *k*₁ og *k*₂, som er funden i saltsure Vædsker, er der kun tilbage at undersøge om *k*₁ og *k*₂'s Aftagen i de vandige Opløsninger ogsaa er bestemt ved den voksende Syremængde i Opløsningen.

Vi maa først finde, hvor stor Hydrolysen er i en Blanding af flere Salte med forskellig Hydrolyse. Vi antager, at vi har en Opløsning af en Række Salte, der alle er stærkt dissocierede og alle er Salte af stærke Syrer med forskellige svage Baser, samt endvidere, at alle de basiske Hydrolyseprodukter kun indeholder en Hydroksylgruppe, altsaa for det grønne Kromiklorids Vedkommende er:



og for det blaa Kromiklorids Vedkommende:



o. s. fr.

Man har da, naar man kalder de molekulære Koncentrationer¹⁾ af Saltene *c*₁, *c*₂ ... *c*_{*n*} og deres Hydrolysegrader *x*₁, *x*₂ ... *x*_{*n*} samt Hydrolysekonstanterne *K*₁, *K*₂ ... *K*_{*n*},

$$(c_1x_1 + c_2x_2 \dots + c_nx_n) c_1x_1 = K_1c_1(1 \div x_1)$$

$$\vdots$$

$$(c_1x_1 + c_2x_2 \dots + c_nx_n) c_nx_n = K_nc_n(1 \div x_n).$$

Hvis Hydrolysen af Saltene er lille, kan man se bort fra Faktorerne $1 \div x$ paa højre Side af Ligningerne; og man faar da ved Addition og Kvadratroduddragning:

$$c_1x_1 + c_2x_2 \dots + c_nx_n = s' = \sqrt{K_1c_1 + K_2c_2 \dots + K_nc_n}.$$

I Begyndelsen af det grønne Kromiklorids Omdannelse indeholder Opløsningen foruden grønt Kromiklorid kun det første Omdannelsesprodukt, Monoklorokromiklorid. Formlen for Mængden af fri Syre kommer da til at lyde:

¹⁾ Grammolekyler Kation pr. Liter.

$$s' = 1 K_1 c_1 + K_2 c_2, \quad (1)$$

hvor c_1 er Koncentrationen af det grønne Klorid og c_2 Koncentrationen af Monoklorokromiklorid samt K_1 og K_2 disse Saltes Hydrolysekonstanter. Af Værdien for k_1 til de forskellige Tidspunkter af Omdannelsen kan man regne sig til Syremængden s' af Formlen:

$$k_1 = 0,00272 + \frac{0,0000161}{s'}$$

$$s' = \frac{0,0000161}{k_1 - 0,00272};$$

og af s' kan man ved Hjælp af (1) beregne K_2 , Monoklorokromikloridets Hydrolysekonstant; thi K_1 kendes (lig $2,3 \cdot 10^{-6}$ beregnet af k_1 S. 65), og c_1 og c_2 kan beregnes af Ledningsevnsens Værdi:

$$c_2 = m \cdot \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\frac{1}{2}(\lambda_\infty + \lambda_0)} \text{ og } c_1 = m \div c_2.$$

I Tabel 40 og 41 er angivet Resultaterne af disse Beregninger.

Tabel 40.

0,00322 molar Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand, 25°.

t	λ_t	k_1	s'	K_2
0	103,1			
2	148,9			
4	174,8	0,133	0,00012	$7,3 \cdot 10^{-6}$
6	192,8	0,109	15	9,8
9	212,9	0,102	16	9,5
∞	394,5			

Tabel 41.

0,01071 molar Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand, 25°.

t	λ_t	k_1	s'	K_2
0	97,9			
3	131,6			
6	151,1	0,077	0,00022	$8,1 \cdot 10^{-6}$
9	165,1	0,070	24	8,6
12	176,5	0,064	26	9,1
15	185,5	0,054	31	13
∞	340,0			

De beregnede K_2 -Værdier viser i Tabel 41 en Stigning for $t = 12 - 15$, som dog antagelig skyldes det paa dette Tidspunkt dannede blaa Kromiklorid. Da nemlig K_3 er meget større end K_2 og K_1 , behøver c_3 , Koncentrationen af det blaa Klorid, ikke at være stor, førend Leddet $c_3 \cdot K_3$ faar Indflydelse i den fuldstændige Formel for den fri Syremængde:

$$s' = \sqrt{c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3}.$$

Af Tabellerne fremgaar, at K_2 , Monoklorokromikloridets Hydrolysekonstant, er ca. $8 \cdot 10^{-6}$.

De Værdier for k_2 , som er bestemt for Slutningen af Kromikloridets Omdannelsesproces i Vand, vokser ogsaa, efterhaanden som Processen skrider frem. Af k_2 's Værdier kan man beregne Koncentrationen af fri Syre til de forskellige Tider efter Formlen:

$$k_2 = 10^{-7} \cdot \left(\frac{31}{s'} + \frac{0,0005}{(s')^2} \right).$$

$$s' = 10^{-7} \cdot \frac{31}{k_2} + 0,00008.$$

De saaledes fundne Værdier for s' skal passe med de Værdier for s' , som uledes af Formlen:

$$s' = \sqrt{c_2 K_2 + c_3 K_3},$$

hvor c_2 og c_3 er Koncentrationerne af Monoklorokromiklorid og af blaåt Kromiklorid,

$$c_3 = m \frac{\lambda_\infty - \lambda_t}{\frac{1}{2}(\lambda_\infty + \lambda_0)} \quad c_2 = m - c_3$$

og hvor K_2 og K_3 , Hydrolysekonstanterne for disse Stoffer, er sat til

$$K_2 = 8 \cdot 10^{-6}, \quad K_3 = 0,82 \cdot 10^{-4} \text{ } ^1).$$

I Tabel 42 kan de ad forskellige Veje fundne Værdier for s' sammenlignes.

Tabel 42.

0,0074 molar Oplosning af grønt Kromiklorid i Vand, 25°.

t	λ_t	k_2	s' ber. af k_2	s' ber. af Hydrolysekonstanter
0	97,9			
90	266,5			
120	278,1	0,00572	0,00062	0,00065
180	294,5	514	68	67
240	305,0	137	79	78
360	318,6	110	81	85
480	326,5	381	89	87
∞	340,0			

Overensstemmelsen er saa god, som man kan forlange den.

Hermed er det vist, at det virkelig er muligt at opbygge en udtømmende Teori for det grønne Kromiklorids Omdannelse ved 25° ved at antage, at Hastighedskonstanternes Størrelser kun afhænger af Mængden af fri Syre i Oplosningen.

¹⁾ Naar K_3 har denne Værdi, faar Syremængden i en 0,0074 molar Oplosning af blaåt Kromiklorid efter Formlen $s' = \sqrt{K_3 \cdot m}$ samme Værdi som efter Formlen $\frac{s'}{m - s'} = 0,9 \cdot 10^{-4}$.

8. Omdannelseshastighedens Ændring med Temperaturen.

De enkelte Forsøg, som jeg har anstillet ved $19,85^\circ$, og GUBSERS Forsøg ved 1 tillader at beregne Temperaturkoefficienter for k_1 og k_2 . I Steden for at gennemføre den besværlige Udregning af k_1 og k_2 for Omdannelserne i vandige Opløsninger ved 1° og ved $19,85^\circ$ har jeg sammenlignet disse Omdannelser med Omdannelserne ved 25° , idet jeg har beregnet de Tider (i Minutter), der medgaar til at 10%, 20%, 30% o. s. v. af Omdannelsen foregaar. Denne Beregning har jeg foretaget ved grafisk Interpolation ud fra Angivelserne i Tabellerne 18, 19, 31, 32, 33, 34. Tabel 43 indeholder de fundne Tal.

Tabel 43.

De Tider (t), der under forskellige Omstændigheder medgaar, inden Omdannelsen naar en bestemt Grad (α).

	0,01074 <i>m</i> 25°	0,00322 <i>m</i> 25°	0,0007 <i>m</i> 19,85°	0,00008 <i>m</i> 19,85°	0,00034 <i>m</i> 19,85°	0,00000 <i>m</i> 1°
α	t	t	t	t	t	t
10%	2,0	1,1	7,2	3,8	2,1	100
20%	5,1	2,9	19,7	10,5	6,5	277
30%	10,4	5,7	39,6	21,4	12,9	546
40%	18,8	10,4	72,0	38,5	23,1	920
50%	31,5	17,5	126,0	65,0	38,8	1350
60%	52,8	28,4	..	111,0	63,3	..
70%	93,0	46,6	..	193,0	108	..
80%	165,0	79	..	354	182	..
90%	325	154	..	672

Ovenover hver Række t -Værdier staar angivet Kromkloridets molære Koncentration og Temperaturen. I Tabel 44 har jeg divideret alle t -Værdierne med de t -Værdier, som laas for 0,01074 molær Kromkloridopløsning ved 25° . Disse Kvotienter (Q) angiver, hvormeget langsommere Processen forløber end i 0,01074 molær Opløsning ved 25° . At Q -Værdierne ikke varierer videre med α , viser, at Omdannelsen under de forskellige Omstændigheder forløber ensartet, at altsaa k_1 og k_2 aftager i samme Forhold i Løbet af Processen som i 0,01074 molær Opløsning ved 25° .

Tabel 44.

	0,01074 <i>m</i> 25°	0,00322 <i>m</i> 25°	0,0007 <i>m</i> 19,85°	0,00008 <i>m</i> 19,85°	0,00034 <i>m</i> 19,85°	0,00000 <i>m</i> 1°
α	Q	Q	Q	Q	Q	Q
10%	1	0,55	3,60	1,90	1,20	50,0
20%	1	0,57	3,86	2,06	1,27	54,3
30%	1	0,55	3,80	2,06	1,24	52,5
40%	1	0,55	3,83	2,05	1,23	48,9
50%	1	0,55	4,00	2,06	1,23	42,8
60%	1	0,54	..	2,11	1,20	..

	0,01071 <i>m</i>	0,00322 <i>m</i>	0,0307 <i>m</i>	0,00098 <i>m</i>	0,00331 <i>m</i>	0,00800
	25°	25°	19,85°	19,85°	19,85°	1
"	<i>Q</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>
70 %	1	0,50	..	2,08	1,16	
80 %	1	0,48	..	2,15	1,10	
90 %	1	0,47	..	2,07	.	

Af den tidligere udledede Formel for λ_t :

$$\lambda_t = \lambda_\infty \div \frac{\lambda_\infty \div \lambda_0}{2} \cdot \left(\frac{k_1 \div 2k_2}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_2 t} \right)$$

ser man, at hvis Tiden, der bruges til en bestemt Omdannelsesgrad, bliver *Q* Gange større, maa k_1 og k_2 være *Q* Gange mindre. Af Tabel 44 har jeg saaledes kunnet beregne, hvormange Gange k_1 og k_2 er mindre i de forskellige Opløsninger end i 0,01071 molar Opløsning ved 25° for k_1 's Vedkommende har jeg taget Middeltallet af de *Q*-Værdier, som svarer til $\alpha = 10\%$, 20% ... 50% , og for k_2 's Vedkommende Middelværdien af *Q* for $\alpha = 60\%$... 90% .

Tabel 45.

	0,01071 <i>m</i>	0,00322 <i>m</i>	0,0307 <i>m</i>	0,00098 <i>m</i>	0,00331 <i>m</i>	0,00800
	25°	25°	19,85°	19,85°	19,85°	1°
<i>Q</i> (k_1)	1	0,55	3,82	2,03	1,23	49,5
<i>Q</i> (k_2)	1	0,47	..	2,11	1,10	..

Efter den i det foregaaende givne Teori maa k_1 og k_2 (ved samme Temperatur) vokse omtrent proportionalt med Kvadratroden af Fortyndingen $\left(\frac{1}{m}\right)$. Hydrolysegraden vokser nemlig omtrent proportionalt med Kvadratroden af Fortyndingen, følgelig aftager den absolute Syrekonzentration proportionalt med Kvadratroden af Fortyndingen, og *k*-Værdierne kan med Tilnærmelse sættes omvendt proportionale med Syrekonzentrationen (bedst k_1). Denne Relation, som bekræftes ved de Værdier for *Q*, som er funden for forskellige Koncentrationer ved konstant Temperatur (19,85° og 25,0°), tillader at beregne de *Q*-Værdier, som netop svarer til Omdannelsen i 0,01071 molar Opløsning ved de forskellige Temperaturer. Resultaterne af denne Beregning er følgende.

Omdannelsen i 0,01071 molar Opløsning af grønt Kromiklorid.

	25,0°	19,85°	1
<i>Q</i> (k_1)	1	1,96	42,7
<i>Q</i> (k_2)	1	2,04	..

Herelfter er k_1 's Forøgelse mellem 19,85° og 25,0° saa stor, at den svarer til, at k_1 bliver 3,70 Gange større for hver 10°. Mellem 1° og 25° bliver k_1 gennemsnitlig 4,80 Gange større for hver 10°. k_2 's Forandring mellem 19,85° og 25,0° svarer til, at den bliver 4,00 Gange større for hver 10°.

Disse store Temperaturkoefficienter staar i god Overensstemmelse med nogle Smaaforsøg, som jeg har udført ved 75°. En 0,05 molær Opløsning af grønt Kromiklorid ophededes hurtigt i et Reagensglas med Termometer i til 75°, holdtes der en bestemt Tid og afkøledes hurtigt under Vandhanen. Efter 1 Minuts Ophedning til 75° var Opløsningen endnu kraftigt grøn; efter et Minut ved 75° havde den endnu ikke helt antaget den blaa-grønne Farve, som den fik efter 4 og 11 Minutters Ophedning, og som en lige saa stærk Opløsning af blaat Kromiklorid ogsaa antog efter 1 Minuts Ophedning til 75°. Man kan herefter antagelig sætte, at til $\alpha = 90$ svarer $t = 1$. I en 0,01 molær Opløsning bliver da $t = 1 \cdot \sqrt[5]{\frac{1}{5}} = 0,45$, d. v. s. 720 Gange mindre end ved 25°, Omdannelseshastigheden altsaa ligesaa mange Gange større. Dette svarer til, at Reaktionshastigheden bliver 3,73 Gange større for hver ti Graders Temperaturstigning.

En ganske momentan Ophedning til Kogning var tilstrækkelig til at skaffe en 0,05 molær Opløsning af blaat eller grønt Kromiklorid samme Farve (blaa-grøn).

9. Forklaring paa Saltsyrens negativ katalyserende Virkning.

Naar man erindrer, at en Opløsning af grønt Kromiklorid øjeblikkelig gaar over til blaat Klorid ved at fældes med en Base og derpaa overmættes med Saltsyre (RECOURA), ligger det nær at antage, at det basiske Hydrolyseprodukt af det grønne Kromiklorid meget hurtigt spalter Klor fra i Form af Iøn. Hvis dette er Tilfældet, forstaas, at jo mere Syre der er i Opløsningen, desto langsommere foregaar Fraspaltningen af Klore, thi desto mindre Del af Kromet findes som Hydroksylforbindelse. Hvis man antager, at baade den grønne Diklorokromion $CrCl_2^+$ og Hydrolyseproduktet $CrCl_2OH$ spalter Klor fra, faas som Udtryk for k_1 , Hastighedskonstanten for det grønne Klorids Omdannelse,

$$k_1 = k_1' \cdot \alpha + k_1''(1 - \alpha) = k_1'' + (k_1' - k_1'')\alpha,$$

hvor α er Hydrolysegraden og k_1' og k_1'' Hastighedskonstanterne for Omdannelsen af Stofferne $CrCl_2^+$ og $CrCl_2OH$.

Man har $\frac{\alpha \cdot s'}{1 - \alpha} = K$, hvor K er Hydrolysekonstanten for det grønne Klorid og s' Koncentrationen af fri Syre. Heraf faas:

$$\alpha = \frac{K}{s'} \cdot (1 - \alpha),$$

hvilket indsat i Formlen for k_1 , naar samtidig Faktoren $1 - \alpha$ bortkastes som værende meget nær lig 1, giver:

$$k_1 = k_1'' + (k_1' - k_1'') \frac{K}{s'}.$$

1) Hvis man ikke vil bortkaste Faktoren $1 - \alpha$, faas $\alpha = \frac{K}{s' + K}$, altsaa

$$k_1 = k_1'' + (k_1' - k_1'') \cdot \frac{K}{s' + K}.$$

I denne Formel findes ikke mere den Vanskelighed, at til en nendelig lille Syrekoncentration skulde

Dette er en Formel af samme Art som den, der er funden for k_1 ved Forsøgene

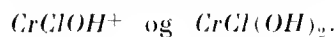
$$k_1 = 0,00272 + \frac{0,0000162}{s'}$$

Hvis K sættes til $3,8 \cdot 10^{-6}$ (S. 43), bliver

$$k_1' = 4,26 \text{ og } k_1'' = 0,00272.$$

Heraf ses, at Hydrolyseproduktet $CrCl_2OH$ ved samme Koncentration omsætter sig ca. 1560 Gange hurtigere end Ionen $CrCl_2^+$.

For at få den Formel frem, der er funden for k_2 , Omdannelseshastigheds-konstanten for Monoklorokromikloridet, maa man antage, at Ionen $CrCl^{++}$ ikke spalter Klor fra med maalelig Hastighed, men dette derimod er Tilfældet med de to Hydrolyseprodukter

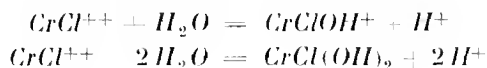


Man faar da

$$k_2 = k_2' \cdot \alpha + k_2'' \cdot \beta,$$

hvor α angiver den Brøkdæl af Kromet, der findes som $CrClOH^+$, og β den Brøkdæl, der findes som $CrCl(OH)_2$, samt k_2' og k_2'' disse Stoffers Omdannelseshastigheds-konstanter.

Af Ligningerne for Hydrolyseprodukternes Dannelse,



følger, at

$$\frac{[CrClOH^+]}{[CrCl^{++}]} = \frac{c'}{[H^+]} \text{ og } \frac{[CrCl(OH)_2]}{[CrCl^{++}]} = \frac{c''}{[H^+]^2},$$

hvor Formlerne i Klamme betegner vedkommende Stofs molære Koncentration og c_1 og c_2 er Konstanter. Hvis Hydrolysegraden kun er ringe, kan man sætte

$$\alpha = \frac{[CrClOH^+]}{[CrCl^{++}]} = \frac{c'}{[H^+]} = \frac{c'}{s'} \text{ og } \beta = \frac{[CrCl(OH)_2]}{[CrCl^{++}]} = \frac{c''}{[H^+]^2} = \frac{c''}{(s')^2},$$

og faar da ved Indsætning i k_2 's Formel

$$k_2 = \frac{k_2' \cdot c'}{s'} + \frac{k_2'' \cdot c''}{(s')^2},$$

medens den eksperimentelt fundne Formel er

$$k_2 = \frac{31 \cdot 10^{-7}}{s'} + \frac{5 \cdot 10^{-10}}{(s')^2}.$$

Naar man for c' , Monoklorokromikloridets Hydrolysekonstant, sætter $8 \cdot 10^{-6}$ (S. 68), bliver

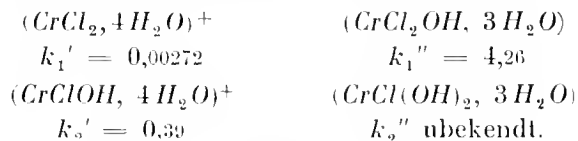
svare uendelig stor Omdannelseshastighed, hvilket tidligere har afskrækket fra Formler for negativ katalytisk Virkning, som den her eksperimentelt fundne (TROFF: Zeitschr. f. phys. Ch. 45, 661, 1903). Forskellen mellem den eksperimentelt fundne og den nøjagtige teoretiske Formel kommer først frem ved meget smaa Værdier af s' , da K i Nævneren ellers forsvinder ved Siden af s .

$$k_2' = \frac{10^{-7} \cdot 31}{10^{-6} \cdot 8} = 0,39.$$

k_2'' kan derimod ikke beregnes, da c'' ikke kendes.

I de basiske Hydroksylforbindelser indtager OH sandsynligvis en lignende Stilling som det fast bundne Klor i det grønne Kromiklorid og fortrænger Vandmolekyler fra deres Plads ved Kromatomer. Jeg har allerede tidligere (S. 29) nævnt denne Antagelse og begrundet den med, at næsten alle basiske Kromsalte og Krombaser for hver Hydroksylgruppe indeholder et Molekyle Vand mindre end de tilsvarende Salte. Og desuden viser de basiske Saltes afvigende Farver og ringe Dissociation, at de basiske Forbindelser ikke er de primært dannede Ionadditionsprodukter: thi disse plejer at have lignende Farve som Ionerne og at følge OSTWALD-BRÆDIGS Regel for elektrolytisk Dissociation (sammenlign hermed ogsaa PFEIFFERS¹⁾ Betragtning af de basiske Salte som Pseudobaser).

De Stoffer, hvis Omdannelseshastighed betinger det grønne Kromiklorids Omdannelse, og deres Hastighedskonstanter bliver herefter:



Det bliver efter disse Formler forstaaeligt, at Hydrolyseprodukterne let spalter Klor fra. Jo færre Vandmolekyler der findes ved Kromet, desto hurtigere reagerer Stoffet under Vandoptagelse og Fraspaltning af Klor. Jeg vil i denne Sammenhæng gøre opmærksom paa den øjeblikkelige Sonderdeling i Vand af de røde Kromikloriddobbeltsalte, som primært giver den vandfattige Ion $(CrCl_5H_2O)^-$, og paa den af PFEIFFER²⁾ antagne hurtige Sonderdeling af $CrCl_3, 3H_2O$, som han efter sine Forsøg tror er udissocieret.

Den store Temperaturkoefficient, som karakteriserer Kromikloridets Omdannelseshastighedskonstanter, bliver let forstaaelig, naar man antager, at det er Hydrolyseprodukterne, hvis Omdannelse man hovedsagelig maaler; thi selv om deres Omdannelseshastighed forøges efter en normal Temperaturkoefficient, saa vil det, at Hydrolysen forøges med Temperaturen, bevirke, at Kromikloridets Omdannelse stiger efter en stærkere Skala. Hvis man ved forskellige Temperaturer sammenlignede Reaktionshastigheden i Oplosninger, der havde samme Koncentration af fri Syre, vilde man faa en endnu større, altsaa endnu mere unormal, Temperaturkoefficient.

10. Tidligere Anskuelser om negativ Katalyse og den her fremsatte Forklaring paa Saltsyrens Virkning.

Medens vort Kendskab til positive Katalysatorer, i hvert Fald hvad angaar Kendsgærninger, er ret betydeligt, forholder det sig anderledes med vort Kendskab

¹⁾ PFEIFFER: Zeitschr. f. anorg. Ch. **31**, 414 (1902).

²⁾ PFEIFFER: Ber. d. deut. chem. Ges. **34**, 2559 (1901).

til de negative Katalysatorer, de som formindsker Reaktionshastigheden. Begrebet negativ Katalyse er egentlig først indført af BIGELOW¹⁾ i 1898, selv om man ogsaa tidligere kendte en Række Forhold, der horte til dette Begreb. Og hverken BIGELOW eller de senere Iagttagere, TITOFF²⁾ og YOUNG³⁾, er det lykkedes at erholde saa nøjagtige Tal for Virkningen af negative Katalysatorer, som der fordres til en Formulering af Virkningen i en Formel. Dette har vanskeliggjort Uddannelsen af bestemte Anskuelse om den negative Katalyse.

Alle Teorier om Katalysen i homogene Systemer kan deles i to Grupper. I den ene Gruppe sættes Katalysatorens katalyserende Virkning i Forbindelse med dens Virkning paa Opløsningsmidlets Egenskaber (paa „Mediet“). Saaledes har for Eksempel BUCHBÖCK⁴⁾ vist, at de katalytiske Virkninger af en Række Stoffer paa Sonderdelingen af Kulstofoxysulfid gaar nogenlunde parallelt med deres Forandring af Opløsningens indre Gnidning. Det er indlysende, at man efter denne Teori kan forudse Eksistensen af baade positive og negative Katalysatorer. BUCHBÖCK har ogsaa baade arbejdet med positive og negative Katalysatorer og vist deres formindskende resp. forstorrende Indflydelse paa den indre Gnidning. Hypoteser af denne Art, som i mange Tilfælde ntvivlsomt vil have deres Berettigelse, slaar dog ikke til i de Tilfælde, hvor meget smaa Stofmængder udøver stor katalytisk Virkning. For disse Tilfælde kan man derimod bruge Katalysehypoteser af den anden Gruppe, hvor Katalysen forklares paa Grundlag af Massevirkningsloven ved Hjælp af Dannelsen af Mellemprodukter. CLÉMENT og DESORMES⁵⁾ var de første, der fremsatte en Teori af denne Art. De mente, at Grunden til, at Kvælstofilter fremskyndede Svovlsyrlings Forbindelse med Ilt, var, at Kvælstofveilde forbandt sig med Ilt til et Mellemprodukt, der kunde ilte Svovlsyrling under Gendannelse af Kvælstofveilde.

OSTWALD paastaar i sit Foredrag over Katalyse⁶⁾, at efter denne Anskuelse kan Virkningen af negative Katalysatorer ikke forklares, ja staar i Modstrid med denne Teori. Senere har TITOFF⁷⁾ anført, at (som LUTHER først har udtalt) Virkningen af negative Katalysatorer kan forklares i Overensstemmelse med denne Teori, naar man antager, at den negative Katalysator tilintetgør en tilstedeværende positiv. Ved første Øjekast synes man ikke, at Saltsyrens negativ katalytiske Virkning paa Kromikloridets Omdannelse kan forklares paa denne Maade, idet der ingen positiv Katalysator er. Man kan imidlertid opfatte Hydroksylionerne, der rigtignok findes i overmaade ringe Mængde⁸⁾, som positive Katalysatorer ved Processen, der virker ved, at de med Kromikloridionerne danner basiske Salte, som omsætter sig hurtigt. Syretilsetning formindsker Hydroksylionernes Koncentration og derigennem

¹⁾ BIGELOW: Zeitschr. f. phys. Ch. **26**, 493 (1898).

²⁾ TITOFF: Zeitschr. f. phys. Ch. **45**, 641 (1903).

³⁾ YOUNG: Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 140 (1900); **24**, 297 (1901).

⁴⁾ BUCHBÖCK: Zeitschr. f. phys. Ch. **23**, 123 (1897); **34**, 229 (1900).

⁵⁾ CLÉMENT og DESORMES: Ann. de Ch. **59**, 329 (1806).

⁶⁾ OSTWALD: Vortrag über Katalyse. (1901). S. 14.

⁷⁾ I. c. S. 662.

⁸⁾ I 0,01 normal Saltsyreopløsning er Hydroksylionernes Koncentration kun ca. 10^{-12} .

Omdannelseshastigheden. Hvorvidt man vil anlægge denne Betragtningmaade, hvorefter ogsaa her den negative Katalysator kun virker ved at fjerne en positiv Katalysator, eller man antager Syrens Indflydelse for mere direkte, bliver et formelt Spørgsmaal af mindre Interesse. Det væsentlige er, at det er lykkedes ved Hjælp af Massevirkningsloven at forstaa og formulere Saltsyrens Virkning paa Kromikloridets Omdannelse ikke blot kvalitativt, men ogsaa kvantitativt.

Mange andre Tilfælde af Syrens formindskende Indflydelse paa Reaktionshastigheden kan sikkert formuleres paa lignende Maade, som det er gjort her for Kromikloridomdannelsens Vedkommende. Jeg vil blandt saadanne Tilfælde nævne Syrernes Evne til at hindre Sonderdelingen af mange Metalammoniaksalte. Saaledes sonderdeles en vandig Opløsning af Kloroaaquotetramminkromiklorid ved Kogning under Udvikling af Ammoniak. Efter Tilsætning af lidt Saltsyre lader den vandige Opløsning sig koge uden Sonderdeling. Ogsaa det Forhold, at Ferrosalte iltes langsommere i stærkt sur end i svagt sur Vædske, horer antagelig herhen. MANCHOT¹⁾ har fremhævet det sandsynlige i, at Hydrolyseprodukterne af Ferrosaltet spillede en væsentlig Rolle ved Ferrosaltes Iltning, idet alle Midler, der forstærker Hydrolysen, fremskynder Iltningen, medens omvendt Tilsætning af Syrer, der formindsker Hydrolysen, svækker Iltningshastigheden.

¹⁾ MANCHOT: Ber. d. deut. ch. Ges. **34**, 2489 (1901).

VII. Kromikloridets Ligevægtsforhold i stærke Opløsninger.

1. Indledning.

Det er tidligere (S. 57) omtalt, at Fraspaltningen af Klorret fra Kromikloriderne med kompleks bunden Klor praktisk talt gaar til Ende i fortyndede Opløsninger ved 25° , saa at Processen kan betragtes som irreversibel. Forholdet er anderledes i stærke Opløsninger. Allerede LOEWEL¹⁾ har vist, at en violet Opløsning af Kromiklorid ved Indtørring over Svovlsyre bliver grøn, efterhaanden som den bliver stærkere. Og senere har RECOURA²⁾ undersøgt denne Omdannelse nøjere. Han har ophedet Blandinger af Vand og grønt Kromiklorid til 80° og derpaa efter Afkøling maalt Blandingsens Fældningsvarme med Natron. Da Fældningsvarmen for det violette Klorid er 22,2 Kal., medens den for det grønne Klorid er 31,5 Kal., kan RECOURA af Størrelsen af Blandingsens Fældningsvarme faa et Maal for Omdannelsesgraden ved forskellige Koncentrationer. Han kunde saaledes vise, at grønt Kromiklorid i 1-molar Opløsning (1 Del Klorid i ca. 3 Dele Vand) temmelig fuldstændig omdannes til violet Klorid ved Ophedning til 80° , idet ca. 82 % af Omdannelsen foregaar. Derimod omdannes det kun i ganske ringe Grad, naar det ophedes med $\frac{1}{4}$ af sin egen Vægt Vand. RECOURA viste ogsaa, at det Kromihydroksyd, som udfældes af de opvarmede Opløsninger med Natriumhydroksyd, stadig var det samme. Opløst i Saltsyre gav det altid en blaaviolet Opløsning af Kromiklorid under Udvikling af samme Varme. Dette er af Interesse, fordi det viser, at der ved Ophedningen ikke er dannet kompleks basiske Salte. Saadanne Salte dannes ved Ophedning af fortyndede Kromikloridopløsninger.

RECOURAS Tal er imidlertid ikke egnede til at lægges til Grund for kvantitative Beregninger. Dels kan man ikke af dem beregne Mængderne af de Stoffer, som dannes ved Ophedningen, fordi der baade dannes Monoklorokromiklorid og blaat Kromiklorid³⁾. Og dernæst er de termokemiske Tal ikke i Besiddelse af nogen stor Nøjagtighed. Man faar endvidere ikke at vide, om Ligevægten virkelig er naaet under Ophedningen, og om den ikke er forandret under Afkølingen, og inden Maalingen af Neutralisationsvarmen finder Sted.

¹⁾ LOEWEL: Journ. de Pharm. (3) 7, 342 (1845).

²⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de ph. (6) 10, 32 (1887).

³⁾ Denne Indvending rammer ogsaa de i allernyeste Tid af J. OLIE (Zeitschr. f. anor. Chemie 51, 29 (1906)) udførte Bestemmelser af Ligevægtstilstanden i konc. Kromikloridopløsninger.

Inden jeg gaar over til at meddele de Forsøg, som jeg har udført, vil jeg fremsætte, hvad man efter Massevirkningsloven kan sige om Ligevægten mellem Kromikloriderne.

2. Massevirkningslovens Anvendelse paa Ligevægten mellem det grønne og det blaa Kromiklorid.

Ligningen, som udtrykker det grønne Klorids Overgang til blaat, er følgende:



Efter denne Ligning foregaar Omdannelsen under Optagelse af to Molekyler Vand. Ligningen er skreven saaledes, fordi det efter WERNER og GUBSERS¹⁾ Arbejde er rimeligt, at det blaa Klorid indeholder to Molekyler „Konstitutionsvand“ mere end det grønne. Men da maaske alle Ionerne, som de fleste andre Ioner og neutrale Molekyler, endvidere indeholder en Del „Hydratvand“²⁾, er det ikke muligt at angive det Antal Vandmolekyler, som i Virkeligheden optages ved Omdannelsen. Da Ionernes Antal forøges ved Dannelsen af det blaa Klorid, er det sandsynligt, at der optages mere end de to Molekyler Vand, som er opført i Ligningen. Lad os kalde det Antal, der optages, m . Man har da

$$\frac{c_{gr}}{c_{bl}} = k \frac{c_{Cl^+}^2}{c_{H_2O}^m} ,$$

hvor c_{gr} , c_{bl} , c_{Cl^+} og c_{H_2O} er de virksomme Masser henholdsvis af Ionerne $Cr(H_2O)_4Cl_2^{+2}$, $Cr(H_2O)_6^{+++}$, Cl^- og af Vandet. Jo mindre Vandets virksomme Masse er, desto mere bliver Ligevægten forskudt henimod det grønne Salt. Men Vandets virksomme Masse vil først begynde at forandre sig noget videre ved de stærke Oplosninger, og først i disse vil en Forandring i denne Faktor derfor bevirke en betydelig Forskydning af Ligevægten.

Et Maal for Formindskelsen af Vandets virksomme Masse i Oplosningen har man i Oplosningens Frysepunktssænkning. For det første er nemlig Vandets virksomme Masse i Oplosningen, μ , proportional med Oplosningens Damptryk p . Hvis μ_0 og p_0 er rent flydende Vands virksomme Masse og Damptryk, hvor man altsaa:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{p}{p_0} .$$

Ved Frysepunktet er Oplosningens Damptryk p endvidere lig Isens Damptryk p_1 , og for denne sidste Størrelse gælder (se OSTWALDS Lehrbuch der allgem. Chemie I, 758):

$$\lg \frac{p_1}{p_0} = 0,00954 \cdot t ,$$

¹⁾ WERNER og GUBSER: Ber. d. deut. ch. Ges. **34**, 1579 (1901).

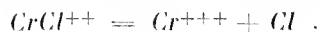
²⁾ Angaaende Hydrater i vandig Oplosning se f. Eks. E. BAUR: Von den Hydraten in wässriger Lösung. Ahrens Vortragsammlung, 1903. JONES og GETMAN: Zeitschr. f. phys. Ch. **49**, 385 (1904). BOUSFIELD: Zeitschr. f. phys. Ch. **53**, 257 (1905).

hvor t er Temperaturen i Celsiusgrader. Naar Frysepunktssænkningen betegnes med J , maa man derfor have

$$\lg \frac{\mu''}{\mu_0} = \div 0,0054 \cdot J.$$

Man kan antage, at en 1-molær Kromikloridopløsning har en Frysepunktssænkning paa ca. 10° , saaledes som en 1-molær Krominitratopløsning og Aluminiumkloridopløsning har det efter Bestemmelser af JONES¹⁾. Forandringen i Vandets virksomme Masse, naar man gaar fra en stærkt fortyndet Opløsning til en 1-molær Opløsning, bliver herefter kun 20 ^oo. Men naar Opløsningen bliver ca. 1-molær og stærkere, begynder den virksomme Masse af Vandet at aflage efter en langt stærkere Maalestok og bliver derved Hovedfaktoren, som bidrager til at forskyde Omdannelseslignevægten. Derimod finder der en kraftig Forskydning Sted i Omdannelseslignevægten i de fortyndede Opløsninger paa Grund af Forandringen i Klorionernes virksomme Masse. I 1-molær Opløsning er Klorionernes virksomme Masse vel omtrent 50 Gange saa stor som i 0,01 molær Opløsning; og følgelig bliver Forholdet mellem grønt og blaåt Kromiklorid af den Grund ca. 2500 Gange større i 1-molær Opløsning end i 0,01 molær Opløsning.

Ligningen, som udtrykker Monoklorokromikloridets Overgang til blaåt Kromiklorid, er:



Naar vi endvidere antager, at m Molekyler Vand bliver bunden ved Processen, faas Lignevægtsligningen:

$$\frac{c_{\mu}}{c_{bl}} = k \cdot \frac{c_{Cl}}{c_{H_2O}^m},$$

hvor c_{μ} betegner Koncentrationen af Monoklorokromiionen. Forholdet mellem Monoklorokromiklorid og blaåt Kromiklorid bliver efter denne Ligning over 50 Gange større i 1-molær Opløsning end i 0,01 molær Opløsning.

Disse Tal maa naturligvis kun tages som et Overslag. Men det bliver dog efter dem forstaaeligt, at Omdannelsen virkelig kan betragtes som irreversibel i 0,01 molær Opløsning, selv om den langt fra gaar helt til Ende i 1-molær Opløsning.

I de stærkeste Opløsninger faar Forandringen i Klorionernes virksomme Masse ikke meget at sige; thi da det meste af Saltene her findes udissocieret, er der ikke forbunden nogen videre Fraspaltning af Klorioner med Overgangen af grønt Kromiklorid til blaåt. Processen bestaar her nærmest i, at det udissocierede grønne Kromiklorid optager Vand og giver udissocieret blaåt Klorid.

3. Eksperimentelle Bestemmelser af Omdannelsesforholdene i de stærke Opløsninger.

Min Hensigt med de følgende Maalinger har ikke været at søge at opstille Formler for Processernes Forløb i de stærke Opløsninger. Hvis man ønsker at

¹⁾ JONES: Journ. de ch. phys. 3, 455 (1905).

undersøge koncentrerede Opløsningers Love, bør man undersøge Tilfælde, der er mindre komplicerede end dette, og hvor Bestemmelserne af Omdannelsesgraden er nøjagtigere end her. Men for at faa et Overblik over Forholdene og for at vise, at Ligevægten kvalitativt forandrer sig i Overensstemmelse med, hvad Teorien forlanger, har jeg udført en Del Bestemmelser, som trods deres noget spredte Karakter er fuldtud tilstrækkelige til dette Formaal.

Jeg har benyttet tre forskellige Undersøgelsesmetoder til Analyse af Kromikloridopløsningerne. For det første har jeg bestemt, hvor meget af det blaa Kromiklorid der indeholdtes i Opløsningerne, ved at fælde dette Klorid ud med Klorbrinte.

Bestemmelserne udførtes paa følgende Maade. Kromikloridopløsningen mattedes med Klorbrinte under Kølning med Vand, hvis Temperatur maales. Derpaa filtreredes det fældede Klorid fra paa en Goccus Digel og vadskedes en Gang med rygende Saltsyre og derefter med Acetone, idet der først heldtes lidt Acetone paa Bundfaldet under Sugning, og Diglen derpaa fyldtes to Gange med Acetone og sugedes tør. Derpaa anbragtes Diglen straks i en Vakuumsikkator over Svovlsyre i Vandluftpumpevakuum og henstod der, til Vægten var konstant (ca. $\frac{1}{2}$ Time). Til den ved Vejning fundne Mængde af blaat Kromiklorid lagdes 0,03 Gr., hvilket Acetonen gennemsnitlig havde opløst. Ved ganske smaa Mængder af blaat Kromiklorid, 0,2 Gr. og mindre, føjede jeg dog ikke denne Korrektion til. I Virkeligheden er der nemlig en vis Proportionalitet mellem Mængden af det, der opløses i Acetonen, og Mængden af det blaa Kromiklorid. Dels betinges Opløseligheden i Acetonen for stor Del af den ved det blaa Klorid vedhængende Saltsyre, og dels er noget af det, der opløses i Acetonen, antagelig omdannet blaat Klorid. Endvidere beregnedes, hvormegit Moderluden og Vadskesaltsyren havde opløst, idet det kunde antages, at 1 Ccm. heraf ved 6—8° havde opløst $\frac{1}{3}$ Mgr., ved 8—12° $\frac{1}{2}$ Mgr. og ved 12—14° 1 Mgr.; og dette lagdes ogsaa til. Paa denne Maade vandtes en Bestemmelse af Mængden af blaat Klorid, som jeg antager er rigtig paa et Par Centigram nær. Hvis det meste af Kromikloridet blev udfældet med Klorbrinte, bestemtes undertiden Restindholdet af Kromiklorid i Moderluden og Vadskesaltsyren i Form af Kromilte. Naar derfra blev trukket, hvad Saltsyren havde opløst af blaat Kromiklorid, havde jeg Mængden af de andre Kromiklorider nøjagtigere bestemt, end hvis jeg bestemte dem som Differensen mellem, hvad der var i Opløsningen af Kromiklorid før Fældningen, og den fundne Mængde blaat Kromiklorid.

De Bestemmelser, som jeg har benyttet til Bestemmelse af Korrektionerne paa Analyserne, er følgende.

1,41 Gr. blaat Kromiklorid opløstes i 25 Ccm. fortyndet Saltsyre og fældedes ved 14° med Klorbrinte, vadskedes med 20 Ccm. rygende Saltsyre og med Acetone, hvorved vandtes 1,33 Gr. Ved Gentagelse af disse Operationer tabtes atter 0,08 Gr. De 1,25 Gr., som blev tilbage, opløstes og fældedes igen, hvorved tabtes 0,07 Gr. De 45 Ccm. Moderlud og Vadskesyre gav 0,012 Gr. Kromilte, svarende til 0,043 Gr. Kromi-

kloridhydrat, altsaa 1 Mgr. i hver Ccm. Resten af det mistede Kromiklorid 2,7 Ctgr. maa være opløst i Acetonen.

0,68 Gr. blaat Kromiklorid opløstes i fortyndet Saltsyre og fældedes ved 6—7°. Moderluden og Vadskesyren beløb sig til 45 Ccm. Der vandtes 0,64 Gr. blaat Klorid, og de 45 Ccm. Filtrat gav 0,004 Gr. Kromilte lig 0,014 Gr. Kromikloridhydrat, svarende til $\frac{1}{3}$ Mgr. i 1 Ccm. Resten af det mistede Kromiklorid 2,6 Ctgr. maa være opløst i Acetonen.

I et Par senere udførte Forsøg med delvist omdannet Kromiklorid havde Acetonen opløst 4 Ctgr., idet Forskellen mellem det Kromiklorid, som fandtes i Opløsningen før Fældningen, og det fældede + det, som var opløst i Moderlud og Vadskesyre, beløb sig til 4 Ctgr.

Det kunde være, at Oploseligheden af det blaa Kromiklorid i den rygende saltsure Vædske forøgedes, naar Vædsken kom til at indeholde en betydelig Mængde grønt Kromiklorid. For at undersøge dette Forhold kogte jeg 5 Gr. grønt Kromiklorid med $2\frac{1}{2}$ Gr. Vand og bestemte i $\frac{1}{3}$ af Blandingen Mængden af blaat Klorid ved Fældning med Klorbrinte efter at have sat 10 Ccm. stærk Saltsyre til. Der fandtes 0,02 Gr. korr. 0,04 Gr., svarende til Dannelsen af 2,4 $\frac{0}{10}$ blaat Klorid. Resten af den kogte Oplosning ($\frac{2}{3}$) fældedes direkte med Klorbrinte, hvorved fældedes en Blanding af grønt og blaat Kromiklorid. Ved Vadskning med rygende Saltsyre opløstes det grønne Klorid og kun det blaa blev tilbage. Det vejede 0,05 Gr. korr. 0,08 Gr., svarende til Dannelsen af 2,4 $\frac{0}{10}$ blaat Klorid. Da de to Analyser saaledes stemmer overens, maa Oploseligheden af det blaa Kromiklorid i den med Klorbrinte mættede koncentrerede Oplosning af grønt Kromiklorid ikke være bleven videre større end i rygende Saltsyre.

For at de beregnede Korrektioner kan benyttes, maa Analyserne naturligvis udføres ganske som de Analyser, hvoraf Korrektionerne er beregnede, men herpaa har jeg ogsaa lagt stor Vægt.

En anden Undersøgelsesmetode, som jeg har benyttet ved Undersøgelsen af de koncentrerede Kromikloridopløsninger, bestaar i, at man fortynder Oplosningen, saa at den indeholder ca. 0,01 Grammolekyle i Literen, og bestemmer Ledningsevnen. Naar man endvidere bestemmer Oplosningens Ledningsevne efter fuldständig Omdannelse i den fortyndede Oplosning, kan man beregne, hvormeget der endnu var uomdannet i den koncentrerede Oplosning.

Enkelthederne ved disse Bestemmelser var følgende. I en Maalekolbe anbragtes 100 Ccm. Ledningsevnevand i Termostaten, indtil det havde antaget dennes Temperatur. Derpaa tilsattes med en Pipette en passende Mængde af den stærke Oplosning; og efter Omrystning heldtes Vædsken i Maalekarret, og Ledningsevnen maaltess saa hurtigt som muligt, idet samtidig Temperaturen og Tiden aflæstes. Ved Ekstrapolation beregnedes Ledningsevnen i Oplosningsøjeblikket. Efter fire Dages Forløb kunde det antages, at Omdannelsen i den fortyndede Oplosning var forbi, og Ledningsevnen maaltess da atter. Alle Ledningsevner korrigeredes til 25,00°, idet Temperaturkoefficienten sattes til 0,022. Afvigelserne fra 25,00° holdtes paa 1 à 2

Tiendele Grader. Lad Førøgelsen i Ledningsevnen ved Henstand af den fortyndede Oplosning være J_z og lad Ledningsevnen efter Henstand være z . Naar man erindrer, at ved 25° en 0,01 molar Oplosning af grønt Kromiklorid forøger sin Ledningsevne fra 98,2 til 343,3, faas som Udtryk for Omdannelsens Ufuldstændighed i ‰ :

$$a = \frac{J_z}{z} \cdot \frac{343,3}{343,3 \div 98,2} \cdot 100.$$

Hvis man kunde antage, at Blandingen kun indeholdt det grønne og det blaa Klorid, vilde den indeholde $a \text{‰}$ af det første og $100 \div a \text{‰}$ af det andet. Hvis man derimod kunde antage, at Blandingen kun indeholdt Monoklorokromiklorid samt det grønne Klorid, indeholdtes $2a \text{‰}$ af det første og $100 \div 2a \text{‰}$ af det andet. Hvis alle tre Klorider findes i Blandingen, har man til Bestemmelse af Mængden af det grønne Klorid ($x \text{‰}$) og Mængden af Monoklorokromikloridet ($y \text{‰}$) følgende Ligning:

$$2x - y = 2a.$$

Da man ved Fældningen med Saltsyre kan bestemme Mængden af det blaa Klorid, altsaa ogsaa $x + y$, har man herigennem den anden Ligning, som er nødvendig til Bestemmelse af x og y .

Endelig har jeg som tredje Undersøgelingsmetode benyttet Bestemmelsen af de Rumfangsændringer, som følger med Kromikloridets Omdannelse i vandig Oplosning. Naar en 1-molar Oplosning af grønt Kromiklorid omdannes ved 25° , forandres Vægtfylden fra 1,125 til 1,139. Denne betydelige Sammentrækning tillader at følge Processen temmelig nøje. LECOQ DE BOISBAUDRAN¹⁾ har allerede tidligere benyttet den Volumenændring, som følger med Kromalunens Omdannelser, til Undersøgelse af Hastigheden, hvormed Alunens Omdannelser forløber.

Ved Undersøgelsen benyttede jeg et Dilatometer, der havde en lignende Form som et OSTWALDS Pyknometer. Den ene Arm var forsynet med en kalibreret Kapillar, hvoraf hver cm. rummede 0,00081 Ccm.; den anden Arm var hævertformet og forsynet med en fintlebe Hane, med skraa Gennemboring for at faa den saa tæt som mulig. Efter at Oplosningen af Kromiklorid var lavet i en Maaleflaske i Termostaten, pumpedes Luften delvis ud af den, ved at Trykket over Oplosningen i 5 Minutter formindskedes til ca. 20 Ccm., og først derefter sugedes Oplosningen gennem Hæverten ind i Dilatometret. Det var nødvendigt at faa Luften delvis ud af Oplosningen; ellers udskilte der sig smaa Luftblærer i Apparatet. Derved blev mine første Forsøg ødelagte. For at prøve, om der var udskilt Luftblærer i Dilatometret, undersøgte jeg, om Vædskestanden forandredes i Kapillaren, naar man satte Overtryk paa; hvis den forandrede sig mere end 2—3 mm. for et Overtryk paa 18 Ccm., var der Luftblærer, ellers ikke. Ved Omdannelsen af en 1-molar Oplosning af grønt Kromiklorid beløb Vædskeoverfladens Forskydning i Kapillaren sig ialt til ca. 120 cm., og det var saaledes muligt at faa ret nøjagtige Maalinger ved denne Metode. Ved Kontrollforsøg med rent Vand har jeg naturligvis forvissat mig om, at Apparatets Tæthed intet lod tilbage at ønske.

¹⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN: *Compt. rend.* **79**, 1491 (1874); **80**, 764 (1875)

Hvad angaar de Oplysninger, som man faar af de ved Rumfangsændringen vundne Bestemmelser af Omdannelsesgraden, gælder det samme som for de ved Ledningsevnebestemmelser vundne Tal. Man faar kun Værdien af $2x + y$ at vide, hvor x og y er Indholdet af henholdsvis Monoklorokromiklorid og grønt Kromiklorid. Metoden egner sig især, naar man vil undersøge den Hastighed, hvormed Processen foregaar, da Arbejdet ved de enkelte Aflæsninger ved den er langt mindre end ved Ledningsevneometoden.

I Tabel 46 har jeg samlet de Bestemmelser, som jeg har udført ved at fælde det blaa Klorid ud med Klorbrinte. Der er gennemgaaende til Analyserne benyttet Mængder paa 2—3 Gr. Kromiklorid. Og da den fældede Mængde af Kromiklorid kan bestemmes med en Nojagtighed af et Par Centigram, kan de anførte Procentindhold af blaait Kromiklorid antages at være nogenlunde sikre for de hele Procents Vedkommende. De Tal, som jeg har sat i Parenthes, antager jeg ikke for at være saa nojagtige som de øvrige.

I Tabel 47 er de Bestemmelser sammenstillede, som er vundne gennem Ledningsevnebestemmelser efter Fortynding. Jeg har i Tabellen opført det Tal a , der angiver i Procent, hvor stor en Del af hele Ledningsevneforandringen ved Overgangen fra grønt til blaait Kromiklorid der er foregaaet. Hvis Mængden af grønt Kromiklorid og Monoklorokromiklorid i Procent kaldes henholdsvis x og y , har man, at

$$100 \div a = x + \frac{y}{2}.$$

Ligesom i forrige Tabel betegner en Parenthes om et Tal, at det er mindre paalideligt end de øvrige. t betegner Tiden, som Opløsningen har henstaaet, inden den maalttes.

Tabel 46.

Indhold af blaait Kromiklorid i Kromikloridopløsninger efter Henstand en vis Tid.

Ved alm. Temp. (15—20°)	Ved 19,9°	Ved 25,0°
0,34 molar Oplosning af blaait Klorid	1,01 molar Oplosning af blaait Klorid	1,06 molar Oplosning af grønt Klorid
Efter 8 Maaneder 95,0	Efter 14 Dage 95,3 (90,0)	Efter 3 ¹ / ₄ Dag 46 (38)
	30 — 90,3 (85,0)	7 — (38)
		10 — 47,9
		100 — 85,4

Ved Kogepunktet.

0,3 molar Oplosning af grønt Klorid	1,06 molar Oplosning af grønt Klorid
Kg. i 10 Min. (72)	Kg. et Ojeblik (29)
	Kg. i 7 Min. 46,2

Tabel 46 (fortsat.)

1 Del grønt Klorid i $\frac{2}{3}$ Dele Vand	1 Del grønt Klorid i 1 Del Vand	1 Del grønt Klorid i $\frac{3}{4}$ Del Vand	1 Del grønt Klorid i $\frac{1}{2}$ Del Vand
Kg. i 10 Min. (26 ⁰ 0)	Kg. i 5 Min. (20 ⁰ 0)	Kg. i 6 Min. (10 ⁰ 0)	Kg. i 9 Min. 2,1 ⁰ 0

Tabel 47.

Kromikloridets Omdannelse i stærke Opløsninger, undersøgt
ved den elektriske Ledningsevne.

Ved 19,9°				Ved 25,0°			
0,01 molar Opløsning af grønt Klorid		1,01 molar Opløsning af blaat Klorid		1,06 molar Opløsning af grønt Klorid		1,01 molar Opløsning af blaat Klorid	
<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>
75 Min.	9,0 ⁰ 0	2 Dage	99,2 ⁰ 0	10 Dage	72,0 ⁰ 0	120 Dage	93,5 ⁰ 0
215	17,8 -	21	81,2 -		
504	29,9 -	52	91,3 -		
1 Dag	46,7 -	74	92,1 -		
6	58,4 -						
15	78,1 -						
27	81,0 -						

Ved Køgepunktet.

1,06 molar Opløsning
af grønt Klorid

t *a*

momentan Kg. 63⁰ 0

5 Min. 74 -

10 73 -

Ved Køgepunktet.

1 Del grønt Klorid i $\frac{2}{3}$ Dele Vand	1 Del grønt Klorid i 1 Del Vand	1 Del grønt Klorid i $\frac{3}{4}$ Del Vand	1 Del grønt Klorid i $\frac{1}{2}$ Del Vand
<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>
13 Min.	52 ⁰ 0	10 Min.	(44 ⁰ 0)
		30	(43 ⁰ 0)
		20 Min.	(36 ⁰ 0)
		20 Min.	(27 ⁰ 0)
		60	(25 ⁰ 0)

Endelig har jeg i Tabel 48 samlet de Resultater, som er vundne ved Undersøgelse af Rumfangsændringerne. I Tabellen betegner *t* Tiden, der er hengaaet siden Opløsningens Fremstilling, og *a* angiver, hvor mange Procent af Forandringen ved Overgangen af grønt Kromiklorid til blaat Kromiklorid der er forloben. Ved denne Beregning har jeg antaget, at den totale Rumfangsændring ved Overgangen af en grøn Kloridopløsning til en blaa faas ved at addere de Rumfangsændringer,

som en grøn og en blaa Kromikloridopløsning af samme Styrke har undergaaet, naar de ikke mere forandrer deres Rumfang. Dette indtræffer efter ca. 80 Dages Forløb ved 25°. For at dette skal være rigtigt, er det nødvendigt, at bægge Klorider har naaet en og samme Ligevægtstilling. At dette er Tilfældet, kan dels ses af, at bægge Oplosninger har samme Farvetone, og af Tabel 47 fremgaar desuden, at Oplosningerne i Folge Ledningsevnebestemmelserne bliver identiske ved Henstand.

Tabel 48.
Kromikloridets Omdannelse i stærke Oplosninger undersøgt ved Rumfangsændringen.

Ved 25,0°.				1,057 molar Oplosning af blaat Klorid	
1,057 molar Oplosning af grønt Klorid					
<i>l</i>	<i>a</i>	<i>l</i>	<i>a</i>	<i>l</i>	<i>a</i>
20 Min.	4,1 ^{0,0}	7482 Min.	57,0 ^{0,0}	1546 Min.	99,2 ^{0,0}
40 —	7,7 -	10 Dage	66,2 -	3034	98,5 -
60 —	10,7 -	15 —	72,5 -	5800	97,2 -
80 —	13,3 -	20 —	78,1 -	8960	96,6 -
140 —	19,8 -	30 —	84,8 -	9 Dage	95,0 -
260 —	27,8 -	40 —	88,1 -	18	93,1 -
380 —	32,9 -	50 —	90,2 -	30	92,1 -
500 —	36,1 -	60 —	91,1 -	42	91,8 -
876 —	41,9 -	70 —	91,1 -	∞	91,5 -
1902 —	46,4 -	80 —	91,5 -		
4452 —	51,8 -	∞ —	91,5 -		

4. Kromikloridets Ligevægtstilstand i stærke Oplosninger.

I 1,06 molar Oplosning ved 25° kan man antage, at Ligevægten er naaet efter 80 Dages Forløb; thi da er Rumfangsændringen forbi (Tabel 48). I Oplosningen findes da 85,1^{0,0} blaat Klorid (Tabel 46). Hvis Mængderne af det grønne Klorid og Monoklorokromiklorid i Procent kaldes *x* og *y*, har man til Bestemmelse af *x* og *y*:

$$100 \div (x + y) = 85,1 \text{ (Tabel 46) og } 100 \div \left(x + \frac{y}{2}\right) = 92,1 \text{ (Tabel 47).}$$

$$x = 1,2 \qquad y = 13,1.$$

Efter Tabel 48 faas $100 \div \left(x + \frac{y}{2}\right) = 91,5$, altsaa:

$$x = 2,1 \qquad y = 12,2.$$

Man ser heraf, at der kun findes en ringe Mængde grønt Kromiklorid i Oplosningen og ca. 13^{0,0} af Monoklorokromikloridet. Hvis den Formel for Ligevægtens Forskydning med Oplosningens Styrke benyttes, som udregnedes S. 77 og 78, faas

herefter, at i 0,01 molar Oplosning bliver Mængden af det grønne Klorid forsvindende, medens der af Monoklorokromiklorid findes ca. 1,1⁰%. Det er derfor forstaaeligt, at man finder, at Processen praktisk talt gaar til Ende.

Hvis man opheder en 1,06 molar Oplosning af grønt Kromiklorid til Kogning, koger i 5 Minutter og hurtigt afkøler, naar man en Ligevægtstilstand, som ikke forandres ved længere Kogning, hvorimod en momentan Ophedning til Kogning ikke er tilstrækkelig hertil (kan ses af Tabel 46 og 47). Den Ligevægtstilstand, som naas, maa temmelig nøjagtigt være Ligevægtstilstanden ved Kogepunktstemperaturen; thi Afkølingshastigheden er stor nok til at hindre en større Forskydning af Tilstanden under Afkølingen. Det maa erindres, at ved de højere Temperaturer, hvor Reaktionshastigheden er stor, der er Oplosningen til Gengæld endnu meget nær ved at være i Ligevægt. Efter Ophedning af en 1,06 molar Kromikloridoplosning til Kogning findes i Vædsken 46,2⁰% blaåt Kromiklorid (Tabel 46). Til Bestemmelse af x og y have:

$$100 \div (x + y) = 46,2 \text{ og } 100 \div \left(x + \frac{y}{2}\right) = 73,5 \text{ (Tabel 47),}$$

$$x = -0,8 \quad y = 54,6.$$

Disse Ligninger giver x en negativ Værdi. Men Tallene er jo heller ikke eksakte. Man ser af Tallene, at Procentmængden af grønt Kromiklorid heller ikke ved ca. 100° kan have nogen stor Værdi. Da Mængden af grønt Kromiklorid imidlertid maa være en Del større i den kogte Oplosning end i den Oplosning, som er i Ligevægt ved 25°, maa rimeligvis de Værdier, som ovenfor beregnedes for Mængden af grønt Kromiklorid i en gammel 1,06 molar Kromikloridoplosning, som har henstaaet ved 25°, trods deres ringe Storrelser (1,2 og 2,4⁰%) dog være for store. Rimeligvis findes kun en Brokdel af en Procent.

Forskydningen af Ligevægten med Temperaturen gaar i den Retning, som man maatte vente efter Processens Varmetoning. RECOURA har funden, at det grønne Klorid i vandig Oplosning gaar over til det blaa Klorid under Udvikling af 9,3 Kal. Følgelig skal Ligevægten ved Opvarming forskydes henimod det grønne Klorid, det grønne Klorids Omdannelse skal være mindre fuldstændig. Men dette fremgaar ogsaa netop af Forsøgene.

Koncentrationens Indflydelse paa Ligevægten kan ses, naar vi betragter Ligevægtens Forskydning med Koncentrationen i de kogte Oplosninger. Forsøgene ved 25° er saa langvarige, at jeg ikke har villet foretage disse Forsøg ved denne Temperatur.

Tabel 49.

Mængderne af de forskellige Kromiklorider i kogte Oplosninger.

1 Del Kromiklorid i	z (Tabel 46)	$x + y$	a (Tabel 47)	$2x + y$	x	y
3 ¹ / ₂ Del Vand	46,2 ⁰ %	53,8	73,5	53	-0,8 ⁰ %	54,6 ⁰ %
¹ / ₃ — —	26 -	74	52	96	22 -	52 -
1 — —	20 -	80	43,5	113	23 -	57 -
² / ₁ — —	10 -	90	36	128	38 -	52 -
¹ / ₂ — —	2,4 -	97,6	26	148	50,4 -	47,2 -

I Tabel 49 har x , y og a de sædvanlige Betydninger; z betegner Procentindholdet af blaat Kromiklorid. Man ser, hvorledes Værdierne for x , altsaa Procentindholdet af grønt Kromiklorid, stiger kraftigt, efter at Opløsningerne er bleven stærkere end 1-molære. Værdierne for Indholdet af Monoklorokromikloridet stiger i Begyndelsen, men gaar gennem et Maksimum omtrent ved 1 Del Klorid i 1 Del Vand og falder derpaa for de stærkere Opløsninger. Endelig er Værdierne for det blaa Klorid z stadig synkende. Alt dette er ganske, som man skulde vente det efter Massevirkningsloven.

Jeg vil pointere, at hvis man ikke antager Dannelsen af Monoklorokromiklorid i Opløsningerne, er det ikke muligt at bringe Overensstemmelse tilveje mellem Forsøgsresultaterne i Tabel 46 og i Tabel 47 og 48. Altsaa ogsaa Kromikloridets Ligevægtsforhold i stærke Opløsninger bliver ligesom Reaktionshastighedsforholdene i fortyndede Opløsninger kun forstaaelige, naar man antager Dannelsen af dette Mellemprodukt.

5. Reaktionshastigheden for Kromikloridets Omdannelser i stærke Opløsninger.

Man kan bedømme Temperaturen Indflydelse paa Kromikloridets Omdannelseshastighed i stærke Opløsninger ved at bemærke, at i 1-molær Opløsning er Omdannelsen ved 25° først færdig efter ca. 80 Dages Forløb, medens den ved Kogepunktet er til Ende efter ca. 5 Minutters Forløb. Den forløber altsaa ca. 23000 Gange saa hurtigt ved ca. 100° som ved 25°. Dette svarer til, at Hastigheden gennemsnitlig bliver 3,8 Gange saa stor, for hver Gang Temperaturen stiger 10 Grader. Vi genfinder her den abnorm store Temperaturkoefficient, som ogsaa Omdannelsen i de fortyndede Opløsninger var i Besiddelse af.

Naar man prøver at beregne Hastighedskonstanter af de Tal, som er fundne for Omdannelsen i ca. 1-molær Opløsning, støder man paa de samme Vanskeligheder, som man stødte paa ved Undersøgelsen af de fortyndede Opløsningers Omdannelseshastighed, kun i endnu højere Grad. Man kan dog ogsaa her af Begyndelsesværdierne for Omdannelsen regne sig til den Hastighedskonstant, som karakteriserer det grønne Kromiklorids Omdannelse til Monoklorokromiklorid.

I Tabel 50 er denne Beregning udført.

Tabel 50.

Hastighedskonstanter for Begyndelsen af det grønne Kromiklorids Omdannelse ved 25° i 1,057 molær Opløsning.

Tid i Min.	Mængden af Monoklorokromiklorid i % (efter Tabel 48)	k_1
0	0 " 0	0,00428
20	8,2 "	0,00407
40	15,1 "	0,00369
60	21,4 "	0,00343
80	26,6 "	

Værdi for k_1 ekstrapoleret til Tiden 0, Oplosningsojeblikket, ca. 0,0044.

I første Kolonne staar anført den Tid, der er forløben, siden Kloridet opløstes. I anden Kolonne anføres den Mængde Monoklorokromiklorid, som maa findes i Oplosningen efter Tabel 48, hvis man antager, at der endnu ikke er dannet noget blaat Kromiklorid. Det er tilladeligt at antage dette, fordi Omdannelsen af Monoklorokromiklorid til det blaa Klorid gaar overmaade langsomt for sig. Hastighedskonstanten for denne Omdannelse lides senere at være ca. 0,00005. Ved Beregningen af Mængden af Monoklorokromikloridet er antaget, at Omdannelsen af Dikloroklorid til Monokloroklorid giver netop en halv saa stor Rumfangsændring som Omdannelsen af Dikloroklorid til blaat Klorid, hvilket iovrigt ogsaa tidligere er antaget. I 3. Kolonne findes de Hastighedskonstanter, som man faar efter Formlen for en Reaktion af 1. Orden, stadig anvendt paa Mellemrummene mellem de lige paa hinanden følgende lagttager. Den fundne Begyndelsesværdi for k_1 stemmer tilsyneladende ikke med den Værdi, som man beregner for k_1 ud fra den Formel, som er udledet af Forsøgene med fortyndede Oplosninger

$$k_1 = 0,00272 + \frac{0,0000162}{s'}$$

Thi s' , Koncentrationen af den fri Syre, bliver i 1,06 moler Oplosning, naar man benytter Hydrolysekonstanten $3,8 \cdot 10^{-6}$ og ikke tager Hensyn til Formindskelsen i Dissociationen, 0,0020, hvoraf igen faas $k_1 = 0,0108$, medens k_1 ved Forsøget kun blev funden at være 0,0044, altsaa henved $2^{1/2}$ Gang mindre. Men denne Afvigelse er forklarlig paa Grund af, at der ikke er taget Hensyn til den mindre Dissociationsgrad i den 1-molare Oplosning, hvortil kommer, at Stoffet, hvori Processen forløber, ikke længere kan siges at være Vand, da Oplosningen bestaar af 1 Del Salt og ca. 3 Dele Vand.

Af Værdierne for Omdannelsesgraderne mod Slutningen af det grønne Klorids Omdannelse og af det blaa Klorids Omdannelse kan man beregne Hastighedskonstanterne for Monoklorokromikloridets Overgang til blaat Kromiklorid og den omvendte Proces. Da der i hvert Fald kun er en ringe Mængde grønt Diklorokromiklorid til Stede, naar Ligevægten er naaet, vil vi se bort fra dette Stofs Nærværelse. Eftersom det blaa Kromiklorids Rumfangsændring er 8,5 % af Summen af det grønne og det blaa Kromiklorids Rumfangsændringer, maa man da slutte, at der maa være 83 % blaat Kromiklorid og 17 % Monoklorokromiklorid til Stede, naar Ligevægten er indtraadt.

Omdannelsen af Monoklorokromiklorid til blaat Klorid er en Reaktion af 1. Orden, efter hvad der er funden for fortyndede Oplosninger, og som man maatte antage efter Processens Ligning. Den omvendte Proces, der udtrykkes ved $Cr^{+++} + Cl \rightleftharpoons CrCl^{++}$, skal i Følge dette Udtryk være af anden Orden. Formler for Forløbet af en Proces af 1. Orden, der modvirkes af en Proces af 2. Orden, og for en Proces af 2. Orden, der modvirkes af en Proces af 1. Orden, er udviklet af A. H. VISSER¹⁾ for det Tilfælde, at der findes ækvivalente Mængder af de to Stoffer,

¹⁾ VISSER: Zeitschr. f. phys. Chem. 52, 262 (1905)

som dannes resp. forsvinder ved Processen. Dette er ikke Tilfældet i Forløbet af det blaa Kromiklorids Omdannelse til Monoklorokromiklorid. Men man kan let paa lignende Maade som VISSER udvikle Formler for dette Tilfælde. Man faar, naar C_0 betegner Begyndelseskoncentrationen af det blaa Klorid, C_∞ Koncentrationen af samme Stof i Ligevægtstilstanden og C_1 og C_2 Koncentrationerne til Tiden t_1 og t_2 , samt k_2 og k_2' Hastighedskonstanterne for Monoklorokromikloridets, henholdsvis det blaa Klorids Omdannelse:

$$\frac{dC}{dt} = k_2' C(2C_0 + C) \div k_2(C_0 \div C).$$

Ved Integration faas

$$k_2 = \frac{\lg(C_1 \div C_\infty) \div \lg\left(C_1 + \frac{2C_0 + C_\infty}{C_0 \div C_\infty} \cdot C_0\right) \div \lg(C_2 \div C_\infty) + \lg\left(C_2 - \frac{2C_0 + C_\infty}{C_0 \div C_\infty} \cdot C_0\right)}{0,4343 \cdot (t_2 \div t_1) \cdot \left(\frac{C_0}{C_\infty} + \frac{C_0 \div C_\infty}{2C_0 + C_\infty}\right)}$$

Til Beregning af den reciproke Proces havs, naar B_0 , B_∞ , B_1 og B_2 betegner Koncentrationerne af Monoklorokromiklorid henholdsvis i Begyndelsesøjeblikket, i Ligevægtstilstanden og til Tiderne t_1 og t_2 :

$$\frac{dB}{dt} = k_2 B \div k_2'(B_0 \div B)(3B_0 \div B).$$

Ved Integration faas

$$k_2 = \frac{\lg(B_1 \div B_\infty) \div \lg\left(\frac{3B_0^2}{B_\infty} \div B_1\right) \div \lg(B_2 \div B_\infty) + \lg\left(\frac{3B_0^2}{B_\infty} \div B_2\right)}{0,4343 \cdot (t_2 \div t_1) \cdot \left(\frac{B_0}{B_0 \div B_\infty} + \frac{B_\infty}{3B_0 \div B_\infty}\right)}$$

Tabel 51 indeholder Beregningen af k_2 udført efter disse Formler.

Tabel 51.

Hastighedskonstanten for Monoklorokromikloridets Sonderdeling i ca. 1-molar Oplosning ved 25°.

1,057 molar Oplosning af blaa Kromiklorid				1,057 molar Oplosning af grønt Kromiklorid			
t	a'	C	k_2	t	a'	B	k_2
0 Min.		100		5 Dage	57,0	86	
1546	—	99,2	$0,52 \cdot 10^{-4}$	10	—	66,2	$0,35 \cdot 10^{-4}$
3034	—	98,5	0,50	15	—	72,5	0,32
5800	—	97,2	0,58	20	—	78,1	0,39
13110	—	95,0	0,52	30	—	84,8	0,39
26070	—	93,1	0,48	40	—	88,4	0,43
43200	—	92,1	$0,46 \cdot 10^{-4}$	50	—	90,2	$0,48 \cdot 10^{-4}$
∞	—	91,5		∞	—	91,5	

Da i Formlerne for k_2 kun de relative Værdier af Koncentrationerne er af Betydning, har jeg under Betegnelserne B og C ikke opført selve de molære Koncentra-

tioner. Disse faas ved at multiplicere Værdierne med $\frac{1,057}{100} \cdot a'$. a' angiver, hvormange Procent af den hele Rumfangsudvidelse, som svarer til Omdannelsen af grønt Klorid til blaat Klorid, der er forloben. (Rent blaat Klorid betegnes altsaa ved $a' = 100$.) Værdierne for a' er tagne fra Tabel 48.

k_2 -Værdiernes Konstans er ikke særlig tilfredsstillende. De varierer fra $0,32 \cdot 10^{-4}$ til $0,58 \cdot 10^{-4}$; men Overensstemmelsen mellem de henholdsvis af det grønne og det blaa Klorids Omdannelser vundne Værdier for k_2 er ikke til at tage Fejl af. Det fremgaar af Tallene, at k_2 kan sættes til ca. 0,00005 i 1-molar Opløsning ved 25°. Denne Værdi er langt mindre, end man skulde vente den efter Undersøgelserne af de fortyndede Opløsninger. Thi Koncentrationen af den fri Syremængde i en 1-molar Opløsning af blaat Klorid er ca. 0,01 normal, og man skulde derfor vente en lignende Værdi for k_2 i 1-molar Opløsning af Kromklorid som den, der er funden i 0,01 normal Saltsyre, nemlig 0,0004; men i Virkeligheden er Værdien altsaa 8 Gange mindre.

VIII. Kromikloridets Ligevægtsforhold i Opløsninger af andre Stoffer.

1. Indledning.

Baade GODEFROY og RECOURA har paavist, at et Indhold af Saltsyre i Kromikloridopløsninger forskyder Ligevægtssillingen henimod det grønne Klorid. GODEFROY¹⁾ slutter det af, at han har iagttaget, at Opløsninger, som indeholder mere end tre Procent Saltsyre (ca. 1*n*), vedbliver at være grønne, og RECOURA²⁾ har vist det ved at lave to lige stærke Opløsninger af grønt Kromiklorid dels i Vand og dels i rygende Saltsyre, ophede bægge til Kogning og derpaa mætte med Klorbrinte. Af Saltsyreopløsningen fik han da udfældet grønt Kromiklorid, medens Opløsningen i Vand gav blaat Kromiklorid. GODEFROY benytter det Forhold, at Saltsyre gør det grønne Klorid mere bestandigt, til at forklare, at stærke Opløsninger af Kromiklorid holder sig grønne, idet han antager, at de stærke Opløsninger indeholder en Del fraspaltet Saltsyre, medens RECOURA omvendt forklarer Saltsyrens Virkning ved, at den gør Opløsningen mere koncentreret: „Quand un corps est en dissolution dans l'eau en même temps qu'un deuxième corps qui retient à l'état de combinaison la majeure partie de l'eau on peut considerer le premier corps comme dissous dans une faible quantité d'eau“.

GODEFROY's Teori har ikke nogen Værdi, da han ikke viser, at der virkelig findes saa meget fri Saltsyre i stærke Kromikloridopløsninger, som han antager. Derimod er der utvivlsomt noget rigtigt i RECOURA's Betragtning: men at den dog ikke er tilstrækkelig til at forklare Forholdene, fremgaar af, at man efter den maatte vente, at de forskellige Saltes Indflydelse paa Kromikloridets Ligevægt gik parallelt med deres Tilbøjelighed til at danne Hydrater i koncentrerede Opløsninger. Dette er ikke Tilfældet, som jeg ved en Række Forsøg kan vise. Derimod kan man, i det mindste kvalitativt, faa et Overblik over de forskellige Saltes Virkninger, naar man paa Grundlag af Massevirkningsloven betragter deres Virkninger som Følge af Forandringer af baade Vandets og Klorionernes virksomme Masser. (Jvf. Betragtningerne over Kromikloridets Ligevægt i stærke Opløsninger S. 77). Jeg skal søge at vise dette i det følgende.

¹⁾ GODEFROY: Compt. rend. 100, 105 (1885).

²⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 37 (1887).

2. Forsøg.

I den efterfølgende Tabel er samlet Resultaterne af nogle Forsøg over forskellige Stoffers Indflydelse paa Kromikloridets Ligevægt. Forsøgene gjordes paa den Maade, at der fremstilledes koncentrerede Oplosninger af Saltene, og ved stadig at fortynde med Vand til det dobbelte Rumfang vandtes af disse de svagere Oplosninger. Det er disse Oplosningers Styrke, angivet i Gramækvivalenter i Literen, som findes opført i Tabellen. Til 10 ccm. af hver af disse Oplosninger sattes $\frac{1}{2}$ ccm. 1-molar grøn Kromikloridoplosning; derpaa ophededes et Ojeblik til Kogning og henstilledes til Afkøling, hvorpaa Farven af Oplosningen iagttoges den næste Dag. I Tabellen er de Koncentrationer af de forskellige undersøgte Stoffer, som giver samme Farve, skrevne lodret under hinanden; som Maalestok for Oplosningernes Farve er benyttet den Farverække, som Saltsyreoplosningerne giver, fordi den strækker sig over det største Interval. Ovenover Saltsyrekoncentrationerne har jeg anført de Farver, som Kromikloridet har i Oplosningen efter Kogning og Afkøling. I disse Angivelser er naturligvis meget en Skønssag. Med en \downarrow har jeg angivet to Steder, hvor det forekom mig, at Farvespringet, naar man gaar til en halv saa stærk Oplosning af Saltsyre, er større end andre Steder. Jeg antager, at disse Mærker nogenlunde angiver de Steder, hvor Oplosningen fra fortrinsvis at indeholde det blaa Kromiklorid gaar over til fortrinsvis at indeholde Monoklorokromiklorid, resp. fra at indeholde Monoklorokromiklorid til at indeholde Diklorokromiklorid. Oplosningernes Farver stemmer med denne Antagelse. Den $8n$ Saltsyreoplosning har samme Farve som en frisk Oplosning af Diklorokromiklorid. Oplosningerne $4n - \frac{1}{2}n$ har omtrent samme Farve som Oplosningen af Monoklorokromiklorid, hvis Fremstilling jeg senere skal meddele. Og de Oplosninger, som er $\frac{1}{16}n$ eller svagere, har lignende Farve som Oplosninger af blaåt Kromiklorid.

Tabel 52.

	Dikloroklorid		Monokloroklorid					Blaat Klorid		
	gulgrøn	grøn	blaa-grøn					blaa-violet		
<i>HCl</i>	$8n$	$4n$	$2n$	$1n$	$\frac{1}{2}n$	$\frac{1}{4}n$	$\frac{1}{8}n$	$\frac{1}{16}n$	$\frac{1}{32}n$	$\frac{1}{64}n$
<i>CaCl</i> ₂	$8n$					$4n$	$2n$	$1n, \frac{1}{2}n$		
<i>KCl</i>						M	$2n$	$1n, \frac{1}{2}n, \frac{1}{4}n, \frac{1}{8}n$		
<i>ZnCl</i> ₂						$8n$	$4n$	$2n, 1n, \frac{1}{2}n, \frac{1}{4}n$		
<i>Zn(NO</i> ₃) ₂								$8n, 4n, 2n, 1n, \frac{1}{2}n$		
<i>Ca(NO</i> ₃) ₂								$8n, 2n, 1n$		
<i>KNO</i> ₃								$M, 2n, 1n$		

Ved *M* betegnes Oplosninger af vedkommende Stoffer, som er mættede ved almindelig Temperatur. *M*(*KNO*₃) er ca. $3n$ og *M*(*KCl*) er næsten $4n$.

3. Diskussion.

Der er i den Maade, hvorpaa disse Forsog er anstillet, en vis Ubestemthed, som man ikke maa undlade at tage i Betragtning. Til hvilken Temperatur svarer den Ligevægt, som man iagttager ved Hjælp af Farven af den afkoledede Opløsning? Som det blev vist i forrige Afsnit, forskydes Ligevægten ved højere Temperatur henimod det grønne Klorid. Faar nu Kromikloridet under Afkølingen og ved Henstand til næste Dag Tid til at naa Ligevægten, der svarer til almindelig Temperatur? For alle Saltenes Vedkommende mener jeg, at de iagttagne Farver svarer til Ligevægten omtrent ved almindelig Temperatur eller i hvert Fald ved omtrent samme Temperatur, fordi Kromikloridets Reaktionshastighed, som ikke forandres videre, fordi der opløses andre Salte i Opløsningen (S. 63), er tilstrækkelig stor hertil (S. 69). Derimod foregaar Kromikloridets Omsætninger saa langsomt i Saltsyreopløsninger, at det er sikkert, at de iagttagne Farver svarer til Ligevægten ved højere Temperaturer. Jeg antager, at dette Forhold for en stor Del er Aarsagen til, at Saltsyreopløsningerne har forskudt Ligevægten langt stærkere henimod grønt Kromiklorid end nogen af Saltene.

Man behøver ikke at være bange for, at der ved den øjeblikkelige Ophedning til Kogning skal være dannet komplekse Hydrolyseprodukter. Disse Stoffer dannes altfor langsomt til, at dette kan være Tilfældet. Jeg vil i et senere Arbejde komme nærmere ind derpaa.

Det er let at se, at RECOURA'S Hypotese ikke slaar til, naar det gælder om at forklare de undersøgte Stoffers forskellige Forhold overfor Kromiklorid. Det er f. Eks. efter denne Hypotese ganske uforstaaeligt, at Kaliumklorid virker stærkere end Zinkklorid og Calciumnitrat. Thi disse Stoffer har utvivlsomt langt større Tilbøjelighed til at danne Hydrater end Kaliumklorid.

Derimod faar man tilfredsstillende Forklaringer paa Saltopløsningernes Forhold, naar man baade tager Formindskelsen af Vandets virksomme Masse og Forøgelsen af Klorionernes Koncentration i Betragtning.

Et Maal for Vandets virksomme Masse i Opløsningen (μ) har man i Frysepunktssænkningen. Der gælder Formlen (se S. 78):

$$\lg \frac{\mu}{\mu_0} = -0,00954 \cdot J,$$

hvor μ_0 er det rene flydende Vands virksomme Masse og J er Opløsningens Frysepunktssænkning. Følgende lille Tabel viser Værdierne af $\frac{\mu}{\mu_0}$ for forskellige J .

J :	0°	5°	10°	15°	20°	25	30°
$\frac{\mu}{\mu_0}$:	1	0,896	0,803	0,713	0,644	0,577	0,517

Værdierne for $\frac{\mu}{\mu_0}$, Vandets virksomme Masse i Opløsningen regnet med det rene Vands virksomme Masse som Enhed, gælder med Nøjagtighed kun for selve

Frysepunktstemperaturen, men da $\frac{\mu}{\mu_0}$ ikke forandres meget med Temperaturen, kan vi benytte disse Værdier ogsaa for andre Temperaturer.

Klorionernes Koncentration i Opløsningerne er afhængig af Kloridernes Dissociationsgrad. Dissociationsgraden kan man faa et tilnærmet Udtryk for ved at dividere Ækvivalentledningsevnen af Saltet i Opløsningen med Ækvivalentledningsevnen ved uendelig Fortynding.

I den følgende Tabel findes angivet Frysepunktssænkningerne (J) i stærkere Opløsninger af de Stoffer, hvis Forhold er undersøgt overfor Kromklorid. Endvidere findes for Kloridernes Vedkommende angivet Ækvivalentledningsevnen (L) ved 18 og den deraf beregnede Dissociationsgrad. Opløsningernes Koncentration (n) angives i Gramækvivalenter pr. Liter.

Tabel 53.										
KNO_3		$Ca(NO_3)_2$			$Zn(NO_3)_2$					
n	$J^1)$	n	$J^1)$	n	$J^1)$	n	$J^1)$	n	$J^1)$	α
0,5	1,537	0,116	0,910	0,516	1,281					
1,0	2,729	0,830	1,820	1,032	2,812					
		2,076	5,970	2,580	8,930					
		3,320	8,680	3,096	11,800					
		4,150	11,600	3,612	14,720					
		5,810	19,320	4,128	18,240					
		6,640	24,320	5,160	27,000					
HCl		KCl								
n	$J^2)$	n	$J^3)$	n	$J^1)$	n	$J^3)$	n	$J^3)$	α
0,387	1,431	0	383,9		1	3,400	0	131,2		
0,991	3,960	1,405	281	0,73	2	6,944	0,691	99,9	0,76	
2,037	9,55	4,420	168,6	0,46	3	11,062	1,427	95,2	0,72	
3,141	17,14	6,034	126,2	0,33			3,039	88,9	0,68	
3,920	24,31	7,722	93,6	0,24						
4,307	28,84									
$CaCl_2$		$ZnCl_2$								
n	$J^1)$	n	$J^3)$	n	$J^1)$	n	$J^3)$	n	$J^3)$	α
		0	118,9							
0,510	1,267	0,938	68,6	0,58	0,592	1,543	0,375	73,6		
1,020	2,681	1,957	58,3	0,49	1,184	3,221	0,769	62,8	0,55	
2,000	6,345	3,059	49,2	0,41	3,574	10,850	1,606	45,3	0,40	
3,000	11,296	4,253	40,6		7,148	25,500	3,493	26,1	0,23	
4,00	17,867	5,545	32,12	0,27			5,720	16,19	0,14	
5,196	29,000	6,945	23,87				8,353	10,12		
5,816	37,400	8,468	16,13							
6,496	46,500									

1) Efter JONES og GETMAN: Zeitsch. f. phys. Ch. 49, 385 (1904).

2) Efter M. ROLOFF: Zeitsch. f. phys. Ch 18, 576 (1895).

3) Efter KOHLBAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte. (1898).

4) Efter JONES: Journ. de ch. phys. 3, 474 (1905).



I Fig. 4 er indtegnet Kurver, der viser, hvor store de 3 Nitraters og de 4 Kloriders Frysepunktssænkninger er ved forskellige Koncentrationer. Og paa Fig. 5

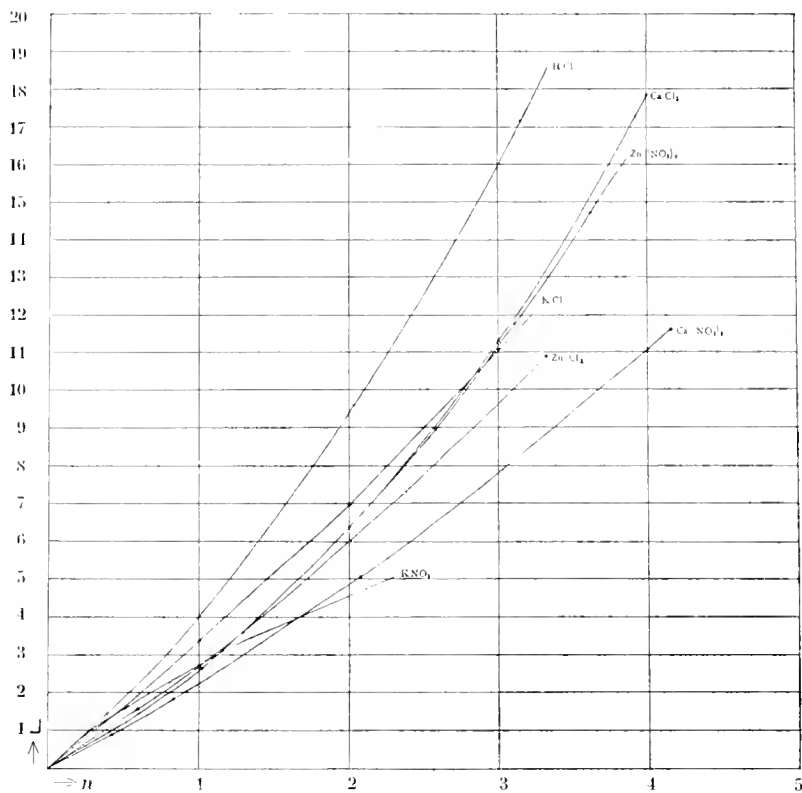


Fig. 4. Forskellige Saltes Frysepunktssænkning.

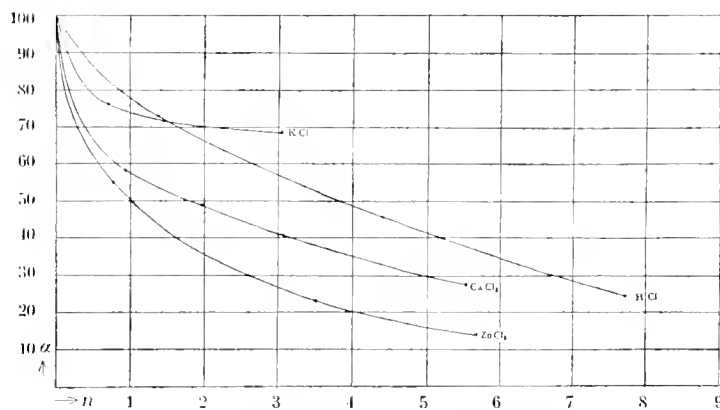


Fig. 5. Dissociationsgraden af forskellige Klorider.

findes Kurver over Kloridernes Dissociationsgrader.

De 3 Nitraters Virkning paa Kromkloridets Omdannelse beror paa deres Formindskelse af Vandets virksomme Masse, deres vandsugende Evne. Ved Hjælp af Kurverne

for Frysepunktssænkningen i deres Oplosninger ser man, at deres vandsugende Evne i 2n og stærkere Oplosninger vokser i Rækkefølgen: Kalium, Kalcium, Zink. Men det er netop ogsaa i den Rækkefølge, at Nitraterne virker til at forskyde Kromkloridets

Ligevægt henimod det grønne Kromklorid.

Kloriderne har stigende Frysepunktssænkning i Rækkefølgen: Zink, Kalium, Kalcium; Kalium- og Kalciumklorid staar omtrent lige. Den største Frysepunktssænkning udviser Saltsyre. Og Kloridernes Dissociationsgrad er voksende i Rækkefølgen: Zinkklorid, Kalciumklorid, Kaliumklorid, Saltsyre.

Kaliumklorid og Saltsyre staar hinanden meget nær. Heraf maa man slutte, at disse Saltes Virkning til at forskyde Kromkloridets Ligevægt

mod grønt Kromklorid skal være stigende i Rækkefølgen: Zinkklorid, Kalciumklorid, Kaliumklorid, Saltsyre. I Virkeligheden er ogsaa funden, at Rækkefølgen er denne (Tabel 52), dog med den Undtagelse, at Kaliumklorid og Kalciumklorid synes at virke lige stærkt.

Da Kloriderne alle har omtrent lige saa stor eller større Frysepunktssænkning end Nitraterne, og da Kloriderne endvidere indeholder Klorioner, maa de alle virke stærkere end Nitraterne. Dette er ogsaa Tilfældet (Tabel 52).

Man ser heraf, at Massevirkningsloven virkelig tillader os at faa et Overblik over, hvorledes de forskellige Salte indvirker paa Kromkloridets Omdannelse. Smaa Uregelmæssigheder vil man nok kunne finde paa flere Steder, hvis man ser mere kvantitativt paa Forholdene, end her er gjort. Men Uregelmæssighederne kan enten skyldes Forsøgsordningen eller vort daarlige Kendskab til koncentrerede Oplosningers Forhold. Navnlig Klorionernes virksomme Masse i Oplosningen er unøjagtig bestemt ved Ledningsevnemaalingerne. Der er her f. Eks. ikke taget Hensyn til den Dannelse af komplekse Anioner, der utvivlsomt finder Sted i stærke Zinkklorid-oplosninger.

Jeg har udført nogle enkelte kvantitative Maalinger af Mængden af blaåt Kromklorid i stærkt saltsure Oplosninger af Kromklorid ved at udfælde det blaa Klorid med Klorbrinte efter den Metode, som er beskrevet S. 79. Resultaterne er samlede i Tabel 54.

Tabel 54.

Procentindholdet af blaåt Kromklorid i saltsure Oplosninger af blaåt Kromklorid, som har henstaaet en vis Tid ved almindelig Temperatur (10° — 20°).

Henstaaet i	Oplosningens Sms.		Procentindhold af blaåt Klorid
42 Dage	4,5 <i>n</i> <i>HCl</i>	0,6 <i>m</i> <i>CrCl</i> ₃	92,7 %
5 Maaneder	4,5 <i>n</i> <i>HCl</i>	0,3 <i>m</i> <i>CrCl</i> ₃	69,4 %
4 ¹ / ₂ —	8,5 <i>n</i> <i>HCl</i>	0,3 <i>m</i> <i>CrCl</i> ₃	6,0 %
13 —	8,5 <i>n</i> <i>HCl</i>	0,2 <i>m</i> <i>CrCl</i> ₃	6,0 %

Medens Omdannelsen i 4,5 *n* *HCl* synes at gaa meget langsomt, saa at Processen at domme efter disse Forsøg ikke er til Ende efter 5 Maaneders Forløb, synes Omdannelsen i 8,5 *n* *HCl* at være fuldendt i Lobet af 4¹/₂ Maaned ved almindelig Temperatur.

IX. Monoklorokromiklorid.

I det foregaaende har jeg fundet, at der findes rigelige Mængder af et Mellemprodukt mellem det grønne og det blaa Kromiklorid, Monoklorokromiklorid, i koncentrerede Oplosninger af Kromiklorid, som har henstaaet ved almindelig Temperatur i længere Tid eller har været ophedet nogle Minutter til Kogning. Jeg er kommen til dette Resultat ved Undersøgelse af nogle af Oplosningernes fysiske Egenskaber, nemlig deres elektriske Ledningsevne og deres Vægtfylde. Monoklorokromikloridets Tilstedeværelse bekræftes ogsaa ved de kogte Kromikloridoplosningers Forhold ved Tilledning af Klorbrinte. RECOURA¹⁾ skriver herom. „ . . . ces dissolutions partiellement transformées se comportent comme un mélange de chlorure violet et de chlorure vert, avec cette différence que le chlorure violet est seul précipité tout d'abord, et la liqueur abandonnée à elle-même ne dépose le chlorure vert que vingt-quatre heures plus tard“. Denne mærkelige Opførsel bliver først forstaaelig, naar man antager, at en betydelig Del af Kromikloridet findes i en anden Form i Oplosningen end som blaat eller grønt Klorid. Det grønne Klorid, som ved Henstand fældes, dannes herefter først efterhaanden ved Omdannelse af Mellemproduktet, som maa være saa oploseligt, at det ikke fældes med Klorbrinte.

Det vilde selvfølgelig støtte Hypotesen om Mellemproduktet, hvis det kunde lykkes at faa Monoklorokromikloridet udskilt i fast Form af en omdannet Oplosning af grønt Kromiklorid. Efter en Del forgæves Forsøg er dette lykkedes mig²⁾. Af Reaktionsproduktet, som faas ved Kogning af grønt Kromiklorid med Vand, udskiller jeg først det blaa Kromiklorid ved Fældning med Klorbrinte, derpaa tilsætter jeg lige Rumfang Æter, hvorved grønt Kromiklorid udfældes, hvis der findes en nogenlunde betydelig Mængde af det. Egentlig skulde man vente at faa omtrent alt grønt Kromiklorid udfældet, fordi grønt Kromiklorid ved Rystning med en Blanding af lige Rumfang rygende Saltsyre og Æter gaar saa lidt i Oplosning, at Vædsken ikke farves set i Reagensglas; men det viser sig dog, at man ikke kan fælde smaa Mængder ud, vel nok fordi Udfældningen gaar for langsomt for sig, saa at Kromikloridet faar Tid til at omsætte sig lidt til andre Forbindelser. Disse Forbindelser har en gullig Farve, som Moderludens Farve viser. Og desuden har man

¹⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 33 (1887).

²⁾ HIGLEY har tidligere (Journ. of the Amer. Ch. Soc. 26, 613 (1904)) udført en Række Forsøg paa at fremstille et saadant Stof, uden at det dog er lykkedes ham at fremstille det. I allernyeste Tid har ogsaa WERNER og HUBER (Ber. d. deut. ch. Ges. 39, 329 (1906)) offentliggjort en Række forgæves Forsøg paa at faa fat paa dette Stof.

ved Fremstillingen af Monoklorokromiklorid ikke Tid til at vente, fordi saa en Del Monoklorokromiklorid faar Lejlighed til at omsætte sig til grønt Kromiklorid. Det grønne Kromiklorid udskilles ofte ved Ætertilsætningen som en Olie, navnlig naar man ikke i Forvejen har filtreret det fældede blaa Kromiklorid fra; og denne Olie synes at indeholde en Del Monokloroklorid. Den filtrerede æteriske Oplosning hældes derpaa ned i Overskud af Æter, som i Forvejen er mættet med Klorbrinte og, som afkøles med koldt Vand. Derved udskilles Monoklorokromiklorid i fast Form. Det grønne Kromiklorid, som ikke blev fældet ud ved den første Ætertilsætning, forbliver opløst, naar Oplosningen hældes ned i Æter mættet med Klorbrinte og meddeler Filtratet fra det ny Kromiklorid en meget kraftig rød Farve, omtrent som Jod opløst i Svovlkulstof, medens en frisk Oplosning af det ny Kromiklorid i rygende Saltsyre + Æter giver et næsten farveløst Filtrat ved at hældes ned i Æter, mættet med Klorbrinte. Antagelig skyldes den røde Farve Dannelsen af Forbindelser mellem Saltsyre og Kromiklorid, som er analoge med de røde Dobbeltalte $CrCl_3$, $2RCl$, H_2O .

Enkelthederne ved Fremstillingen kan f. Eks. være følgende. 13,4 Gr. grønt Kromiklorid, $CrCl_3$, $6H_2O$ opløses i 18 Gr. Vand, og denne Oplosning ophedes til Kogning i 10 Minutter, idet man sørger for, at Vandet ikke fordamper i kendelig Mængde. Derpaa afkøles under Vandhanen og mættes med Klorbrinte ved $8-10^\circ$. Der fældes derved ca. 3 Gr. blaat Kromiklorid, som filtreres fra paa Asbest eller i en NEUBAUR Digel. Filtratet hældes langsomt i 200 Ccm. Æter, som er mættet med Klorbrinte, idet der stadig tilledes Klorbrinte og afkøles med Vand (ca. 10°). Naar Klorbrinten i nogle Minutter har boblet gennem Vædsken, og det udskilte lysegrønne Bundfald har begyndt at samle sig, filtreres det udskilte Bundfald fra paa en Gooch Digel med hærdet Filtrerpapir i Steden for Asbest, vadskes med Æter, mættet med Klorbrinte, og derpaa et Par Gange med Æter og bringes derefter hurtigt over i en Svovlsyreeksikator, som suges lufttom. Naar Vægten af Stoffet er bleven saa konstant, at der ikke tabes 1 Cgr. i 1 Kvarter, dækkes Diglen til, og man lader den staa ved almindeligt Tryk i Eksikkatoren. Udbyttet er ca. 4,0 Gr. d. v. s. ca. 30% af det teoretiske. Denne Opskrift (1) er den, der efter mine hidtidige Forsøg forekommer mig nemmest og giver det største Udbytte.

Som Eksempel paa en af mine første Fremstillingsopskrifter vil jeg nævne følgende (2). 20 Gr. grønt Kromiklorid opløstes i 15 Ccm. Vand og kogtes i 5 Minutter, afkøledes og mættedes med Klorbrinte. Derpaa tilsattes lige Rumfang Æter, afkøledes i Is og filtreredes fra de udskilte Krystaller, der var blandet med lidt Olie. Til Filtratet lededes igen noget Klorbrinte, og der tilsattes Æter, saa at Rumfanget blev det samme som før. Derved udskiltes en ringe Mængde Olie. Vædsken dekanteredes herfra og under Afkøling i fast Kulsyre og Æter og Tilsætning af lige Rumfang Æter lededes Klorbrinte til, indtil de to Vædskeleg var bleven til en homogen Oplosning. Det udskilte grønne Bundfald filtreredes fra og vadskedes og tørredes som ovenfor. Udbytte 5 Gr. (25% af det teoretiske).

Det paa disse Maader fremstillede Salt er et lysegrønt let fint Pulver, oftest

noget sammenklumplet. Under Mikroskopet har det tydelig krystallinsk Udseende. Det bestaar af smaa kantede Korn. Farven af det faste Salt er kun lidet forskellig fra Farven af pulveriseret grønt Klorid. Det er i høj Grad vandsugende. Selv i den tørre Luft, der om Vinteren findes i en opvarmet Stue, flyder det hen i Løbet af ganske kort Tid. Baade det grønne og det blaa Klorid er ikke nær saa henflydende. I Overensstemmelse hermed staa Saltets store Opløselighed, der vanskeliggør dets Fremstilling. Paa Grund af Saltets Hygroskopicitet opbevarede jeg stadig Saltet over Svovlsyre i den Digel, hvori det var frafiltreret, indtil det skulde bruges. For Saltets Renheds Skyld er det af stor Betydning, at det ikke faar Lov til at suge det mindste Vand til sig, fordi det saa omsætter sig. Det fædede Salt har Sættningen $CrCl_3, 6H_2O$, som følgende Analyser viser.

0,2107 Gr. (fremstillet efter (1)) gav 0,0607 Gr. Kromilte, og Filtratet fra Kromihydroksydet brugte 23,89 Ccm. Solvnitratopløsning (0,09880 *n*) ved Titration efter VOLHARD.

Af et andet Præparat ligeledes fremstillet efter (1) brugte 0,3067 Gr. efter Overmætning med Ammoniak ved Titration efter Volhard i den kromholdige Vædske 34,70 Ccm. Solvopløsning (0,09880 *n*).

0,2984 Gr. af et Præparat fremstillet efter (2) gav 0,0866 Gr. Kromilte og brugte 34,07 Ccm. Solvopløsning (0,09880 *n*).

	Beregnet efter $CrCl_3, 6H_2O$	I	II	III
Cr	19,55 %	19,72 %		19,87 %
Cl	39,90 %	39,70 %	39,59 %	39,99 %

I Modsætning til bægge de to andre Kromiklorider er det nye Kromiklorid opløseligt i en Blanding af lige Rumfang Æter og rygende Saltsyre med grøn Farve; og af denne Oplosning kan man igen udfælde det ved at helde Oplosningen ned i et stort Overskud af Æter mættet med Klorbrinte. Moderluden bliver herved næsten ganske farveløs, naar man arbejder hurtigt; men baade hvis man lader Oplosningen i Saltsyre + Æter henstaa, og hvis man lader Bundfaldet henstaa med Moderluden, antager denne en rød Farve. Der dannes øjensynlig den samme Forbindelse, som der dannes, naar man helder en Oplosning, der indeholder grønt Diklorokromiklorid, ned i Æter mættet med Klorbrinte, hvorved man faar en meget stærkt rødviolet Vædske, farvet omtrent som Jod i Svovlkulstof.

Saltet er opløseligt i Vand med en blaagrøn Farve, som ved nogle Dages Henstand gaar over til blaaviolet. Det er ogsaa letopløseligt i Vinaand og Acetone. Ved Ophedning til 60°—70° smelter det. Et analytisk Middel til at kende det fra det grønne Dikloroklorid er, at en koncentreret vandig Oplosning af det ved Tildrypning af koncentreret Svovlsyre under Kølning giver ganske tynde, lysegrønne Blade af RECOURAS Kloridsulfat, som baade med blotte Øje og under Mikroskopet let kan kendes fra de Krystaller af violet Kromisulfat, resp. af grønt Kromiklorid, som stærke Oplosninger af de andre Kromiklorider giver med koncentreret Svovlsyre.

Disse Egenskaber, navnlig Oploseligheden i en Blanding af Æter og rygende Saltsyre, viser, at vi virkelig har med et nyt Stof at gøre og ikke med en Blanding af de gamle Kromiklorider. Og at dette nye Klorid virkelig har den Konstitution, som jeg ventede, og indeholder kun et Kloratom kompleks bundet, kan vises dels ved direkte at undersøge Klorets Fældelighed med Sølvnitrat og dels ved at maale Saltets Ledningsevne.

Jeg har undersøgt, hvor meget Klor der udfældes med Sølvnitrat ved Titring efter VOLHARD. Den afvejede Stofmængde opløses i fortyndet Salpetersyre (1 Del fort. Salpetersyre + 2 Dele Vand), og der tilsættes hurtigt ca. 1 Ccm. $\frac{1}{10}n$ Sølvnitratopløsning mere, end der er beregnet under Forudsætning af, at 2 af de 3 Kloratomer udfældes; derpaa omrystes og filtreres og Filtret udvaskes en enkelt Gang, hvorpaa der titreres tilbage med $\frac{1}{10}n$ Ammoniumrhodanid med Ferrinitrat som Indikator, alt i Løbet af 10—15 Minutter. Derpaa tilsættes lidt mere Sølvnitrat end nødvendigt for at udfælde alt Klor, og Opløsningen overmættes med Ammoniak og gøres derefter sur med Salpetersyre, hvorpaa der titreres tilbage med $\frac{1}{10}n$ Ammoniumrhodanid. Herved faas den samlede Klormængde bestemt. At denne Metode er brugbar til at bestemme, hvor meget Klor der straks kan udfældes i Kolden med Sølvnitrat af en Kromikloridopløsning, fremgaar dels af, at man, naar man har foretaget den første Indstilling, kan tilsætte endnu en Ccm. Sølvopløsning, lade henstaa lige saa lang Tid, som Filtreringen tog, og derpaa igen ved Tilbage-titrering finde samme Værdi for den brugte Sølvnitratmængde som først funden. Ved tre paa hinanden følgende Indstillinger af denne Art, hvor der ventedes 5 Minutter mellem hver Indstilling, fandtes følgende Værdier for den brugte Sølvopløsning: 12,95 Ccm., 12,91 Ccm., 12,98 Ccm. Metodens Brugbarhed fremgaar endvidere af, at man kan benytte den til at bestemme Mængden af det fædelige Klor i det grønne Kromiklorid, hvilken Mængde gennem tidligere Undersøgelser er bestemt efter andre Metoder. Paa Grund af det grønne Klorids større Ubestandighed finder man dog her lidt for store Værdier, hvis man filtrerer det udskilte Sølvklorid fra, inden man foretager den nøjagtige Indstilling. Filtratet fra Sølvkloridet bliver ogsaa opalescerende, inden Tilbage-titreringen kan finde Sted, paa Grund af det Sølvklorid, som udfældes i den sølvnitrattholdige Vædske. Hvis man derimod foretager Indstillingen i den sølvkloridholdige Vædske straks, finder man ikke for store Tal, men Indstillingen kan her ikke foretages med saa stor Nøjagtighed, som hvis man filtrerer først. En Portion grønt Kromiklorid brugte ved Titring uden Fratiltrering af Sølvkloridet 14,66 Ccm. Sølvopløsning, og efter at alt Klor var frigjort ved Overmætning med Ammoniak, 44,58 Ccm. Sølvopløsning. Mængden af det straks fædelde Klor, naar hele Mængden sættes lig 3, er herefter 0,987.

Følgende Forsøg viser Klorets Fædelighed i det nye Kromiklorid.

0,2590 Gr. af det efter (1) frisk fremstillede Klorid, som havde henstaaet i Vakuum over Svovlsyre i en Timestid, brugte 19,75 Ccm. Sølvopløsning ($0,09880n$) og efter Overmætning med Ammoniak 29,35 Ccm. Efter at Præparatet derpaa havde henstaaet en Time over Svovlsyre ved almindeligt Tryk brugte

- 0,3028 Gr. resp. 23,13 Ccm. og 34,39 Ccm. Sølvopløsning.
 Næste Dag brugte
 0,1854 Gr. resp. 14,05 Ccm. og 21,11 Ccm. Sølvopløsning.
 Af et andet Præparat fremstillet efter samme Opskrift brugte efter 1 Dags
 Henstand
 0,1752 Gr. resp. 13,10 Ccm. og 19,72 Ccm. Sølvopløsning.
 Og efter to Dages Henstand
 0,3067 Gr. resp. 22,84 Ccm. og 34,70 Ccm. Sølvopløsning.
 Af et tredje Præparat fremstillet efter (2), som havde henstaaet 2 Dage, brugte
 0,1786 Gr. resp. 12,95 Ccm. og 20,31 Ccm. Sølvopløsning.
 Endelig brugte af et Præparat, som havde henstaaet to Maaneder,
 0,1704 Gr. resp. 8,26 Ccm. og 19,48 Ccm. Sølvopløsning.
 I Tabel 55 er Resultaterne af disse Analyser sammenfattede.

Tabel 55.

Præparatets Alder.	Mængden af det straks fældede Klor, naar hele Mængden sættes lig 3.	Det samlede Klorindhold.
Friskt	2,019	39,63
1 Time gl.	2,017	39,78
1 Dag gl.	1,997: 1,988	39,79: 39,12
2 Dage gl.	1,971	39,59
3 Dage gl.	1,923	39,44
2 Maaneder gl.	1,272	40,04

Det fremgaar af Tabellen, at i friske Præparater kan meget nær $\frac{2}{3}$ af Kloret fældes ud i Kulden med Sølvnitrat i salpetersur Opløsning. Men det fremgaar ogsaa, at Saltet er ubestandigt og langsomt omdannes til det grønne Diklorokromiklorid. Bestandigheden bliver ikke bedre, hvis man søger at afvande Saltet mere, end jeg har gjort. Naar man lader Saltet henstaa to Dage i Vakuüm over Svovlsyre, antager det et kraftigt rødligt Skær paa Overfladen og viser sig derpaa at være næsten fuldstændigt omdannet til Dikloroklorid. Der opløses næsten intet i en Blanding af Æter og rygende Saltsyre; og af Opløsningen i lidt Vand udfældes ved Tilledning af Klorbrinte det grønne Klorid i rigelige Mængder.

Et enkelt Præparat, som i alt væsentligt var behandlet som de andre, sonderdeltes paa en ganske anden Maade. (Det havde dog maaske nok været udsat for at suge noget Vand til sig efter at være bleven vadsket med Æter, og før det blev suget tørt i Vakuüm over Svovlsyre). Efter i en Uge at have henstaaet over Svovlsyre ved almindeligt Tryk havde det antaget en ganske usædvanlig mørk Farve, og viste sig kun delvist opløseligt i Æter + rygende Saltsyre (1:1). Det uopløste gav efter Udvaskning med Æter + rygende Saltsyre ved Opløsning i Vand en blaa-violet Opløsning, som viste, at Saltet i dette Tilfælde var bleven omdannet til blaåt Kromiklorid, hvoraf der i alle andre Tilfælde ikke var mærket Antydninger.

Saltets Forhold overfor Solvinitrat tyder paa, at $\frac{1}{3}$ af Klorret er kompleks bundet i Saltet, altsaa ikke fraspaltes som Ion i vandige Oplosninger. Denne Anskuelse bekræftes ved Undersogelse af Saltets Ledningsevne i vandig Oplosning. Denne Undersogelse er anstillet ganske paa samme Maade og Beregningerne er udført ligesom tidligere ved Undersogelsen af det grønne Kromiklorids Ledningsevne.

Man finder for den molekyklære Ledningsevne af Saltet følgende Værdier, efterhaanden som Saltet omdannes i Oplosningen.

Tabel 56.

Ledningsevnen af en 0,00988 molar Oplosning af Monoklorokromi-
klorid, fremstillet efter (1), 2 Dage gammelt, ved 25°.

t	z_t	\bar{z}_t	k_2	Fra tidligere Forsøg haves.	
				t	k_2
0	0,002060	208,5	
5	2166	219,2	0,0168
10	2240	226,7	127
15	2297	232,5	104
20	2350	237,8	101
40	2501	253,0	0,0079
60	2601	264,1	671
80	2694	272,6	583	90	..
100	2763	279,6	536	120	0,00572
205	3000	303,6	160	180	514
262	3084	312,1	107	240	437
354	3175	321,3	110	360	410
1284	3360	340,0	..	480	384
5600	3374	341,1	..	1113	358
∞		341,1	..		

z_0 er vunden ved Ekstrapolation fra Værdierne af Ledningsevnen ved $t = \frac{1}{2}, 1, 2, 3$ Minutter.

Den konstante Værdi for den molekyklære Ledningsevne 341,1, som Oplosningen faar efter 4 Dages Forlob, er praktisk talt identisk med den molekyklære Ledningsevne af det blaa Kromiklorid ved samme molære Koncentration 344,1. Den lille Forskel paa 0,8% , som findes, kan rimeligvis forklares ved Fejl i Oplosningernes Styrke. Den ekstrapolerede Begyndelsesværdi for Saltets molekyklære Ledningsevne 208,5 ligger omtrent midt imellem den molære Ledningsevne for det grønne Dikloroklorid 98,3 og det blaa Kromiklorid 344,1 ved samme Koncentration. Middelværdien er 221,2. Jeg har tidligere i mine Beregninger antaget, at Monoklorokromikloridets molekyklære Ledningsevne var lig denne Middelværdi. Men Afvigelsen derfra er ogsaa mindre end den her fundne, da Værdien 208,5 er funden for et Salt, der var to Dage gammelt, og som ved Titring den samme Dag, som det opløstes i Ledningsevnekarret, kun afgav 1,97% af sine Kloratomer straks. Der bliver dog sikkert

en lille Afvigelse tilbage trods denne Korrektion og mulige Forsøgsfejl. Hvis Ionen $CrCl^{++}$ har en Vandringshastighed, som ligger midt imellem Ionernes $CrCl_2^+$ og Cr^{+++} , skulde man iøvrigt ogsaa vente en saadan Afvigelse, fordi det navnlig er for det blaa Klorids Vedkommende, at Hydrolysen er stor nok til at forøge Saltets Ledningsevne. I 0,01 molar Oplosning forøger den Ledningsevnen af det blaa Klorid med ca. 8%. Hvordan dette nu end forholder sig, saa viser det nye Kromiklorids Ledningsevne, at den fradissocierede Klormængde ligger omtrent midt imellem den fradissocierede Klormængde i det grønne og det blaa Kromiklorid.

Baade Ledningsevneforøgelsen og Titreringen med Solvnitrat i Kulden viser altsaa Berettigelsen af Navnet Monoklorokromiklorid for Saltet, viser, at Saltet virkelig er et Kromiklorid, der med Hensyn til bundet Klor er analogt med Purpureosaltene blandt Metalammoniak-saltene. Hvis Analogien skulde være fuldstændig, skulde Saltet indeholde 5 Molekyler Konstitutionsvand, svarende til de 5 Ammoniakmolekyler i Purpureosaltene. Det 6. Vandmolekyle, som findes i Saltet, burde da være løsere bundet; men det er ikke lykkedes mig at faa dette Molekyle fraspaltet, uden at Saltet samtidig for en stor Del er gaaet over til Dikloroklorid.

I Tabel 56 er under k_2 anført de Værdier, som man faar for Hastighedskonstanten, naar man beregner den efter den sædvanlige Formel for en Reaktion af 1. Orden af de paa hinanden følgende Ledningsevner, som den staar udenfor.

Den hurtige Aftagen, som de beregnede Værdier af k_2 , navnlig i Begyndelsen, viser, skyldes for en Del, at Klorokloridet indeholder nogle Procent Dikloroklorid, som omsætter sig hurtigt. Men allerede efter 46 Minutters Forløb er de $\frac{9}{10}$ af denne Urenhed sonderdelt; thi i Følge tidligere Forsøg (S. 49) er den Hastighedskonstant, hvormed grønt Kromiklorid sonderdeles i en Vædske, som hovedsagelig indeholder Monoklorokromiklorid, ca. 0,05. Og den omsatte Brokdel er derfor bestemt ved

$$\ln(1 - x) = -k_1 \cdot t = -0,05 \cdot t,$$

hvoraf følger $x = \frac{9}{10}$ for $t = 46$.

Den betydelige Aftagen, som viser sig ogsaa efter 46 Minutters Forløb, maa skyldes, at den fri Syremængde i Oplosningen vokser, efterhaanden som Processen skrider frem, og virker forsinkende paa Processen.

I 5. og 6. Kolonne er opført de tidligere fundne (S. 49) Værdier for Hastighedskonstanten k_2 , beregnet af Omdannelsen af en 0,01074 molar Oplosning af grønt Kromiklorid sammen med de Tider, mellem hvilke de er fundne. Som man ser, findes der den Overensstemmelse, som man maatte vente, mellem de ad forskellige Veje fundne Værdier for k_2 .

Indholdet af Dikloroklorid i Saltet umuliggør en Beregning af Monoklorokromikloridets Hydrolyse ud fra Værdierne af k_2 og den tidligere opstillede Formel mellem k_2 og s' (den fri Syremængde), hvilken Beregning det ellers havde ligget nær at udføre.

At Omdannelsen af det nye Kromiklorid foregaar netop med den Hastighed, som jeg tidligere har beregnet for Omdannelsen af det Kromiklorid, der maatte antages at dannes som Mellemprodukt, naar det grønne Kromiklorid omdannedes i Opløsning, ses endnu bedre af Bestemmelser af Ledningsevns Forandring ved Opløsning i 0,01 molær Saltsyre.

Tabel 57 og 58 indeholder Resultaterne af to saadanne Forsøg, udforte med ca. 0,01 molære Opløsninger ved 25°.

Tabel 57.

0,0099 molær Opløsning af Monoklorokromiklorid i 0,00997 *n*
Saltsyre ved 25°.

<i>t</i>	α_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_2
0	0,005769	170,9	184,0	0,00101
10	5782	172,2	185,3	0,000922
26	5798	173,8	187,0	585
50	5814	175,4	188,6	619
114	5856	179,7	193,0	541
192	5896	183,9	197,4	464
274	5936	187,8	201,4	425
352	5968	191,0	204,7	366
599	6049	199,2	213,1	309
872	6119	206,2	220,3	307
1548	6266	221,1	235,6	292
1821	6315	226,0	240,7	307
3076	6504	245,1	260,3	417
3218	6527	247,4	262,7	316
4674	6666	261,5	277,2	439
5740	6755	270,5	286,5	0,000287
8844	6844	279,5	295,7	..
10444	6861	281,2	297,5	..
10 Dage	6902	285,3	301,7	..
11 —	6904	285,5	301,9	..
∞			302,1	..

Anm. Saltsyrens Ledningsevne, for Kromikloridet opløstes, var 0,001077. α_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnen ved $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 Min.

Tabel 58.

0,0103 molær Opløsning af Monoklorokromiklorid i 0,01017 *norm.*
Saltsyre ved 25°.

<i>t</i>	α_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_2
0	0,006070	172,4	186,2	0,00122
20	6100	175,0	188,9	0,000783
40	6119	176,7	190,6	875

t	z_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_2
60	0,006128	177,6	191,5	0,000617
122	6181	182,4	196,5	441
240	6236	187,5	201,7	381
545	6355	198,1	212,4	323
840	6437	205,5	220,3	344
1535	6615	221,8	237,1	325
4260	7008	257,2	273,4	309
6095	7128	268,0	284,7	357
7545	7189	273,8	290,6	0,000346
14460	0,007278	281,8	298,9	..
∞			299,1	

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, for Kromikloridet opløstes, var 0,00170. z_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnen ved $\frac{1}{2}$, 1, 2 Min.

Ved første Forsøg (Tabel 57) benyttedes et Præparat, der var tre Dage gammelt. Ved andet Forsøg (Tabel 58) benyttedes et Præparat, som var 1 Dag gammelt, og hvoraf der, da det var frisk fremstillet, fældedes 2,02 Kloratomer straks med Solvnitrat, medens der næste Dag, da det opløstes i Ledningsevnekarret, kun fældedes 1,997 Kloratomer straks. Kolonnerne i Tabellerne har de sædvanlige Betydninger (S. 48 og 56). Naar man ser bort fra de k_2 -Værdier, som er beregnede af Bestemmelserne i de første 500—600 Minutter, faar man som Middeltal for k_2 i bægge Forsøgene 0,00033. Værdien af k_2 i ca. 0,01 norm. Saltsyre er tidligere af det grønne Kromiklorids Omdannelse beregnet at være 0,00032, hvilket ses at stemme nydeligt med de her direkte fundne Værdier. Et Bevis for, at det ved Omdannelsen af grønt Kromiklorid dannede Mellemprodukt virkelig er identisk med det ny Kromiklorid.

Man kan, naar man antager, at de i Begyndelsen fundne store Værdier for k_2 kun skyldes et Indhold af Dikloroklorid, med Tilnærmelse beregne, hvor stor det rene Monokloroklorids Ledningsevne maa være, idet man blot benytter den sædvanlige Formel, som ellers benyttes til Beregning af k_2 ,

$$\lg(\lambda_\infty \div \lambda_0) \div \lg(\lambda_\infty \div \lambda_t) = k_2 \cdot 0,4343 \cdot t$$

til at finde λ_0 ¹⁾. Som Værdi for t benyttes den første Tid, efter hvilken Hastigheds-konstanten er bleven nogenlunde konstant, λ_t er den mælte Ledningsevne, som svarer til dette t , og k_2 er lig 0,00033. Paa denne Maade findes af det første Forsøg $\lambda_0 = 194,3$. I Virkeligheden er funden 184,0. Differensen 10,3 svarer til et Indhold af $\frac{10,3}{107,8} \cdot 100 = 9,5\%$ grønt Kromiklorid.

¹⁾ Det er ikke fuldstændig eksakt at benytte Formlen paa denne Maade til Beregning af λ_0 ; men Formlen vil give en god Tilnærmelsesværdi

Af andet Forsøg beregnes $\lambda_0 = 195,1$, medens der er funden 186,2. Differensen 8,9 svarer til et Indhold af $\frac{8,9}{104} \cdot 100 = 8,5\%$ grønt Kromiklorid. Denne Beregning er dog ret problematisk, da andre Faktorer ogsaa kan spille en Rolle ved den store Ledningsevneforandring i den første Tid. Denne Beregning giver i hvert Fald et betydeligt højere Indhold af grønt Kromiklorid i Præparaterne, end man skulde vente efter Klortitreringerne og efter Præparaternes næsten fuldstændige Oploselighed i Æter + rygende Saltsyre (1:1).

X. Kromikloridernes Forhold overfor Svovlsyre. Kromikloridsulfater.

Til at karakterisere det nye Monoklorokromiklorid lige overfor de to gamle har jeg blandt andet benyttet Forholdet overfor Svovlsyre. Jeg omtalte den Gang, at en koncentreret Opløsning af dette Salt med koncentreret Svovlsyre gav et Bundfald af ganske tynde, lysegrønne Blade. Bladene har sonderrevne, uregelmæssige Kanter; de kan nærmest beskrives som sekskantede eller rhomboidale. Under Mikroskopet ligner disse Krystaller ganske et Kromikloridsulfat $CrClSO_4, 6H_2O$, som RECOURA¹⁾ har fremstillet; og de har ogsaa efter at være filtreret fra det samme glinsende Udseende som dette Salt. Naar dertil kommer, at de indeholder alt deres Klor i en Form, der ikke fældes af Solvnitrat i Kulden i salpetersur Vædske, og endvidere Svovlsyre, som fældes straks med Baryumklorid, ganske som RECOURA's Dobbelt salt, kan der næppe være Tvivl om, at de to Stoffer er identiske. Det blaa Kromiklorids Forhold overfor koncentreret Svovlsyre er allerede tidligere undersøgt af andre. Kromet udfældes næsten fuldstændigt som blaat Sulfat. Ogsaa en Opløsning af det grønne Kromiklorid fældes af Svovlsyre. 1,3 Gr. grønt Kromiklorid opløstes i 2 Ccm. Vand og fældedes med 2 Ccm. Svovlsyre under Afkøling med koldt Vand. De derved fældede Krystaller filtreredes fra efter nogle Timers Forløb, vadskedes med en Blanding af Æter og rygende Saltsyre (1:1), med Æter mættet med Klorbrinte og med Æter. Herved vandtes 0,5 Gr. grønt Kromiklorid, som ikke gav Svovlsyrereaktion med Baryumklorid. For Fuldstændigheds Skyld prøvede jeg derpaa, hvorledes en frisk Blanding af grønt og blaat Kromiklorid forholdt sig overfor Svovlsyre; og det viste sig da, at jeg ikke fik fældet en Blanding af grønt Kromiklorid og blaat Sulfat som forventet, men derimod et homogent, tungt Krystalpulver, som under Mikroskopet viste sig at bestaa af grønne, smukt og skarpt uddannede, hexagonale, grønne Blade, der slet ikke saa saadan ud som RECOURAs Kloridsulfat, men ikke desto mindre viste sig at have samme Sammensætning.

0,58 Gr. blaat Kromiklorid og 0,58 Gr. grønt Kromiklorid opløstes hver for sig i 1 Ccm. Vand i Løbet af 2 Min., blandedes derpaa og fældedes 1 Min. efter med 1 Ccm. konc. Svovlsyre. Massen næsten stivnede. Bundfaldet sugedes fra paa Asbest i en Goochs Digel og vadskedes med Acetone-Alkohol (1:1), derefter med Æter, og torredes i Luften. Udbytte 1,05 Gr., teor. 1,27 Gr. Ved senere Fremstillinger af

¹⁾ RECOURA: Compt. rend. 135, 163 (1902).

dette Stof er jeg gaaet ud fra krystallinsk Krominitrat i Steden for blaåt Kromiklorid, da det første Stof er lettere tilgængeligt.

Fremstilling af det nye Dobbeltsalt. Man opløser hurtigt 20 Gr. Krominitrat $Cr(NO_3)_3, 9H_2O$ og 16 Gr. grønt Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ (noget mere end det teoretiske) i 25 Ccm. koldt Vand uden at varme og fælder under Afkøling med koldt Vand med 10 Ccm. konc. Svovlsyre. Derpaa filtreres de udskilte Krystaller fra paa Asbest (bedækket med en gennemhullet Platinplade for ikke at forurene Præparatet), vadskes to Gange med en Blanding af 10 Ccm. Vand og 5 Ccm. Svovlsyre og derpaa syrefri med Vinaand, hvorpaa Krystallerne henlægges i tør Luft, indtil Vinaanden er fordampet. Man vinder paa denne Maade 22,5 Gr., d. e. 77% af det teoretiske Udbytte, af et smukt blaagrønt Salt i Form af et tungt Krystalpulver, som under Mikroskopet viser sig som skarptkantede seksidede Tavler. Saltet er letopløseligt i Vand, tungt opløseligt i en Blanding af konc. Svovlsyre og Vand (1:1) og meget tungt opløseligt i Alkohol, Acetone-Alkohol og Æter. En Oplosning af dette Salt i Salpetersyre fældes ikke straks af Sølvnitrat, men ved Opvarmning faas et stærkt Bundfald af Sølvklorid. Derimod giver Stoffet straks Svovlsyrereaktion med Baryumklorid i saltsur Oplosning.

0,08 Gr. af Saltet opløstes i 100 Ccm. Vand + 10 Ccm. fort. Saltsyre, og der tilsattes draabevis under Omrøring 5 Ccm. 0,1 molar Baryumkloridoplosning. Efter 1 Kvarter Henstand dekanteredes den klare Vædske fra Bundfaldet og ophededes til Kogning i nogen Tid med mere Baryumklorid. Derved holdt den sig klar, hvilket viser, at al Svovlsyren udfældes i Kulden af Baryumklorid.

Saltet gav ikke Salpetersyrereaktion.

0,7625 Gr. af Stoffet gav 0,2001 Gr. Kromilte og brugte 26,07 Ccm. Sølvnitratoplosning (0,0987 *n*) ved Titration efter VOLHARD, efter at Kromet var udfældet med Ammoniak.

	Beregnet efter $CrClSO_4, 6H_2O$	Fundet
Cr:	17,87 %	17,97 %
Cl:	12,15 %	11,96 %

Stoffet har altsaa samme Sammensætning som Recouras Salt.

Det kunde herefter ligge nær at antage, at Saltet i Virkeligheden var det samme som Recouras Dobbeltsalt, men kun paa Grund af særlige Omstændigheder udskilt med et andet Udseende. Dette forekom mig imidlertid meget usandsynligt efter Saltets Fremstillingsmaade. Thi Recouras Salt indeholder temmelig sikkert Ionen $CrCl^{++}$, da det kan dannes af Monoklorokromikloridet, hvis Konstitution igen følger af dets Dannelse som Mellemprodukt ved det grønne Klorids Omdannelse i Oplosning. Og Ionen $CrCl^{++}$ findes ikke i en frisk Oplosning af grønt og blaåt Kromiklorid, og man vilde vente, at den kun skulde dannes langsomt i Oplosningen, efterhaanden som disse Klorider langsomt omsatte sig; men desuagtet faar man straks fældet det nye Kloridsulfat af en saadan Oplosning. Umuligt var det naturligtvis ikke, at den blaa Kromion og Diklorokromiionen kunde reagere hurtigt

med hinanden og give Monoklorokromiionen, selv om de Reaktioner, hvor den blaa Kromiion forbinder sig med Klorion til Monoklorokromiionen, og hvor Diklorokromiionen omsætter sig til Monoklorokromiionen og Klorion, hver for sig gik langsomt for sig. Men dette er ikke Tilfældet, og de to isomere Dobbeltsalte er vidt forskellige i Struktur, hvilket bedst kan ses af det Forhold, som deres Opløsninger viser, naar man mætter dem med Klorbrinte.

1,05 Gr. af det nye Kloridsulfat opløstes i ca. 14 Ccm. fort. Saltsyre og fældedes med Klorbrinte under Afkøling med koldt Vand ($8\frac{1}{2}^{\circ}$). Derved fældedes blaat Klorid, som frafiltreredes i en GOOCHS Digel, vadskedes med rygende Saltsyre og derefter nogle Gange med Acetone, hvorefter Acetonen bortskaffedes i Vakuumsækkator over Svovlsyre. Der vandtes derved 0,45 Gr. blaat Klorid. Hvis Halvdelen af Kromet i den benyttede Dobbeltsaltmængde var bleven fældet, skulde Udbyttet have været 0,48 Gr. Den saltsure Moderlud fra det fældede blaa Klorid indeholdt hovedsagelig grønt Klorid og ikke Monoklorokromiklorid, hvilket viste sig ved, at Vædsken efter igen at være bleven mættet med Klorbrinte med lige Rumfang Æter udskilte et lille grønt Bundfald, og ved at den gulgrønne Moderlud fra dette Bundfald ved Tilsætning af to Rumfang Æter, mættet med Klorbrinte, samt Tilledning af Klorbrinte gav en kraftig rød Vædske under Udskillelse af et kun ganske ubetydeligt Bundfald. Thi kun det grønne Kromiklorid udskilles ved Tilsætning af lige Rumfang Æter til en rygende saltsur Opløsning; og kun det giver i Overskud af Æter mættet med Klorbrinte en kraftig rød Vædske, hvorimod Monoklorokromikloridet ved den sidstnævnte Behandling vilde være bleven udfældet og have givet et farveløst Filtrat.

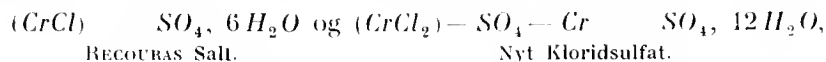
Kloridsulfat, som var fremstillet nøjagtig efter RECOURAS Fremstillingsmaade, forholdt sig ganske anderledes. Jeg benyttede et Præparat, som ved Analyse havde givet følgende Resultater. 0,2933 Gr. gav 0,0764 Gr. Kromille og brugte 9,65 Ccm. Solvopløsning (0,0987 *n*) ved Titring efter VÖLHARD, efter at Kromet var udfældet med Ammoniak.

	Beregnet efter <i>CrClSO₄, 6H₂O</i>	Fundet
<i>Cr</i> :	12,15 %	11,63 %
<i>Cl</i> :	17,30 %	17,84 %

1,30 Gr. af dette Salt opløstes i 5 Ccm. Saltsyre og mættedes med Klorbrinte. Derved udskiltes intet. Vædsken hældtes derpaa over i ca. 4 Rumfang Æter, mættet med Klorbrinte, under Afkøling og Tilledning af Klorbrinte. Efter kort Tids Forløb filtreredes fra. Filtratet var ikke rødt, men svagt grønligt. Bundfaldet vadskedes med Æter, mættet med Klorbrinte, og med Æter og tørredes i Vakuum over Svovlsyre. Der vandtes paa denne Maade 1,04 Gr. Monoklorokromiklorid. (87 % Udbytte). Af Monoklorokromiklorid kan man omvendt ved Fældning med Svovlsyre fremstille RECOURA'S Sulfat med et Udbytte paa ca. 70 %.

Medens altsaa det nye Kromikloridsulfat indeholder Halvdelen af sit Krom i Form af den blaa Kromiion og desuden Krom i Form af den grønne Dikloro-

kromiion, indeholder RECOURAS Kloridsulfat ikke den blaa Kromiion (ikke Bundfald med Klorbrinte) og heller ikke den grønne Diklorokromiion (ikke rød Vædske, da den med Klorbrinte mættede Vædske heldtes i Æter mættet med Klorbrinte). Derimod viser det store Udbytte af Monoklorokromiklorid, at Kromet fandtes i Form af Monoklorokromiion. De to isomere Saltes Bygning bliver herefter:



idet jeg med lange Streger betegner de Bindinger, som spaltes, naar Saltet ioniseres ved Oplosning i Vand.

Denne Struktur er i Overensstemmelse med de Resultater, som en Undersøgelse af de to Saltes Ledningsevner har givet.

Tabel 59 og 60 indeholder Ledningsevnebestemmelserne.

Tabel 59.			Tabel 60.		
Den molære Ledningsevne af RECOURAS Salt i 0,000 molær Oplosning ved 25°.			Den molære Ledningsevne af det nye Kloridsulfat i 0,0098 molær Oplosning ved 25°.		
<i>t</i>	λ_t	<i>K</i>	<i>t</i>	λ_t	<i>K</i>
0	140,0	0,00080	0	125,0	0,00137
10	145,8	62	10	137,2	127
20	150,0	47	20	147,1	0,00095
40	156,0	39	40	159,6	65
60	160,5		60	166,9	
80	164,3		80	171,4	
120	170,0		360	188,7	
210	178,1		1420	188,6	
340	183,7		2080	186,2	
660	187,0		2720	184,9	
1400	184,1		4180	183,5	
3170	180,6		5830	183,6	
4220	180,1		7400	183,6	

Ann. λ_0 er som sædvanligt vunden ved Ekstrapolation fra Værdierne af Ledningsevnen i de første Minutter.

I Fig. 6 er indtegnet Ledningsevnen's Afhængighed af Tiden (de optrukne Kurver). Ledningsevnen vokser i Begyndelsen stærkt, efterhaanden som det komplekse bundne Klor spaltes fra som Klorion; men derpaa kommer der et Maksimum for Ledningsevnen, og den begynder derefter at aftage og nærmer sig asymptotisk en Grænseværdi¹⁾. Denne Aftagen kan forklares ved, at en Del af Svovlsyreionerne

¹⁾ Det synes iøvrigt, at denne Grænseværdi, som her tilsyneladende er funden, ikke engang er absolut, men at Ledningsevnen af Oplosningen, naar man udstrækker Forsøget over Maaneder, atter begynder at vokse (efter 10 Maaneder fandtes $\lambda_t = 213$ for den undersøgte Oplosning af RECOURAS Salt). Maaske finder der, ganske langsomt, en Hydrolyse Sted.

langsomt indgaar kompleks Forbindelse med Kromitionen. Det er bekendt, at ved Henstand af en Kromalunopløsning gaar en Del af Svovlsyren over i en Form, hvori den ikke fældes med Baryumklorid.

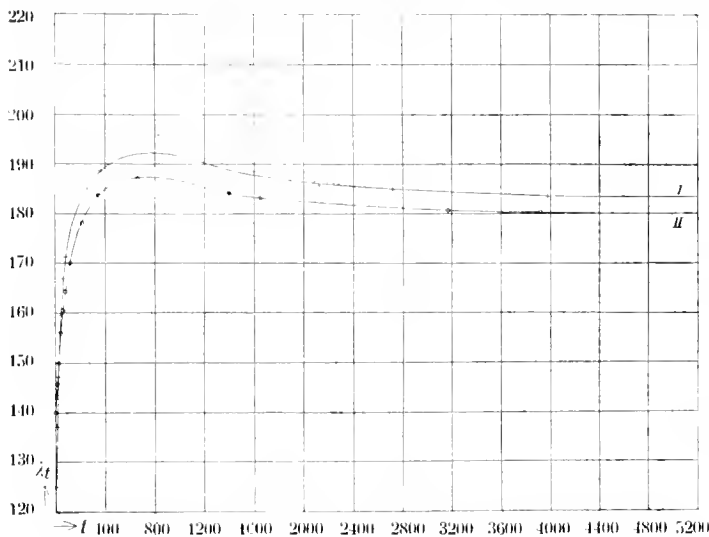


Fig. 6. Den molære Ledningsevne af nyt Klorosulfat (Diklorokromi-kromisulfat), I, og RECOURAS Klorosulfat (Monoklorokromisulfat), II.

altsaa gennemsnitlig til ca. 70 (ved 25° og i 0,01 molær Opløsning). 208,5 ÷ 70 er 138,5, hvilket altsaa skulde være Monoklorokromisulfatets molekyllære Ledningsevne ved 25° i 0,01 molær Opløsning. Ovenfor blev fundet 140,0 for RECOURAS Kloridsulfat.

Hvis det nye Kloridsulfat virkelig er Diklorokromi-kromisulfat, maa man kunne beregne dets molekyllære Ledningsevne ved fra Kalium-kromisulfatets molære Ledningsevne (ved 25° i 0,005 molær Opløsning) 283,4¹⁾ at trække den Forskel, som findes mellem Kaliumklorids og Diklorokromiklorids molære Ledningsevner (141 — 98 = 43) og derpaa dividere med 2. Denne Regning giver 120, medens ovenfor blev funden 125 for det ny Kloridsulfat.

Da den Proces, ved hvilken Svovlsyre bliver kompleks bunden, gaar meget langsommere for sig end Fraspaltningen af Klorion, kan man med Tilnærmelse beregne en Hastighedskonstant for Fraspaltningen af Klorion af lagttagelserne i den første Times Tid. Man skal dertil blot kende den Værdi, som Ledningsevnen vilde have nærmet sig til, hvis ikke Svovlsyren havde virket forstyrrende. Vi kan beregne den paa følgende Maade. Den maa være lig Ledningsevnen af en Blanding af $\frac{1}{3}$ blaa Kromiklorid og $\frac{2}{3}$ blaa Kromisulfat, der er 0,01 molær m. H. t. den blaa Kromion: denne Blanding maa med Tilnærmelse have en Ledningsevne paa

$$\frac{1}{3} \cdot 343,5^2) + \frac{2}{3} \cdot 12 \cdot 306,4^3) = 216,6.$$

1) JONES og MACKAY: Amer. Chem. Journ. 19, 83 (1897). Omregnet til reziproke Ohm.

2) Det blaa Kromiklorids molære Ledningsevne i 0,01 molær Opløsning ved 25° efter egen lagttagelse.

3) Det blaa Kromisulfats molære Ledningsevne i 0,005 molær Opløsning ved 25° efter JONES og MACKAY: Amer. Chem. Journ. 19, 83 (1897).

Hvis RECOURAS Klorid-sulfat virkelig er Monoklorokromisulfat, maa man med Tilnærmelse kunne beregne dets Ledningsevne ved fra Monoklorokromikloridets Ledningsevne 208,5 at trække den Forskel, som for andre divalente Kationerⁱ findes mellem Sulfatets og Kloridets Ledningsevner. Af Angivelserne i KOHLRAUSCH og HOLBORNS Leitvermögen der Elektrolyte beregnes denne Forskel for Magnium til 64,4, for² Nikkel og Kobolt til 74,

Denne Værdi passer godt med den Krumning, som Ledningsevnekurven har, efter at Klorionfraspaltningen er forbi. Som vi ved fra Undersøgelsen af Kromikloridets Omdannelse, er denne Proces næsten fuldstændig til Ende efter en Dags Forløb. I Tegningen angiver den punkterede Linie de Ledningsevner, som Opløsningen vilde have haft, hvis Klorionerne hele Tiden havde været fraspaltet. Man kan paa denne Kurve aflæse, at den Formindskelse i Ledningsevnen, som bevirkes af Svovlsyren, i den første Time kun er ubetydelig (ca. to Enheder) mod den Forøgelse, der forårsages ved Klorionfraspaltningen (20—40).

Under K staar i Tabellerne 59 og 60 de Værdier anført, som er beregnede for Hastighedskonstanten for Fraspaltningen af Klorion efter Ligningen

$$K = \frac{\lg(216,6 \div \lambda_{t_1}) \div \lg(216,6 \div \lambda_{t_2})}{0,4343(t_2 \div t_1)}$$

Vi skal nu se, om disse Værdier passer med Saltenes antagne Bygning.

Ved Undersøgelsen af det grønne Diklorokromiklorids Omdannelse i 0,01074 molar Opløsning fandtes k_2 , Hastighedskonstanten for Fraspaltning af Klor fra Monoklorokromikloridet, at altage fra 0,00057 til 0,00036 (S. 49). Disse Værdier passer godt med de for RECOURAS Salt fundne K -Værdier, der varierer fra 0,00080 til 0,00039, i alt Fald langt bedre end de K -Værdier, som faas for det nye Kloridsulfat efter denne Beregning. De store Værdier, som faas i Begyndelsen for RECOURAS Salt, hidrører fra et Tidspunkt, hvor Opløsningen, da den ikke indeholder videre meget blaat Kromisalt, endnu ikke indeholder saa meget fri Syre som Kromikloridopløsningen paa de Tider, for hvilke Værdierne 0,00057—36 er fundne.

For at vise, at det nye Kloridsulfats Forøgelse af sin Ledningsevne passer med dets antagne Bygning, maa vi gaa en anden Vej.

Hvis det ny Dobbelsalt virkelig er Diklorokromi-kromisulfat, maa Ledningsevneforandringen foregaa ligesom i en Opløsning af grønt Kromiklorid, der har samme Surhedsgrad som Dobbelsaltopløsningen. Hvis vi benytter den for det blaa Kromiklorid fundne Hydrolysekonstant $0,9 \cdot 10^{-4}$ ogsaa her, hvor vi har med Sulfatet at gøre, hvad der er fuldtud tilladeligt, faar vi, at Syremængden i Opløsningen varierer fra 0,00061 i Begyndelsen til 0,00091 i Slutningen.

I Fig. 7 er indtegnet de Kurver, som angiver Ledningsevneforandringerne i α af hele Forandringen for: *I*. Det grønne Kromiklorid i 0,0004 norm. Saltsyre. *II*. Det grønne Kromiklorid i 0,001 norm. Saltsyre. *III*. Det nye Kloridsulfat. *IV*. RECOURAS Kloridsulfat. Materialet, hvorefter disse Kurver er tegnede, er følgende:

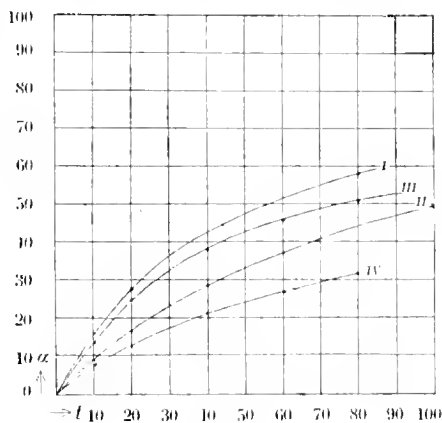


Fig. 7.

Tabel 61.

$(CrCl_2)$	Cl i 0,0001 n HCl		$(CrCl_2)$	Cl i 0,001 n HCl		$(CrCl_2)$	$Cr(SO_4)_2$		$(CrCl)SO_4$		
l	\hat{z}_l	$\%_0$	l	\hat{z}_l	$\%_0$	l	\hat{z}_l	$\%_0$	l	\hat{z}_l	$\%_0$
0	93,8		0	93,3		0	125		0	140,0	
10	131,6	15,7	10	113,9	8,7	10	137,2	13,3	10	145,8	7,6
20	159,3	27,3	20	131,6	16,1	20	147,1	24,2	20	150,0	12,1
44	200,5	44,5	40	160,2	28,1	40	159,6	37,8	40	156,0	20,9
80	232,6	58,0	60	181,9	37,3	60	166,9	45,8	60	160,5	26,8
∞	334,0		100	211,1	49,4	80	171,4	50,7	80	164,3	31,8
			∞	331,1		∞	216,6		∞	216,6	

Man ser, at Kurven for det nye Dobbelsalt *III* netop gaar mellem Kurven for Omdannelsen af det grønne Dikloroklorid i 0,0001 norm. Saltsyre *I*, hvor Syregraden vokser fra 0,0004 til 0,0011, og Kurven for Omdannelsen af det grønne Dikloroklorid i 0,001 norm. Saltsyre, hvor Syremængden vokser fra 0,001 til 0,0015 i Løbet af Omdannelsen, saaledes som man skulde vente, hvis det nye Kloridsulfat var Diklorokromi-kromisulfat, fordi Omdannelsen af Diklorokromiionen her kommer til at foregaa i en Vædske, hvis Surhedsgrad vokser fra 0,0006 til 0,0009 i Løbet af Processen, og Omdannelsesgraden som tidligere vist kun afhænger af Syremængden i Oplosningen. Kurven for den isomere Forbindelse *IV* ligger nedenfor baade *I* og *II*. Dette Salt kan altsaa ikke være et Diklorokromi-kromisulfat.

Altsaa baade Ledningsevnerens Værdi i Oplosningsojeblikket og Ledningsevnerens Forandringer med Tiden forklares godt ved de antagne Bygninger af de to isomere Forbindelser; og der er saa stor Forskel mellem de to Kloridsulfater i bægge Henseender, at disse Egenskaber virkelig kan benyttes til at skelne mellem dem. Dette sammen med de to Forbindelsers Forhold overfor Klorbrinte maa siges med Sikkerhed at fastlægge de antagne Formler.

Efter at jeg allerede havde udarbejdet dette Afsnit, er der kommen en Afhandling af WERNER og HUBER¹⁾, hvor de paaviser Eksistensen af det nye Kloridsulfat og viser, at det er isomert med RECOURAS Kloridsulfat. De mener, dog med alt Forbehold, at de to isomere Forbindelser bægge er Diklorokromi-kromisulfater, altsaa strukturidentiske, og at Forskellen mellem dem maa forklares stereokemisk. At RECOURAS Salt er saaledes bygget, slutter de af, at dets koncentrerede vandige Oplosning med Klorbrinte giver et grønt Bundfald, som ved Henliggen paa en Lerplade i fri Luft efterlader blaåt Kromiklorid. Jeg antager efter mine Forsøg, at det af WERNER og HUBER fremstillede RECOURAS'ske Salt har indeholdt noget af den isomere Forbindelse, og at deres Forsøgsresultater maaske kan forklares herved. Den Modifikation, som de har givet RECOURAS Fremstillingsopskrift (de indtørre Vædsken i Vakuum over Svovlsyre for at faa mere udskilt) vil i hvert Fald vanskeliggøre Fremstillingen af et rent Salt. Jvf. mine Forsøg i det følgende paa at fremstille RECOURAS Salt af grønt Klorid. Ingen af deres Beviser er paa nogen Maade tvingende, navnlig savnes stadig kvantitative Opgivelser, medens mine Slutninger endnu forekommer mig fuldtud bindende.

¹⁾ WERNER og HUBER: Ber. d. deut. chem. Ges. 39, 329 (1906).

Angaaende et Arbejde i allernyeste Tid af WEINLAND og KREBS¹⁾, i hvilket der udtales den Anskuelse, at RECOURAS Salt indeholder sin Svovlsyre kompleks bunden, vil jeg her kun henvide til en Meddelelse, som jeg har offentliggjort i Ber. d. deutschen chem. Ges. **39**, 1597 (1906). Jeg afkræfter her de Argumenter, som W. og K. fører i Marken.

Det er iøjnefaldende, at det nye Kloridsulfat i sin Bygning minder om en Alm. Efter sin Sammensætning er det Kromalun med den engyldige Ion $CrCl_2^+$ i Steden for en Alkalimetalion. Vandindholdet er det rette. Saltet krystalliserer imidlertid ikke regulært, hvad der fremgaar af, at Krystalbladene lyser i det mørke Felt, naar de ses i Mikroskop med krydsede Nikoller; de maa altsaa forandre Lysets Polarisation, hvad regulære Krystaller ikke gør. Saltet er følgelig ikke en Alun.

RECOURA²⁾ har undersøgt, hvorledes Monoklorokromisulfatet forholder sig ved Ophedning. Ved 85° tabes lidt efter lidt Vand, og man konstaterer, at, naar Saltet har tabt et Molekyle Vand, fældes en Oplosning deraf (1 Mol. i 500 L.) ikke af Baryumklorid, saa lidt som af Solvnitrat. Naar man vedbliver at opvarme, stadig ved 85°, taber Forbindelsen stadig Vand og bliver vanskelig at opløse; men den mister samtidig lidt Saltsyre.

Jeg har fundet, at Diklorokromi-kromisulfat forholder sig paa lignende Maade. 0,6882 Gr. Diklorokromi-kromisulfat henstilledes i Tørreskab ved 85°.

Tab i Løbet af	70 Min.:	0,0007		
—	—	- 135	—	30
—	—	- 390	—	0,0276

Der afløges nu 0,0813 Gr. til Undersøgelse (A). Resten ophededes igen til 85°. Naar de fundne Tab omregnes til hele Portionen (0,6882 Gr.) faas følgende Tal.

Tab i Løbet af	190 Min.:	0,0104		
—	—	- 512	—	409
—	—	- 545	—	433

Der udtoges igen en Portion (B) til Undersøgelse (0,0988 Gr.). Resten ophededes igen til 85°. Naar de fundne Tab omregnes til hele Portionen, som i Begyndelsen toges i Arbejde, faas

Tab i Løbet af	1100 Min.:	0,0733.
----------------	------------	---------

Til en Fraspaltning af et Molekyle Vand paa Formlen $CrClSO_4, 6H_2O$ svarer et Tab af 0,0426 Gr. Portionen A opløstes i 100 Ccm. Vand + 10 Ccm. fort. Saltsyre. Oplosningen gik ikke saa hurtigt for sig som Oplosningen af det oprindelige Salt, men i Løbet af et Minut fik man dog en klar Oplosning. Derpaa tilsattes 5 Ccm. 0,1 molar Baryumklorid. Først efter 1 Times Forløb iagttoges lidt udskilt Baryumsulfat; men efter 3 Timers Forløb var Udskillelsen dog saa fuldstændig, at det klare Filtrat ikke gav Bundfald ved Kogning; først ved Henstand af den kogte Op-

¹⁾ WEINLAND og KREBS: Zeitschr. f. anorg. Ch. **48**, 251 (1906).

²⁾ RECOURA: Compt. rend. **135**, 163 (1903).

løsning til næste Dag udskiltes lidt Baryumsulfat. *A* indeholdt altsaa al Svovlsyre kompleks bunden, uagtet kun ca. $\frac{2}{3}$ Molekyler Vand, regnet efter Formlen $CrClSO_4, 6H_2O$, var spaltet fra. Portionen *B* behandlede ligesom *A*. Den gav i Løbet af 2 Minutter en klar Opløsning. Bundfald af Baryumsulfat iagttoges først efter $1\frac{1}{2}$ Times Forløb. Og endnu næste Dag var Udskillelsen langt fra fuldstændig. Det klare Filtrat gav efter i nogen Tid at have henstaaet ved 100° et Bundfald af Baryumsulfat. I *B* var meget nær et Molekyler Vand spaltet fra det oprindelige Salt; og den komplekse Svovlsyre var fastere bunden end i *A*.

Det var af Interesse at faa at vide Forholdet mellem Fraspaltningen af Vand og Svovlsyrens Overgang til kompleks Forbindelse med Kromet. De lige anførte Forsøg kunde til en vis Grad tyde paa, at der ingen Forbindelse var, men at det blot drejede sig om to adskilte Fænomener, der gik for sig omtrent samtidigt. Jeg prøvede derfor at skille Processerne, dels ved at søge at afvande uden at opvarme, og dels ved at ophede til 85° uden at borttage Vand.

1,1209 Gr. Diklorokromi-kromisulfat tabte i Løbet af 14 Dage over Svovlsyre i Vakuum kun 0,0007 Gr. Det afgav altsaa ikke Vand. Til Sammenligning undersøgte jeg ogsaa, hvorledes Monoklorokromisulfat forholdt sig under disse Omstændigheder. 0,6320 Gr. tabte i Løbet af 1 Dag 0,0038 Gr. og i Løbet af de følgende 13 Dage 0,0035 Gr. Hvis dette Tab overhovedet er andet end hygroskopisk Vand, saa er det dog saa lille, at man kan se, at Stoffet kun yderst langsomt afgiver Vand. Intet af de to isomere Kloridsulfater afgiver altsaa med nogenlunde Lethed Vand ved almindelig Temperatur over Svovlsyre i Vakuum.

Efter Ophedning af 1,269 Gr. Diklorokromi-kromisulfat i lukket Vejglas til 85° i 9 Timer var alt Saltet smeltet. Ved Afkøling stivnede Massen begagligt. Vi ser heraf, at Saltet omdannes ved Ophedning, selv om det ikke udsættes for at miste Vand.

Af disse Forsøg kan slutes, at Vandfraspaltningen ved Ophedning skyldes, at der ved den højere Temperatur dannes komplekse Kromisulfater, der ikke kan binde alt Vandet.

Naar Syreresterne i et Salt bliver kompleks bundne, plejer Kationen til Gengæld at fraspalte andre Stoffer, f. Eks. Ammoniak, naar Luteoklorid gaar over til Purpureosalt og dette til Praseosalt, eller Vand, naar det blaa Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ gaar over til det grønne $CrCl_3, 4H_2O$. Navnlige WERNER har som bekendt fremhævet disse Forhold til Støtte for sin Koordinationsteori. Efter den skal Antallet af kompleks bundne Syrerester og andre Molekyler, som er knyttet til Centralatomet i Kationen, højst være 6.

Herfter burde Sammensætningen af Monoklorokromisulfat være $(CrCl_2, 5H_2O) SO_4, H_2O$. Det vil sige, at det ene Molekyler Vand burde være løsere bunden end de fem andre.

Diklorokromi-kromisulfatets Formel skulde være $(CrCl_2, 4H_2O) (Cr_6H_2O) (SO_4)_2, 2H_2O$, altsaa ogsaa her skulde $\frac{1}{6}$ af Vandindholdet være løsere bunden og

skulde kunne afgives, uden at Saltet skiftede Karakter. Dette synes i Følge de foregaaende Forsøg ikke at være Tilfældet.

Jeg vil endnu til Slutning omtale nogle Forsøg, som jeg har gjort, paa at fremstille RECOURAS Salt efter en ny Metode, efter hvilken jeg haabede at faa et bedre Udbytte, end man faar efter RECOURAS Fremstillingsmaade. Desværre førte Forsøgene ikke til noget Resultat.

RECOURA¹⁾ fremstiller sit Salt ved at koge violet Kromisulfat med stærk Saltsyre i 15 Min. og derpaa lade Vædsken henstaa i nogle Dage. Han angiver ikke, hvor stort Udbytte han har faaet; men efter de Forsøg, som jeg har anstillet, er Udbyttet kun ringe (ca. 20 % af det teoretiske eller mindre). Naar man betænker, hvor meget større Tilbøjelighed Kromionen har til at indgaa komplekse Forbindelser med Svovlsyre end med Saltsyre, maatte man ogsaa vente, at der maatte blive dannet en betydelig Mængde komplekse Kromisulfatforbindelser efter RECOURAS Fremstillingsmaade. Det forekom mig derfor rimeligt, at Kloridsulfatet med bedre Udbytte kunde fremstilles af det grønne Kromiklorid ved at varme det med en passende Mængde Vand, derved fraspalte noget af dets kompleks bundne Klor, og derpaa efter Afkøling fælde med konc. Svovlsyre.

Det viste sig, at man let efter denne Fremgangsmaade med et Udbytte paa over 50 % kunde faa fat paa et Klorosulfat, som i Udseende lignede RECOURAS Salt, som havde samme Krom- og Klorindhold, og som utvivlsomt hovedsagelig bestod af det. Men at Saltet ikke var rent, viste sig tydeligt ved, at dets Opløsning i Saltsyre med Klorbrinte gav lidt blaat Kromiklorid. Uagtet jeg varierede Forsøgsbetingelserne betydeligt, lykkedes det mig ikke med et nogenlunde antageligt Udbytte at fremstille et Salt, som ikke gav blaat Kromiklorid med Klorbrinte.

20 Gr. grønt Kromiklorid $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ kogtes i 6 Min. med 15 Ccm. Vand. Derpaa afkøledes og tilsattes langsomt 16 Ccm. konc. Svovlsyre under Afkøling med koldt Vand. Efter 6 Timers Henstand filtreredes det udskilte Bundfald fra paa Asbest. Bundfaldet vadskedes med en Blanding af lige Rumfang Acetone og Alkohol. Heri er Kromikloriderne opløselige. Derpaa vadskedes med Æter, hvorpaa Æteren fordampedes i Vakuum over Svovlsyre. Paa denne Maade vandtes 11 Gr. (d. v. s. ca. 50 % af det teoretiske Udbytte) af et Klorosulfat, som krystalliserede i glinsende talklignende Krystaller, der under Mikroskopet viste sig som ganske tynde Blade. Stoffet gav ikke Klorreaktion, naar det opløstes i fort. Salpetersyre, og der tilsattes Solvnitrat. Først ved Opvarmning fremkom et kraftigt Bundfald af Klor-solv. Derimod gav Stoffet straks Svovlsyrereaktion.

Ved Opløsning af 2 Gr. af Stoffet i 10 Ccm. fort. Saltsyre og Fældning med Klorbrinte vandtes 0,15 Gr. blaat Klorid, svarende til et Indhold af ca. 17 % af Diklorokromi-kromisulfatet i Klorosulfatet.

Naar man koger Kromikloridet med mindre Vand, faas et renere Stof, men mindre Udbytte.

5 Gr. grønt Kromiklorid kogtes i 8 Min. med 2½ Gr. Vand og fældedes med

¹⁾ RECOURA: Bull. soc. chim. (3) 27, 1155 (1902). Compt. rend. 135, 163 (1903).

1 Ccm. konc. Svovlsyre. Bundfaldet filtreredes fra efter kort Tids Forløb og behandledes som ovenfor. Derved vandtes 0,61 Gr. Dobbelsalt, altsaa kun ca. 11% af det teoretiske Udbytte. 0,61 Gr. af det Salt gav ved Oplosning i 5 Ccm. fort. Saltsyre og Fældning med Klorbrinte kun 0,01 Gr. blaat Klorid, svarende til et Indhold af ca. 5% Diklorokromi-kromisulfat. Præparatet er altsaa renere end før, men dog langt fra rent. Naar man felder med 2½ Ccm. Svovlsyre i Steden for med 1 Ccm., faas et Udbytte paa 1 Gr. Klorosulfat (altsaa 18% Udbytte). Men Stoffet er naturligvis lige saa lidt som det foregaaende rent.

Da der herefter ingen Tvivl kunde være om, at hvis jeg koge Kromikloridet med lige Dele Vand, vilde jeg faa et meget forurenat Dobbelsalt, søgte jeg at frembringe en ufuldstændig Omdannelse af det grønne Klorid ved ikke at koge Oplosningen, men kun opvarme den en kort Tid til 75°, saa at Ligevægtstilstanden endnu ikke naaedes.

Portioner paa 1½ Gr. grønt Kromiklorid opløstes i lige Dele Vand og anbragtes i Reagensglas i et Vandbad paa 75°. Et Reagensglas, som havde staaet et Minut i Vandbadet, gav med Svovlsyre kun et lille Bundfald; men allerede naar Glasset havde staaet i tre Minutter i Vandbadet, udfældedes ved Tilsætning af ½ Ccm. Svovlsyre 0,6 Gr. Dobbelsalt og lignende Mængder fældedes af de Glas, som havde staaet 9 Min. og 30 Min. i Vandbadet. Alle de fældede Portioner af Klorosulfat gav imidlertid betydelig Udskillelse af blaat Klorid ved at opløses i Saltsyre og fældes med Klorbrinte. Mængden af det blaa Klorid var stigende med Opvarmningens Varighed.

Herefter anstillede jeg ikke flere Forsøg, da det forekom mig sandsynligst, at det ikke vilde være muligt at fremstille Monoklorokromisulfat rent ad denne Vej uden at maatte opgive et godt Udbytte.

XI. Om Afvandingsprodukter af det grønne krystallinske Kromiklorid.

1. Afvanding ved almindelig Temperatur.

Baade GODEFROY og GUBSER har fundet, at grønt Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ ved lang Tids Tørring over Svovlsyre i Vakuum taber to Molekyler Vand. Og de angiver, at selv om man tørrer nok saa længe, lykkes det ikke at bortfjerne de øvrige 4 Molekyler Vand. Da jeg imidlertid havde haft noget grønt Kromiklorid staaende i 4 Maaneder over Svovlsyre i Vakuum paa 2—4 Ccm., bemærkede jeg, at det havde antaget et violet Anstrøg paa Overfladen, som forsvandt i Luften. Der syntes altsaa at være dannet lidt af et Produkt med mindre end 4 Molekyler Vand.

For at undersøge om der virkelig kunde dannes et saadant Produkt, hensatte jeg Kromikloridportionen over Fosforsyreanhydrid i Vakuum paa ca. 1 mm. Kviksølv. Efter 20 Dages Forløb var Stoffet bleven rødt helt igennem.

Det benyttede Kromiklorid indeholdt 19,72 % Cr og 39,94 % Cl . Beregnet for $CrCl_3, 6H_2O$ 19,55 % Cr og 39,90 % Cl . (0,7287 Gr. gav 0,2100 Gr. Kromilte og 1,1771 Gr. Solvklorid).

7,624 Gr. heraf havde i Løbet af de 4 Maaneder over Svovlsyre tabt 1,085 Gr., det er 14,23 %. Beregnet for $2H_2O$ 13,52 %. Efter 20 Dages Henstand over Fosforsyreanhydrid i Vakuum paa 1 mm. havde Saltet igen mistet 0,958 Gr. d. v. s. ialt 26,80 %. Beregnet for $4H_2O$ 27,04 %. Efter 50 Dages Henstand over Fosforsyreanhydridet var ialt mistet 2,347 Gr., svarende til 30,79 %. Stoffets Sammensætning maatte herefter være $CrCl_3, 1,414 H_2O$. En Krombestemmelse i Præparatet gav 28,56 % Cr , hvilket svarer til $CrCl_3, 1,325 H_2O$. (0,9248 Gr. gav 0,3857 Gr. Kromilte). Efter at Stoffet var bleven opbevaret nogle Maaneder over Fosforsyreanhydrid ved alm. Tryk fandtes i det 28,19 % Cr og 57,19 % Cl . Herefter er Forholdet mellem Antallet af Kloratomer og Kromatomer som 2,990 til 1. Der kan altsaa ikke være gaaet Saltsyre bort. (0,2574 Gr. af Stoffet gav 0,1035 Gr. Kromilte¹⁾ og brugte 41,65 Ccm. Solvopløsning (0,09868 n). Det var Præparatet med denne Sammensætning (A), som benyttedes til Ledningsevneundersøgelsen.

En endnu senere Analyse af det stærkt vandsugende Stof gav 27,41 % Cr og 56,23 % Cl . Herefter er Forholdet mellem Antallet af Kloratomer og Kromatomer 3,016, 1 (0,3837 Gr. af Stoffet gav 0,1536 Gr. Kromilte og brugte 61,67 Ccm. Solvopløsning (0,09868 n)).

¹⁾ Det straks fældede Kromihydroksyd var klorfrit.

En anden Portion grønt Kromiklorid (samme Præparat) viste følgende Forhold. 0,6173 Gr. mistede over Fosforsyreanhydrid ved Tryk paa under 1 mm. i Løbet af 1 Dag 0,0899 Gr., svarende til 14,56 % . I Løbet af de næste 20 Dage sleg Vægttabel til 0,1843 Gr. svarende til 29,85 % og til Sammensætningen $CrCl_3, 1,56 H_2O$.

Tre andre Portioner af grønt Kromiklorid lik ved $4\frac{1}{2}$ Maanedes Henstand over Fosforsyreanhydrid i Vakuum, der varierede fra under 1 mm. til 1 cm., følgende Sammensætninger, beregnet efter Vægttabene. $CrCl_3, 1,475 H_2O$; $CrCl_3, 1,40 H_2O$; $CrCl_3, 1,55 H_2O$.

Det fremgaar af disse Forsøg, at det grønne Kromiklorid $CrCl_3, 4H_2O$ kan afgive Vand og gaa over til en rød Modifikation af Kromiklorid, rimeligvis med $1\frac{1}{2}$ Molekyle Vand. Maaske er det røde Klorid dog sammensat $CrCl_3, 2H_2O$; at Vægttabel bliver større, maa da forklares ved, at ogsaa det røde Klorid, omend meget vanskeligt, kan afgive Vand.

Det er efter den WERNER'ske Koordinationsteori ret aparte, at der ikke ved Afvandingen af det grønne Kromiklorid, i alt Fald som Gennemgangsprodukt, dannes $CrCl_3, 3H_2O$, men at tilsyneladende det tredje og fjerde Molekyle Vand fraspaltes samtidigt.

Det nye røde Kromiklorid er overmaade vandsugende og flyder hen i Luften med grøn Farve. Det opløses ret hurtigt i Vand under svag Syden til en gulgrøn Opløsning, som ved Henstand antager den blaa-violette Farve, som ogsaa en Opløsning af det grønne Kromiklorid antager ved Henstand.

Jeg har søgt at følge denne Omdannelse ved Maaling af Opløsningens Ledningsevne.

Tabel 62.		Tabel 63.	
0,0280 molær Opløsning af rødt Kromiklorid (A) $CrCl_3, 1,46 H_2O$.		0,0307 molær Opløsning af grønt Kromiklorid	
19,80°		19,80°	
<i>t</i>	<i>λ_t</i>	<i>t</i>	<i>λ_t</i>
1	78,7	1	83,8
1 $\frac{1}{2}$	85,3	1 $\frac{1}{2}$	85,8
2	89,8	2	87,0
2 $\frac{1}{2}$	93,1	3	89,5
3	96,3	4	91,8
4	101,7	5	94,3
5	105,9	10	103,7
10	120,8	54	147,5
22	140,0	70	155,3
54	161,0	4 Dage	265
70	167,4		
272	204,5		
412	217,4		
1590	240,5		
4 $\frac{1}{2}$ i Dag	278,0		

Paa Fig. 8 er indtegnet de Kurver *I* og *II*, der viser, hvorledes den molekyllære Ledningsevne vokser i disse Oplosninger af henholdsvis rødt og grønt Kromiklorid. Det ses let, at Oplosningen af det røde Klorid til en Begyndelse maa have en ringere Ledningsevne end det grønne Klorid, men at Ledningsevnen vokser hurtigt. Derfor indeholder det røde Klorids Oplosning i første Øjeblik rimeligvis mindre Klor som Klorion end en Oplosning af grønt Kromi-

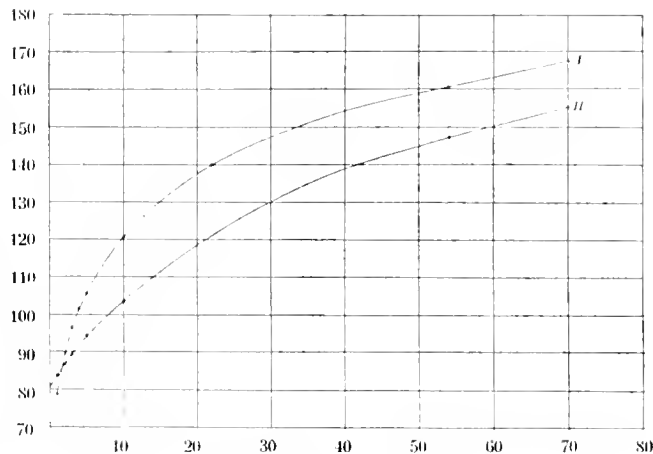


Fig. 8. Den molære Ledningsevne af rødt Kromiklorid (*I*) og grønt Kromiklorid (*II*).

klorid; og Fraspaltningen af Vand fra $CrCl_3, 4H_2O$ er altsaa ledsaget af en dybere-gaaende Ændring i Saltets Konstitution end Fraspaltningen af Vand fra de mere vandholdige grønne Kromiklorider.

2. Afvanding ved højere Temperatur.

Naar man opheder Kromikloridhydrat i en Strom af Klorbrinte, kan man, som allerede BERZELIUS nævner, fraspalte Vand, uden at der bortgaar Saltsyre fra Stoffet.

Jeg ophedede 0,374 Gr. grønt Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ i Klorbrintestrom og forøgede Temperaturen saa langsomt, at Stoffet ikke sintrede sammen. (2^l ved 50°, 2^l ved 70°, 2^l ved 100°, 2^l ved 115°, 2^l ved 130°, 3^l ved 155°). Paa denne Maade vandtes 0,237 Gr. af et rødt Pulver. Vægttabet svarede til, at 5¹/₂ Molekyler Vand var gaaet bort. Beregnet 0,139 Gr. Funden 0,137 Gr. En Analyse af Produktet viste ogsaa Sammensætningen $CrCl_3, 1\frac{1}{2}H_2O$.

	Beregnet efter $CrCl_3, 1\frac{1}{2}H_2O$	Funden
<i>Cr</i>	31,11	30,91
<i>Cl</i>	63,50	62,29

0,2140 Gr. af Stoffet gav 0,0966 Gr. Kromilte og brugte 37,7 Ccm. Solvoplosning (0,09974 *n*).

Den Portion af Stoffet, som analyseredes, opløstes ved 0°—1° i et Modstandskar i 50,09 Ccm. Vand, og Ledningsevnen maales ved denne Temperatur.

Saltet opløstes hurtigt tilsyneladende fuldstændigt med rød Farve, men efter nogen Tids Forløb blev der udskilt et rødt Bundfald. Ved Henstand til næste Dag var alt opløst igen med blaagron Farve.

Tabel 64.

0,0253 molar Oplosning af rødt Kromiklorid $CrCl_3, 1/2 H_2O$, fremstillet ved Ophedning i HCl .

Ved $0^\circ - 1^\circ$.	
t	λ
$2^{1/2}$	28,4
$3^{1/2}$	30,7
5	33,0
10	37,9
20	43,6
40	49,9
80	58,0
125	63,5
190	70,0
295	78,9

Tabel 65.

0,008 molar Oplosning af grønt Kromiklorid (efter GUBSER)

Ved $0^\circ - 1^\circ$.	
t	λ
Bestemt saa hurtigt som muligt	52,1
1	52,4
2	53,0
5	53,6
10	54,2
15	54,7
25	55,9
40	59,4
60	60,8
80	64,1
120	67,0

I Fig. 9 er indtegnet den molekylære Ledningsevnes Stigning med Tiden (I). Til Sammenligning er ogsaa indtegnet den molekylære Ledningsevne for grønt Kromiklorid ved $0^\circ - 1^\circ$ i 0,008 molar Op-

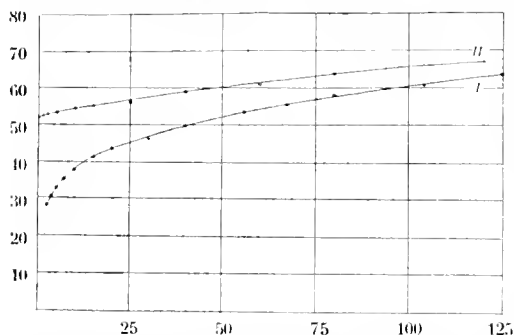


Fig. 9. Den molekylære Ledningsevne af rødt Kromiklorid vunden ved Ophedning (I) og af grønt Kromiklorid (II).

losning (II). Desværre har imidlertid Maa-lingen af det røde Kromiklorids Lednings- evne mindre Interesse, fordi der under Maa- lingerne har været udfældet faste Stoffer af Oplosningen.

Maaske er Forklaringen paa det røde Bundfalds Dannelse følgende. En Del af Kromikloridet er ved Ophedningen gaaet over i en kolloidal Form, som opløses i første Ojeblik, men udfældes, efterhaanden som Oplosningen kommer til at indeholde Elektrolyter ved Kromikloridets Omdan- nelse. For Sulfatets Vedkommende har WURTNEY¹⁾ paavist en saadan kolloidal Form.

Kromiklorid, der er afvandet ved højere Temperatur, forholder sig saaledes en Del anderledes end det, der er afvandet ved alm. Temperatur.

Men saa længe det ikke er lykkedes i de fremstillede Forbindelser at faa fat paa bestemte kemiske Forbindelser, er det ikke værd at underkaste disse røde Pro- dukter nøjere kvantitative Undersøgelser af fysiko-kemisk Art.

¹⁾ WURTNEY: Zeitschr. f. phys. Ch. 20, 59 (1896).

XII. Sammenstilling af Resultaterne.

1. Det er vist, at naar man opløser det blaa Kromiklorid i Vand, foregaar der øjeblikkeligt i større eller mindre Udstrækning en hydrolytisk Spaltning efter Ligningen $CrCl_3 + H_2O = CrCl_2OH + HCl$. Denne Hydrolyse foregaar efter Massevirkningens Love og forandrer sig med Temperaturen, som det maatte ventes efter Processens Varmetoning.

2. Hydrolyseproduktet $CrCl_2OH$ dannes ogsaa, naar man sætter et Ækvivalent Natriumhydroksyd til en Kromikloridopløsning, $CrCl_3 + NaOH = CrCl_2OH + NaCl$. Det er opløseligt i Vand, grønt, og omdannes langsomt ved Henstand. Naar man sætter mere Natriumhydroksyd til det, ndfældes en tilsvarende Mængde af det „normale“ Kromihydroksyd, $CrCl_2OH + 2NaOH = Cr(OH)_3 + 2NaCl$.

3. At fortyndede Kromikloridopløsninger straks bliver grønne ved Opvarmning eller ved Tilsætning af Natriumacetat skyldes Dannelsen af dette Hydrolyseprodukt $CrCl_2OH$. Naar der øjeblikkeligt, inden det ubestandige $CrCl_2OH$ har omdannet sig, afkøles, resp. tilsættes Saltsyre, gendannes det blaa Kromiklorid.

4. Det grønne Diklorokromiklorids Hydrolysekonstant er ved 25 ca. $4 \cdot 10^{-6}$.

5. Hastigheden af det grønne Diklorokromiklorids Overgang til blaat Kromiklorid i fortyndet Opløsning (bestemt ved Ledningsevnebestemmelse), bliver kun teoretisk forklarlig, naar det antages, at der først dannes Monoklorokromiklorid, som derpaa omdannes til blaat Kromiklorid, samt naar det tages i Betragtning, at Syrer sinker Processen.

Paa Grundlag af Bestemmelser af Omdannelseshastigheden i forskellig stærke Saltsyre opstilles Formler for Syrers Indflydelse paa Processens to Hastighedskonstanter. Kromikloridets Omdannelse i vandig Opløsning passer med disse Formler, naar man i Formlerne indsætter den Syremængde, som findes i Opløsningen paa Grund af Kloridernes Hydrolyse.

6. De eksperimentelt fundne Formler for Syrers negativ katalyserende Virkning ($k_1 = a + \frac{b}{s}$ og $k_2 = \frac{c}{s} + \frac{d}{s^2}$, hvor s er den fri Syremængde og a , b , c og d er Konstanter) kan udledes teoretisk, naar man antager, at Hydrolyseprodukterne omdannes langt hurtigere end selve Kromikloriderne. Denne Antagelse forklarer ogsaa den store Temperaturkoefficient, som Omdannelseshastigheden har (4 Gange større paa 10°). Thi med højere Temperatur vokser ikke blot Hydrolyseprodukternes Omdannelseshastighed, men ogsaa deres Mængde bliver større.

7. For at forklare de analytiske Forhold hos koncentrerede Kromikloridopløsninger, der har henstaaet, til Ligevægt i Opløsningen er naaet, er man nødt til at antage, at der i Opløsningen findes et tredje Stof foruden grønt og blaat Kromiklorid. Dette Stof har jeg fremstillet. Det har Formlen $CrCl_3, 6H_2O$, er grønt, krystallinsk og yderst henflydende. Det indeholder kun et Kloratom kompleks bundet, er altsaa et Monoklorokromiklorid. Ved Henstand omdannes det til Diklorokromiklorid. Det kan adskilles fra de to andre Kromiklorider ved sin Oploselighed i en Blanding af lige Rumfang Æter og rygende Saltsyre. Det er det samme Stof, hvis Dannelse som Mellemprodukt var nødvendig til Forklaring af det grønne Kromiklorids Omdannelse i fortyndet Opløsning.

8. Der er udført en Del Bestemmelser af Mængderne af de tre Kromiklorider i Opløsninger, som har henstaaet, til Ligevægt mellem Kromikloriderne er indtraadt. Og det er vist, at Ligevægtstillingen forskydes, som Teorien fordrer det, baade ved Koncentrationsforandring og ved Temperaturforandring.

Ogsaa Ligevæglens Forskydning ved Tilsætning af forskellige Salte og Saltsyre er i kvalitativ Overensstemmelse med Massevirkningsloven.

9. Af Monoklorokromiklorid kan med Svovlsyre fremstilles et Klorosulfat, som viser sig identisk med et af RECOURAS fremstillet Klorokromisulfat. Da man ogsaa omvendt af RECOURAS Sulfat med godt Udbytte kan fremstille Monoklorokromiklorid, maa RECOURAS Salt være Sulfatet, som svarer til Monoklorokromiklorid.

10. Af en Opløsning af lige Dele grønt Kromiklorid og blaat Kromiklorid udfælder Svovlsyre en Forbindelse, der er isomer med RECOURAS Klorosulfat. I Overensstemmelse med WERNER, der fornylig ogsaa har fremstillet denne Forbindelse, linder jeg, at den er Diklorokromi-kromisulfat, $CrCl_2 \cdot SO_4 - Cr = SO_4$.

11. Ved Afvanding af det grønne $CrCl_3, 4H_2O$ over Fosforsyreanhydrid i et Vakuüm paa mindre end 1 mm. Kviksølv har jeg fremstillet et rødt Kromiklorid, hvis Sammensætning nærmest svarer til Formlen $CrCl_3, 1,5H_2O$, men som ikke kunde fremstilles med ganske konstant Sammensætning. Det er yderst hygroskopisk og opløses i Vand med grøn Farve.

INDHOLD.

	Side
I. Indledning	1
II. Oversigt over Kromikloridets Kemi	6
III. Fremstilling af det grønne og det blaa Kromikloridhydrat	8
IV. Hydrolysen af det blaa Kromiklorid	12
1. Den elektromotoriske Bestemmelse af det blaa Kromiklorids Hydrolyse	13
2. Hydrolysens Art	18
3. Bestemmelsen af det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved Ledningsevneundersøgelse	22
4. Bemærkninger om Betydningen af den OSTWALD-WALDENske Regel	25
5. Sammenligning mellem det blaa Kromiklorids og Aluminium- og Ferriklorids Hydrolyse	30
6. Hydrolysens Forandring med Temperaturen	32
7. Om de blaa-violette Kromikloridopløsningers grønne Farve ved Ophedning	33
8. Det blaa Kromiklorids Forhold ved Tilsætning af Natriumacetat	31
V. Hydrolysen af det grønne Diklorokromiklorid	37
1. Bestemmelse af elektromotorisk Vej	37
2. Bestemmelse ved Ledningsevnen	40
VI. Det grønne Kromiklorids Overgang til blaat Kromiklorid i fortyndede Op- løsninger	11
1. Indledning	11
2. Bestemmelse af Ledningsevnen	46
3. Udførelsen af Forsøgene	47
4. Forsøgsresultater	47
5. Beregningen af λ_l , λ_l kor. og λ_l	56
6. Omdannelsens Fuldstændighed	57
7. Kromikloridprocessens Kinetik	58
8. Omdannelseshastighedens Ændring med Temperaturen	69
9. Forklaring paa Saltsyrens negativ katalyserende Virkning	71
10. Tidligere Anskuelse om negativ Katalyse og den her fremsatte Forklaring paa Saltsyrens Virkning	73
VII. Kromikloridets Ligevægtsforhold i stærke Oplosninger	76
1. Indledning	76
2. Massevirkningens Anvendelse	77
3. Eksperimentelle Bestemmelser af Omdannelsesforholdene	78
4. Kromikloridets Ligevægtstilstand i stærke Oplosninger	84
5. Reaktionshastigheden for Kromikloridets Omdannelser i stærke Oplosninger	86
VIII. Kromikloridets Ligevægtsforhold i Oplosninger af andre Stoffer	90
1. Indledning	90
2. Forsøg	91
3. Diskussion	92
IX. Monoklorokromiklorid	96
X. Kromikloridernes Forhold overfor Svovlsyre. Klorokromisulfater	106
XI. Om Afvandsingsprodukter af grønt Kromiklorid	117
1. Afvanding ved alm. Temp.	117
2. Afvanding ved højere Temp.	119
XII. Sammenstilling af Resultaterne	121

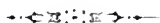
VEJRET OG VORT ARBEJDE

EKSPERIMENTALE UNDERSØGELSER
OVER DE METEOROLOGISKE FAKTORERS INDFLYDELSE
PAA DEN LEGEMLIGE OG SJÆLELIGE ARBEJDSSEVNE

AF

ALFR. LEHMANN OG R. H. PEDERSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER. 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 2



KJØBENHAVN
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

Indledning.

1. Plan for de foreliggende Undersøgelser.

Af forskellige fysiologiske Undersøgelser fremgaar det, at de vegetative Funktioner og andre deraf afhængige fysiologiske Fænomener ikke er konstante hele Aaret igennem, men opvise Svingninger, der afhænge af Aarstiderne. Saaledes paaviste E. SMITH ved Analyse af Respirationsluften, at Aandedrættet har et Maximum om Foraaret og et Minimum i Slutningen af Sommeren og Begyndelsen af Efteraaret¹⁾. Senere fandt N. FINSSEN, at Blodets Hæmoglobinmængde ogsaa varierer periodisk og har et Maximum i Slutningen af Sommeren og et Minimum om Vinteren²⁾. Hæmoglobinmængdens Maximum naas nogen Tid før Respirationens Minimum og omvendt dens Minimum kort før Respirationens Maximum. Dette lader sig efter Finsens Mening til Dels forklare derved, at en Forøgelse eller en Formindskelse af Hæmoglobinmængden kompenseres henholdsvis ved en Formindskelse eller Forøgelse af Aandedrættet. Med Hensyn til Svingningerne i Hæmoglobinmængden mener Finsen, at de væsentlig er direkte biologiske Virkninger af Sollyset, men at dog ogsaa Temperaturen kan øve nogen Indflydelse paa dem. Af hans Undersøgelser synes i alt Fald at fremgaa, at en kold Vinter medfører lavere Værdier for Hæmoglobinmængden end en mild. Kurve A, Fig. 1 fremstiller Hæmoglobinmængdens Variationer i et Aar efter Finsens Arbejde.

Efter LEHMANN's pletysmografiske Undersøgelser viser Hjertevirksomheden³⁾ periodiske Svingninger, der er i Overensstemmelse med Hæmoglobinmængdens, idet Pulshøjden er større om Sommeren end om Vinteren. Kurve B, Fig. 1 viser Variationerne af Pulshøjden for en enkelt Forsøgsperson⁴⁾; denne Kurve er bestemt paa følgende Maade. I Pletysmogrammerne blev 10 Pulshøjder maalt og Middelværdien deraf beregnet for 2 à 3 paa hinanden følgende Forsøgsdage; disse Middelværdier er afsatte som Ordinatorer i Midten af de paagældende Forsøgsperioder. I den Tid, der er angiven ved de punkterede Dele af Kurven, er der ikke anstillet Maalinger, og det er iøvrigt tvivlsomt, om de fuldtoptegnede Dele af Kurven noje kan sammenlignes, da de registrerende Apparater i Mellemtiden forsynedes med nye Gummimembraner. Større Forandringer af den absolutte Pulshøjde kan denne

¹⁾ Inquiries into the phenomena of respiration. Proceedings of R. S. of London. 1859. Vol. IX, p. 613.

²⁾ Om periodiske aarlige Svingninger i Blodets Hæmoglobinmængde. Hospitalstidende 1894, Nr. 49—50.

³⁾ Die körperlichen Äusserungen psychischer Zustände. 1. Teil. Leipz. 1899. S. 210—212.

⁴⁾ Anf. St. Atlas. Tavle LXVI. A L.

Omstændighed dog ikke have medført, saa at Kurven *B* kun i ringe Grad kan være bleven forvansket herved. Da desuden den samme periodiske Variation af Pulshøjden iagttoges hos forskellige andre Forsøgspersoner, tør det vel anses for sandsynligt, at der er en Forbindelse mellem de to Fænomener, Variationerne af Hæmoglobinmængden og Pulshøjden. Forøvrigt maa det staa hen, om Pulshøjdens Max. og Min. netop ligger der, hvor de er afsat i Figuren; de pletysmografiske Undersøgelser havde ikke Bestemmelsen af periodiske Variationer til Formaal, saa at Forsøgsmaterialet i denne Henseende er utilstrækkeligt.

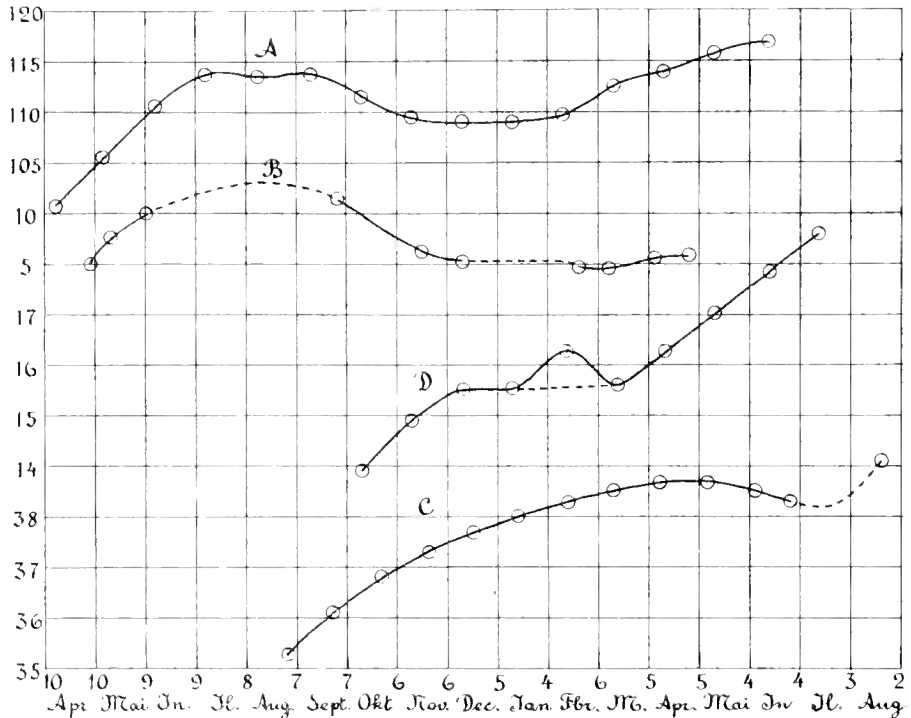


Fig. 1.

Efter MALLING-HANSEN'S fleraarige Undersøgelser er ogsaa Borns Vægtforøgelse og Højdevækst periodiske Fænomener¹⁾. Vægtforøgelsen er størst i Efteraaret og aftager derefter om Vinteren og Foraaret. Omtrent fra April Maaned til ind i Juli er Vægtforøgelsen negativ, saa at Bornenes Vægt aftager i denne Tid; derefter tiltager den atter. Vægtforøgelsen har altsaa sit Maximum i Efteraaret og sit Minimum i Begyndelsen af Sommeren; denne aarlige periodiske Variation af et Barns Vægt er anskueliggjort ved Kurve *C*, Fig. 1. Kurven angiver ikke saaledes som Malling-Hansen's samtlige Borns daglige Vægtforøgelse, men deres Middelvægt. Disse Middelværdier er iøvrigt beregnede af den daglige Vægt for en Periode paa

¹⁾ Perioder i Borns Vækst og Solens Varme. Fragment III, A og B. 1886.

4 Uger, og hver Middelværdi er henført til Midten af den paagældende Periode. Beregningerne er byggede paa Forsøgsmaterialet for det viste Aar, fra Sommerferien 1884 til Sommerferien 1885. I denne Tid foregik der kun een Forandring i Borneantallet, idet et Barn afgik. Det var derfor let at eliminere dette Barns Vægt. Den punkterede Del af Kurven er beregnet efter Vægtforøgelsen for det foregaaende Aar for samme Periode.

Ved de samtidig med Vejningerne udførte Højdemaalinger af Børn har MALING-HANSEN fundet, at ogsaa Højdevæksten har et periodisk Forløb, og han mente at kunne paavise, at Højdevæksten staar i omvendt Forhold til Vægtforøgelsen, idet den skal have et Maximum i Foraaret og et Minimum i Efteraaret. Højdemaalingerne maa dog ifølge deres Natur være behæftede med ret betydelige tilfældige Fejl, og i Forhold til dem er de aarlige periodiske Svingninger kun lidet fremtredende. Desuden er Bearbejdelsen af Materialet ikke saa grundig, at Resultatet med Hensyn til Paalidelighed kan sideordnes Resultatet af Vejningerne.

Efter det anførte ligger den Slutning nær, at Legemets fysiske Energi ligeledes er underkastet periodiske Variationer i Aarets Løb. Da Intensiteten af de vegetative Funktioner er formindsket om Vinteren, indvirker denne sandsynligvis ogsaa hæmmende paa Legemet i andre Henseender, saa at f. Eks. Muskelkraften er forholdsvis ringe i denne Tid. Eksperimentalt er disse Forhold imidlertid kun lidet undersøgte. Saa vidt vi ved, findes der angaaende Muskelkraften kun en enkelt Række Maalinger, foretagne af SCHUYTEN. Undersøgelserne anstilledes paa Skolebørn i Antwerpen ved Hjælp af et Dynamometer, een Gang om Maanedene, omkring d. 15¹⁾. Resultatet er gengivet i Kurve D, Fig. 1. Som det ses, tiltager Muskelkraften stærkt i Foraaret og Efteraaret; Forløbet om Vinteren er derimod ret mærkeligt. I Maanederne December, Januar og Marts er Muskelkraften omtrent konstant, medens den i Februar imod al Forventning viser en stærk Tilvækst. Man kunde derfor være tilbøjelig til at tro, at den skyldes særlige Omstændigheder, og at Kurvens normale Forløb er det, der er angivet ved den punkterede Linie: I saa Fald vilde Kurven stemme overens med de øvrige Kurver i Fig. 1. For muligvis at finde noget i de meteorologiske Forhold, der kunde forklare den omtalte Ejendommelighed, har vi undersøgt Materialet for Uccle, der er den meteorologiske Station, der ligger Antwerpen nærmest, og fundet, at Dagens Middeltemperatur i Begyndelsen af Februar er stegen fra $-2,0^{\circ}$ til $13,3^{\circ}$. Efter den 15. Febr. sank Temperaturen igen til et Minimum, $-1,2^{\circ}$ den 28. Febr., hvorefter den igen steg, men temmelig langsomt. Omkring den Tid, da Maalingerne i Marts fandt Sted, var Middeltemperaturen $0,6^{\circ}$. Hvis man altsaa overhovedet tør antage, at Temperaturforandringer inden for de nævnte Grænser har Indflydelse paa Muskelkraften, kan dennes relativt høje Værdi i Febr. og ringe i Marts forklares ved det foraarsagtig milde Vejr i Febr. Lufttrykket var i Tiden saavel før som under Maalingerne relativt lavt (i Febr. c. 750 mm. og i Marts c. 743 mm.) saa at denne Forskel vel næppe kan have

¹⁾ Über Wachstum der Muskelkraft bei Schülern während des Schuljahres. Zeitsch. für Psych. Bd. 23, S. 101.

bevirket Svingningerne i Muskelkraften, rent bortset fra, at en Indflydelse af saa smaa Lufttryksforandringer paa Muskelkraften aldeles ikke er paavist. En nærmere Diskussion af Schuyten's Resultater er imidlertid næppe mulig paa Grund af det ringe Antal Maalinger. Schuyten selv udtaler sig ikke om Aarsagen til den negative Forøgelse af Muskelkraften i Marts; han siger kun: "... hierdurch werden die Untersuchungen und Meinungen der Gelehrten bestätigt, die diesen Monat als eine Zeit des Rückschlags für die physische Entwicklung der Knaben und Mädchen betrachten¹⁾".

Der staar endnu tilbage at omtale Lobsien's Undersøgelser over Hukommelsens Udvikling i et Skoleaar²⁾. Forsøgene udførtes een Gang om Maaneden med 4 Dreng- og 4 Pigeklasser i en Folkeskole i Kiel paa den Maade, at der blev forelæst Børnene 2 Rækker Ord, hver paa 10 Led, og det var da Børnenes Opgave straks at nedskrive saa meget som muligt deraf. Antallet af rigtigt gengivne Ord kan da betragtes som Maal for Hukommelsens øjeblikkelige Tilstand. Af dette Materiale fremgaar adskillige ikke uinteressante Resultater med Hensyn til Udviklingen af Hukommelsen med tiltagende Alder for Børn af begge Køn, men Spørgsmaalet, om Udviklingen foregaar periodisk, bliver ikke belyst. Tallene svinger nemlig stadig op og ned fra Maaned til Maaned, saa at der ikke kan være Tale om nogen Lovmæssighed. Naturligvis er hermed ikke bevist, at Hukommelsens Udvikling ikke foregaar periodisk, men kun, at Maalinger, anstillede een Gang om Maaneden, ikke er tilstrækkelige til at eliminere Virkninger af forstyrrende Momenter.

Formaalet med det her foreliggende Arbejde var oprindeligt kun at undersøge, om Schuyten's Resultater vedrørende Muskelkraften kan gøre Fordring paa en almengyldig Betydning, eller om de kun kan anses som Følger af ejendommelige meteorologiske Forhold i det paagældende Forsøgsaar. I dette Øjemed paabegyndte R. H. Pedersen i Jan. 1904 en Række Maalinger af Muskelkraften, hvilke udførtes een Gang om Ugen med 21 Elever i en Kommuneskole i København. Ved Slutningen af Skoleaaret (1. Maj) fordeltes Drengene i forskellige Klasser eller forlod Skolen, saa at det var umuligt at fortsætte Maalingerne med de samme Dreng. I Begyndelsen af Juni paabegyndtes Maalinger med 3 andre Drengklasser og gennemførtes til April 1905. Resultaterne viste vel et umiskendeligt Forhold mellem Svingningerne i Muskelkraft og i Lufttryk og Temperatur, men da Maalingerne kun fandt Sted een Gang om Ugen, kunde i Almindelighed Samtidigheeden af meteorologiske og fysiologiske Forandringer ikke godtgøres. Vi ansaa det imidlertid for uigennemførligt at foretage daglige Maalinger med Børnene paa Grund af den megen Tid, som Forsøgene krævede; desuden kunde der paa Søndage og øvrige Fridage ikke foretages Maalinger, saa at Forsøgs materialet stadig maatte blive ufuldstændigt. Uafbrudte Rækker af Maalinger kunde utvivlsomt kun tilvejebringes af enkelte Forsøgspersoner, der daglig kunde udføre Maalinger hjemme, og Leh-

¹⁾ Anf. St. S. 107.

²⁾ Schwankungen der psychischen Kapazität. Berlin 1902.

mann besluttede derfor personlig at foretage saadanne, hvortil især den Omstændighed gav Anledning, at en paatænkt Rejse til Norge frembød en bekvem Lejlighed til at undersøge Indflydelsen af større Lufttryksvingninger paa Muskelkraften. Rigtignok kunde de talrige individuelle Tilfældigheder ikke elimineres af et saadant Forsøgsmateriale: men ved omhyggelige lagttagelser over det personlige Befindende og andre Omstændigheder, der kunde have Indflydelse, lod denne Mangel sig efter al Sandsynlighed afhjælpe. Da Materialet hen imod Slutningen af 1905 blev bearbejdet, viste det saa mange interessante Kendsgerninger, at vi besluttede at fortsætte og betydelig udvide Undersøgelserne hele Aaret 1906 igennem.

Først og fremmest gennemførte vi trods alle Vanskeligheder hver Skoledag en Række Maalinger af Muskelkraften med en Del Elever (10) af en Drengeklasse, og hertil sluttede sig endvidere 3 Rækker individuelle Maalinger. Som Forsøgspersoner deltog i disse foruden de to Forf. en 18-aarig Pige, Frk. I., der i nævnte Aar tog Afgangseksamen fra Gymnasiet, hvorved vi altsaa fik Lejlighed til at undersøge et vedholdende og betydeligt psykisk Arbejdes Indflydelse paa Muskelkraften. Desuden blev ved dette Valg af Forsøgspersoner de forskellige Aldersklasser jævnt repræsenteret; Drengene var 12—13, Frk. I. 18, P. 36 og L. 47 Aar gammel. De 3 nævnte Forsøgspersoner gik iøvrigt efter aftalt Plan i Juli og August til Norge, hvor de i en Højde af 960 m. undersøgte Indflydelsen af en konstant, betydelig Lufttryksformindskelse og Adaptationsfænomenerne ved Overgangen fra højere til lavere Lufttryk og omvendt. Endelig blev tilligemed Maalingerne af Muskelkraften længere Rækker af daglige Maalinger over Hukommelsen og Additionshastigheden gennemført af Forsøgspersonerne P. og L.: Varigheden af disse Forsøg var henholdsvis 4 og 9 Maaneder. I det følgende skal Metoderne og Resultaterne for alle disse Forsøg indgaaende omtales.

Maalingerne af Drengenes Muskelkraft fandt naturligvis Sted i Skolen under Pedersens Opsyn, og hertil var et enkelt Dynamometer tilstrækkeligt; de meteorologiske Data kunde ses af de maanedlige Oversigter fra Meteorologisk Institut i København. De forskellige Maalinger krævede derimod en ret betydelig Samling Instrumenter for de andre Forsøgspersoner, fordi disse boede paa forskellige Steder, rejste til forskellige Tider o. s. v. Hver Forsøgsperson maatte derfor, ganske uafhængig af de andre, ikke alene kunne gøre sine personlige Maalinger, men ogsaa paa selve Stedet foretage de fornødne meteorologiske lagttagelser. Anskaffelsen af alle nødvendige Apparater og Instrumenter blev os kun mulig ved Understøttelse af en Privatmand, der interesserede sig for Sagen, men ønsker at forblive unævnt. Vi tillader os her at bringe ham vor bedste Tak for hans Gavmildhed, uden hvilken vi ikke havde kunnet gennemføre vore Undersøgelser.

I det følgende skal først i Korthed det meteorologiske Materiale omtales, hvorefter vi underkaster Metodikken for Korrelationsbestemmelserne en indgaaende kritisk Bearbejdelse. Dette er nundgaaeligt; thi Udfaldet af vort Forehavende: at godtgøre de meteorologiske Forholds Indflydelse paa vort legemlige og sjælelige Arbejde, er ganske afhængigt af den anvendte Metodes Rigtighed. Først naar Meto-

dikken er klarlagt, kan der gøres Rede for de forskellige i det foregaaende omtalte Forsøgsrækker.

2. De meteorologiske lagttagelser.

De meteorologiske Fænomener, hvis eventuelle Indflydelse paa Arbejdsevnen skal undersøges i det følgende, er Lysstyrken, ρ : Intensiteten af de kemiske Straaler, Temperaturen og Lufttrykket. For Aaret 1904, hvor der kun eksperimenteredes med Skoledrenge, har vi hentet de to sidstnævnte Størrelser fra Meteorologisk Instituts Beretninger; da samtlige Børn boede i København, hvor ingen Højdeforskel findes, kunde uden Betænkelighed Instituttets til Havets Overflade reducerede Barometerstand anvendes. Intensiteten af de kemiske Straaler iagttages ikke paa Meteorologisk Institut; men for den første Halvdel af Aaret 1904 er daglige Maalinger af denne Størrelse offentliggjort fra Universitetets botaniske Have¹⁾. Maalingerne er anstillede med Steenstrup's nedenfor omtalte Fotometer. Da vi i April 1905 gik over fra Skoleforsøgene til de individuelle Maalinger, var det nødvendigt i det mindste at bestemme Temperatur og Lufttryk paa selve Forsøgsstedet, fordi de paagældende Forsøgspersoner opholdt sig dels i forskellige Egne af Danmark, dels i Norge, ofte langt fra meteorologiske Stationer. Om en Bestemmelse af Lysstyrken kunde der under disse Omstændigheder ikke være Tale; de paagældende Maalinger blev først paabegyndte i Oktober 1905 og fortsat til Slutningen af 1906. Nogle Bemærkninger om de til vor Raadighed staaende Apparater og Udførelsen af de meteorologiske lagttagelser vil her være paa deres Plads.

Den hele Mængde af kemiske Straaler for en Dag maalte vi ved Hjælp af det af Dr. Steenstrup konstruerede Fotometer. Dette Apparat er simpelthen en Modifikation af Vogels bekendte Skala-fotometer, der benyttes meget i den praktiske Fotografi²⁾. Den 18 cm. lange Skala indeholder i den tynde Ende omtrent 10, i den tykke Ende 50—70 Lag af transparent Papir; Skalaen tilligemed det derunder lagte lysfølsomme Papir fastklemmes mellem en tynd Metalplade og en Glasplade, og det hele indesluttet i et stærkt Glasrør, der lukkes lufttæt ved Hjælp af en Gummiprop. Denne Konstruktion er meget praktisk; Fotometret kan anbringes i det frie, idet Skalaen fuldstændig er beskyttet mod Fugtighed, og dens talrige Trin tillader en nøjagtig Maaling af Lysstyrken saavel paa den lyseste som paa den mørkeste Dag. En Formel til Beregning af Lysstyrken faas ved følgende Betragtning. Er I Lysmængden, der træffer en Fladeenhed i 24 Timer, n Antallet af Lag, hvorunder det følsomme Papir lige netop er kendelig farvet, og p Absorptionskoefficienten for Papiret, hvoraf Skalaen er fremstillet, da har man som bekendt:

$$I_0 = I(1-p)^n$$

hvor I_0 er den Lysmængde, der pr. Fladeenhed er trængt gennem n Lag. Denne Lysmængde I_0 er ifølge vor Forudsætning netop tilstrækkelig til at frembringe en

¹⁾ Fysisk Tidsskrift, 1904, S. 71.

²⁾ Eder: Die chemischen Wirkungen des Lichtes. Halle 1891. S. 405.

lige kendelig Farvning af det lysfølsomme Papir: tager vi denne Størrelse til Enhed, faar vi:

$$I = \frac{1}{(1-p)^n} \text{ eller } \log I = n \log (1-p).$$

Er p bekendt, kan I beregnes af Ligningen. Paa hver Skala i Steenstrups Fotometer er Værdien p angiven: for samtlige Skalaer, som vi benyttede, var $p = 0,145$. Vi har dog ikke beregnet Størrelserne I af de iagttagne Værdier n ; da $\log I$ er proportional med n , er det for vort Formaal fuldstændig tilstrækkeligt at angive de aflæste Værdier n .

Maalingen af Lysstyrken kan naturligvis kun give relative Værdier, især naar Fotometret ikke kan opstilles paa fri Mark, hvor det bliver udsat for Lyset fra Solopgang til Solnedgang. Dette var i vort Tilfælde umuligt og vilde iøvrigt heller ikke have været til nogen Nytte, da det kun kunde være os magtpaaliggende at bestemme de relative Værdier af Svingningerne fra Dag til Dag. Ved Maalingerne i København blev Fotometret derfor simpelthen anbragt udenfor et Vindue paa 4. Sal i et temmelig frit beliggende Hus: Vinduet laa mod WSW, saa at Fotometret kunde beskinnes fra Kl. 11 til Solnedgang. Paa vort Opholdssted, Bessheim i Norge, anbragtes Fotometret paa en Pæl paa fri Mark: her blev det beskinnet omtrent fra Solopgang, men allerede temmelig tidlig, omkring Kl. 6 om Aftenen, skjultes Solen bag en høj Klippevæg. Begge Steder modtog Fotometret altsaa kun en Brøkdel af de direkte Straaler, men mærkeligt nok viste det sig, at samtidige Maalinger i København og Bessheim paa en skyfri Dag næsten har givet samme Værdier. Heraf følger, at vi vel ikke kan angive Forholdet mellem de totale Lysmængder I_K i København og I_B i Bessheim, men at de daglige Variationer for begge Steder er proportionale. Er nemlig x og y de ubekendte Brøkdele af det direkte Sollys, som paa Grund af lokale Forhold traf Fotometret i 24 Timer henholdsvis i København og Bessheim, saa har vi altsaa paa en skyfri Dag: $x \cdot I_K = y \cdot I_B$, idet det lysfølsomme Papir under disse Omstændigheder gav identiske Værdier. Antager vi endvidere, at de totale Lysmængder en anden Dag er henholdsvis i_K og i_B , og at disse ligeledes give identiske Fotometerværdier, saa er altsaa: $x \cdot i_K = y \cdot i_B$. Følgelig har man $\frac{I_K}{i_K} = \frac{I_B}{i_B}$, eller: til lige store Fotometerværdier paa de to Steder svarer proportionale Forandringer i Lysmængden.

Som lysfølsomt Papir benyttede vi Eastman's blanke hvide Solio, som i passende afskaarne Strimler opbevaredes i godt lukkede Reagensglas, der var overklæbede med sort Papir. Det exponerede Papir skiftedes bestandig om Aftenen mellem Kl. 11 og 12: herved opnaede vi, at det overhovedet ingen mærkelig Indflydelse havde, om Papiret blev exponeret en Time mere eller mindre, og Maalingerne blev altsaa saa nøjagtige som muligt.

Da S sammensætningen af Dagslyset som bekendt er i høj Grad variabel, idet den er afhængig af Atmosfærens Tilstand, er Intensiteterne af andre Straalearter aldeles ikke proportionale med de maalte Værdier af det aktiniske Lys. Vi har

dog indskrænket os til Bestemmelsen af sidstnævnte Størrelse, for det første fordi der endnu ikke findes nogen Metode, der tillader en lignende Maaling af det kemisk uvirksomme Lys, og for det andet, fordi det netop er det aktiniske Lys, hvorpaa det ved vore Undersøgelser kommer an. Talrige Undersøgelser i den nyere Tid af MAKLAKOW, WIDMARK, FINSEN og QUINCKE have overensstemmende givet det Resultat, at det næsten udelukkende er de „kemiske“ Straaler, der paavirker de dyriske Organismer og Væv. Der kan altsaa næppe være Tvivl om, at det især er Intensiteten af det aktiniske Lys, hvortil der skal tages Hensyn ved Undersøgelsen af Forholdet mellem et Menneskes Arbejdsevne og Lysstyrken.

Som Normalbarometer tjente ved vore Undersøgelser et Fortin's Rejsebarometer, hvis Kvægsølvsojle var 10 mm. vid; Korrektioner paa Grund af Kapilaritet kunde derved undlades. Desuden stod til vor Raadighed et til Højdemaalinger indrettet Aneroidbarometer og to simplere Aneroidbarometre. Aneroidbarometrene sammenlignedes hyppig med Normalbarometeret og korrigeredes efter den til 0' reducerede Barometerstand. Højdemaaleren var et fortrinligt Apparat, hvis Angivelser næsten altid nøje stemmede med Normalbarometeret; kun efter Bjergbestigninger, hvor der i Lobet af kort Tid forekom Trykførmindskelser paa c. 100 mm. Kvægsølv, viste det, naar det atter var bragt tilbage til Dalen, en Afvigelse paa 2 mm., der dog udjævnedes i nogle Dage. Dette Barometer blev derfor stedse benyttet paa Rejser; kun i Sommeren 1906 blev desuden Normalbarometeret medbragt til Norge for at muliggøre en nøjagtig Bestemmelse af Opholdsstedet Bessheims Højde over Havet.

De to andre Aneroidbarometre kunde, trods alle Korrektioner, vise Afvigelser fra Normalbarometeret paa indtil ± 1.5 mm. De anvendtes kun kortere Tid, naar flere Forsøgspersoner samtidig befandt sig paa Rejse, og kun i Slettelandet; de her ved opstaaede Fejl kan sikkert paa Grund af det store Forsøgsmateriale lades ude af Betragtning.

Aflæsningen af Barometeret skete altid om Morgenen, samtidig med Maalingerne af Arbejdet. I Begyndelsen, da Undersøgelserne endnu havde Nyhedens Interesse, og vi var spændt paa Resultatet, blev der lagt stor Vægt paa, at Barometeret først aflæstes efter Arbejdsmaalingerne for at udelukke en suggestiv Indvirkning paa disse, men senere, da vi udførte og protokollerede de daglige lagttagelser og Maalinger ganske mekanisk, blev denne Forsigtighedsforholdsregel hyppig undladt, uden at Forholdet mellem Arbejdsydelsen og Lufttrykket derved i mindste Maade traadte tydeligere frem. Det vil iøvrigt af det følgende vise sig, i hvor ringe Grad teoretiske Forventninger formaar at øve suggestiv Indflydelse paa saadanne Aar igennem fortsatte Undersøgelser; vore interessanteste Resultater vare ikke uventede, men gik endog imod vore forudfattede Formodninger. — Den Omstændighed, at Barometeret kun blev aflæst een Gang daglig, kunde maaske synes betænkelig. Større Lufttrykssvingninger, som udøve en væsentlig Indflydelse, kan jo meget godt finde Sted i Lobet af Dagen; for at bestemme Dagens Middellufttryk maatte man altsaa aflæse Barometeret hyppigere. Denne Indvending imodegaas derved, at

saadanne stærke og kortvarige Lufttryksforandringer er ret sjældne, i alt Fald i vore Egne, og at en Lufttryksforandring, som Maalingerne viser, maa have en vis Varighed for overhovedet at øve en kendelig Indflydelse. En hyppigere Af læsning af Barometerstanden vilde derfor efter vor Mening ikke være til nogen Nytte.

Langt den største Vanskelighed beredte Temperaturmaalingerne os, ikke fordi det i og for sig er særlig vanskeligt at bestemme Temperaturen, men fordi det paa Forhaand ingenlunde er indlysende, hvilken Temperatur der bør tages Hensyn til. Eleverne i Folkeskolen opholder sig utvivlsomt meget i det frie udenfor Skoletiden, saa at de virkelig paavirkes af Lufttemperaturen; i dette Tilfælde kan man altsaa lægge Middelværdien af Lufttemperaturen eller Dagens Maximumstemperatur til Grund for Korrelationsbestemmelserne. Men dette gælder ikke for de øvrige Forsogspersoner, hvis Arbejde binder dem til Stuen. Stuetemperaturen svinger vel om Sommeren med Lufttemperaturen udenfor, men fra Oktober til April, i hvilken Tid der fyres i Kakkelovnen, er den næsten konstant, 17° — 20° C. Selv om vi antager et dagligt Ophold paa 2 Timer i det frie for Stuearbejderen, — hvad i alt Fald er højt regnet — er det næppe forstaaeligt, hvorledes en kendelig Indflydelse skulde kunne resultere heraf. Ikke destomindre viser Maalingerne, at der er en Forbindelse mellem Temperaturen i fri Luft og Arbejdsevnen. Denne Besynderlighed har vi kun kunnet forklare os ved den Antagelse, at Indvirkningen finder Sted om Natten. Vore Soveværelser bliver nemlig aldrig opvarmede, og Vinduerne er aabne hele Dagen og ofte ogsaa om Natten. Under disse Omstændigheder er man altsaa udsat for en Temperatur i Soveværelset, der rigtignok ikke er den samme som Temperaturen ude, men dog afhængig af den.

Gaaende ud fra den nævnte Antagelse har vi bestemt Minimumstemperaturen for Natten i vore Soveværelser siden Juni 1906: hertil anvendtes Six' lettransportable Maximums- og Minimumstermometer. Minimum har det Fortrin fremfor enhver anden Størrelse, at det kan aflæses paa enhver Tid; iøvrigt har det vist sig, at Temperaturen om Aftenen og Morgenen kun afveg meget lidt, 1 — 2° , fra Minimum. Betydningen af denne Størrelse kan altsaa ikke være tvivlsom; thi naar man indaander Luft af denne Temperatur i 6—8 Timer i fuldstændig Ro under Sovnen, vil den kunne indvirke langt stærkere end under Dagens Virksomhed, hvor talrige andre Faktorer virker med. Vi har da ogsaa fundet, at Legemstemperaturen, maalt om Morgenen i Rectum, svinger ret betydeligt, fra $36^{\circ},1$ til $36^{\circ},7$, med Soveværelsets Temperatur. Det kan derfor heller ikke forundre, at den om Morgenen maalte Arbejdsevne, som vi senere skal se, viser et umiskendeligt Forhold til Soveværelsets Minimumstemperatur.

Til sidst skal endnu omtales, at vi i 1906, om Foraaret i København og om Sommeren i Bessheim, har anstillet talrige Maalinger af Luftens Ionisering. Til disse Undersøgelser tilskyndedes vi ved Zuntz's lagttagelser paa Mont Rosa, hvorved Indflydelsen af Luftens elektriske Tilstand paa Aandedrættet er sat uden for Tvivl¹⁾. Vore Maalinger anstillede vi med ELSTER og GEITELS forbedrede Elektroskop under

¹⁾ Höhenklima und Bergwanderungen. Berlin 1906. S. 462—466.

forskellige Omstændigheder, men det er hidtil ikke lykkedes os at paavise noget som helst Forhold mellem Arbejdsevnen og Ioniseringen, hverken de direkte maalte Værdier eller Forholdet mellem dem. Iagttagelsesmaterialet kan maaske være af Interesse i andre Retninger, for vort Formaal har det vist sig værdiløst.

3. Forholdsbestemmelsernes Metodik.

Meget ofte foreligger i Psykologien den Opgave at undersøge, om to, paa en eller anden Maade maalelige Fænomener, Egenskaber eller Evner, staar i Vekselvirkning, Korrelation til hinanden. Maalingerne kan enten være udførte paa en Række forskellige Individuer, eller paa samme Individ til forskellige Tider. I begge Tilfælde viser det sig sædvanlig, at de to Fænomeners sammenhørende Værdier for de forskellige Individuer, eller fra Dag til Dag, opviser mer eller mindre overensstemmende Svingninger. I det simpleste Tilfælde, hvor Svingningerne stemmer fuldstændig overens, kan der ikke være Tvivl om, at de to Fænomener enten gensidig betinger hinanden eller er afhængige af en fælles Aarsag. En saadan fuldstændig Overensstemmelse vil imidlertid kun sjældent foreligge; hyppigst er Variationerne ret uregelmæssige fra Tilfælde til Tilfælde, og der rejser sig da det Spørgsmaal, om der alligevel kan udtrages en Slutning om et vist Forhold mellem Fænomenerne. Denne Opgave er af ren matematisk Natur, idet Slutningen om et Forhold maa være afhængig deraf, om de foreliggende Overensstemmelser er talrigere og større end Sandsynligheden for deres Forekomst ved rent Tilfælde.

Til Løsningen af denne Opgave har BRAVAIS, GALTON og PEARSON¹⁾ udarbejdet følgende Metode. Lad $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$ være de maalte Værdier for det ene Fænomen, $y_1, y_2, y_3 \dots y_n$ de tilsvarende Værdier for det andet, medens m og M betegner de beregnede Middelværdier henholdsvis af Rækkerne x og y . Man beregner endvidere Afvigelserne af de enkelte Maalinger fra Rækkernes Middelværdier, altsaa $f_1 = x_1 - m, f_2 = x_2 - m \dots$ og $F_1 = y_1 - M, F_2 = y_2 - M \dots$, og faar da følgende Udtryk for Korrelationskoefficienten:

$$r = \frac{[f \cdot F]}{\sqrt{[f^2] \cdot [F^2]}} \quad (1)$$

hvor $[f \cdot F] = f_1 \cdot F_1 + f_2 \cdot F_2 + \dots + f_n \cdot F_n$ og $[f^2]$ og $[F^2]$ er de respektive Summer af Fejlkvadraterne. Korrelationskoefficientens sandsynlige Fejl f_u er med tilstrækkelig Nøjagtighed angiven ved Udtrykket:

$$f_u = 0,6745 \cdot \frac{1 - r^2}{\sqrt{n(1 + r^2)}} \quad (2)$$

hvor n betyder Antallet af Enkeltmaalinger for hver Række.

Med Hensyn til den matematiske Nøjagtighed lader disse Formler, som PEARSON har vist, intet tilbage at ønske, men i Praxis lider de af visse Mangler. For det

¹⁾ Philos. Transactions of Royal Society London 1896. Bd. 187 A. S. 264 ff.

første ses det af Lign. 1, at Regningerne kan blive yderst vidtløftige, naar der foreligger et større Forsøgsmateriale. For det andet fremgaar af et saadant betydeligt Arbejde kun en enkelt Koefficient, der vel er et nøje Udtryk for Korrelationsgraden mellem de to Fænomener, men derimod slet ikke udsiger noget om Funktionens matematiske Form. Værst er det dog, at Lign. 1 kun giver et rigtigt Resultat, naar de maalte Fænomener er ligefrem eller omvendt proportionale: i andre Tilfælde kan den derimod slaa fuldstændig fejl, skønt en meget simpel Lovmæssighed øjensynligt er til Stede. Dette træder meget tydeligt frem i et af SPEARMAN udført Eksempel, hvorpaa vi vil gaa lidt nærmere ind.

„Suppose that it was desired to correlate acuteness of sight with that of hearing, and that for this purpose five persons were tested as to the greatest di-

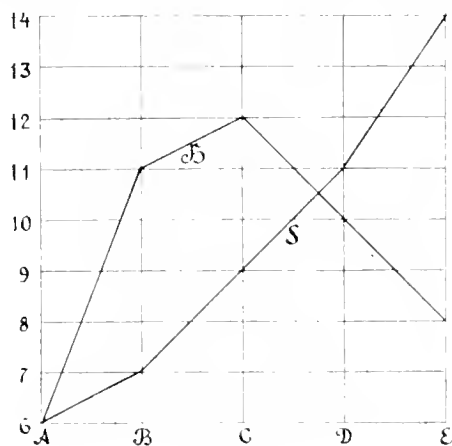


Fig. 2 a.

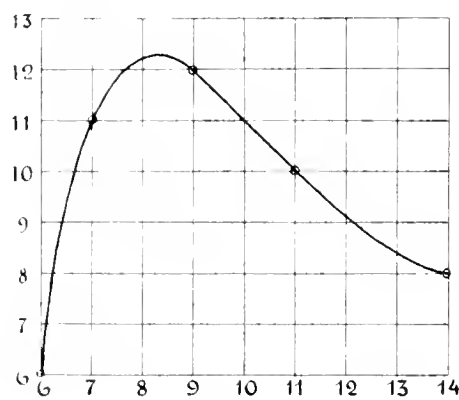


Fig. 2 b.

stance at which they could read and hear a standard alphabet and sound respectively. Suppose the result to be:

Person:	A	B	C	D	E
Sight:	6	7	9	11	14 ft.
Hearing:	6	11	12	10	8 ft.

then we get $r = 0$, and there, thus, is no correspondence, direct or inverse¹⁾.

Mærkeligt nok synes det slet ikke at være faldet SPEARMAN ind, at dette Eksempel, for hvilket han til Forklaring af Metoden anfører de enkelte Regninger, samtidig ogsaa godtgør dens Utilstrækkelighed. Vi behøver kun grafisk at fremstille Resultatet af Maalingerne for straks at se dette. Afsætter man Forsøgspersonerne som æquidistante Punkter paa Abscisseaksen og de maalte Størrelser som Ordinator, saa faar man de to Kurver i Fig. 2 a, der viser et ganske enkelt Forhold mellem de paagældende Fænomener. Endnu tydeligere træder dette frem, naar man uden at tage Hensyn til Forsøgspersonerne f. Eks. fremstiller Hørelsens Fin-

¹⁾ SPEARMAN. Measurement of association. Amer. Journ. of Psych. Vol. 15, p 77.

hed som Funktion af Synets. Afsætter man altsaa de maalte Værdier af Synsstyrken som Abscisser og i hvert af Punkterne for disse den tilsvarende Værdi for Hørelsen som Ordinat, saa faar man Fig. 2 b. Man ser heraf, at der bestaar et simpelt Forhold, der kan formuleres matematisk, mellem Hørelsens og Synets Fænhed, og som i Ord lader sig udtrykke omtrent saaledes: ved meget ringe Synsstyrke er Hørelsen ogsaa slet; den naar sit Maximum ved Middelværdier af Synsstyrke for saa igen at aftage med voksende Synsstyrke.

Eksemplet er uden Tvivl kun opdigtet, men derved forandres ikke den Kendsgerning, at der kan bestaa en simpel Lovmæssighed mellem givne Fænomener, medens BRAVAIS' Formel angiver, at en Korrelation ikke er til Stede. Heraf kan sikkert drages den Slutning, at det i alle Tilfælde er bedst at efterspore et muligt Forhold paa den Maade, at det ene Fænomen fremstilles som Funktion af det andet, saaledes som det til Eksempel blev vist ovenfor i Fig. 2 b. Ved en passende Udjævning af Kurven vil det da i Almindelighed lykkes at faa Loven til at træde tydelig frem. Lykkes det i et givet Tilfælde paa denne Maade at paavise et bestemt Forhold mellem Fænomenerne, saa er Opgaven løst, og Beregningen af en Korrelationskoefficient har da ingen stor Værdi. Kun naar Svingningerne af de maalte Værdier er meget store, kan det søgte Forhold være tvivlsomt, og da kan man ty til Bravais' Formel for af de beregnede Korrelationskoefficienter at se, om det overhovedet tør antages, at et Forhold er til Stede.

Den af Spearman angivne „Footrule“, en simplificeret Rækkemetode, har uden Tvivl kun ringe Værdi¹⁾. Denne Metode gaar vi her ikke nærmere ind paa, da den ingen Betydning har for vore Undersøgelser. Den er at betragte som en Simplificering af Lign. 1 og har følgelig den Hovedfejl fælles med denne Formel, at den kun kan udtrykke en Proportionalitet, men ikke andre lovmæssige Forhold mellem Fænomenerne. Værre er det dog, at Metoden ogsaa kan føre til fuldstændig falske Resultater, naar der foreligger en Proportionalitet. SPEARMAN angiver rigtignok en Formel, ved Hjælp af hvilken man let af de efter „Footrule“ fundne Koefficienter kan beregne de sande ved Lign. 1 bestemte Koefficienter. Denne Formel gælder imidlertid kun for den direkte Proportionalitet; foreligger der en fuldstændig omvendt Proportionalitet, erholder man ved „Footrule“ i Stedet for den teoretiske Værdi -1 kun $-0,5$, naar der foreligger et ulige Antal Maalinger, men derimod $1 - 1,5 \cdot \frac{n^2}{n^2 - 1}$, naar Korrelationen er afledet af et lige Antal Maalinger. Saadanne Afvigelser anbefaler just ikke Metoden.

Ved vore Undersøgelser, som skulle fremstilles i det følgende, har vi stedse taget Sigte paa at bestemme de forskellige Fænomeners Forhold saaledes, at Funktionerne kan fremstilles grafisk. Dette er for vort Tilfælde det eneste naturlige og hensigtsmæssige. Ingen betvivler vel egentlig, at hans legemlige og sjælelige Evner blandt andet paavirkes af Vejret, α ; at hans daglige Disposition i en eller anden Retning er en Funktion af forskellige meteorologiske Faktorer. Det bliver følgelig

¹⁾ „Footrule“ for measuring correlation. Brit. Journ. of Psych. Vol. 2, p. 89 ff.

en Opgave for Videnskaben nærmere at bestemme dette Funktionsforhold, og Resultatet kan — da Ligninger og Formler her er uden Interesse — bedst udtrykkes ved en Tegning, en grafisk Fremstilling. Som allerede ovenfor berørt findes der to forskellige Metoder, eksempelvis angivne i Fig. 2 a og 2 b, paa hvilke Relationerne lader sig anskueliggøre. Lad os for Nemheds Skyld med x betegne Værdierne af de ydre, fysiske Fænomener, hvoraf de fysiologiske eller psykologiske Fænomeners Værdier y antages at være afhængige. Vi kan da enten fremstille x og y som Funktioner af et fælles Argument, Tiden, og faar i dette Tilfælde en med Fig. 2 a analog Figur, hvor $A, B, C \dots$ betegner ligestore Tidsintervaller, eller vi kan fremstille y som Funktion af x , som det skematisk er udført i Fig. 2 b. Hver af disse Metoder har visse Fortrin, saa at den ene under bestemte Omstændigheder er at foretrække fremfor den anden.

Overblik over Fænomenernes virkelige Svingninger fra Dag til Dag eller i større Perioder faar man selvfølgelig kun, naar Fænomenerne fremstilles som Funktioner af Tiden. Men Metoden har den Ulempe, at Forholdet mellem y og x yderst sjælden kan ses at saadanne Kurver. Fænomenet y er jo nemlig ikke udelukkende afhængig af det paagældende x , men ogsaa af mange andre Faktorer, og dets Variationer fra Dag til Dag kan folgelig ikke altid stemme overens med Variationerne af x : Overensstemmelser og Uoverensstemmelser vil følge hverandre i broget Afveksling. Kun naar x foruden daglige Svingninger frembyder en regelmæssig periodisk Forandring af større Bølgelængde, vil man kunne paa vise dets eventuelle Indflydelse paa y , idet man forener Enkeltmaalingerne for tilstrækkelig mange Dage til Middelværdier. I disse Middelværdier er Indflydelsen af alle de Faktorer, der ikke er underkastede den samme periodiske Forandring, saa vidt som muligt eliminerede, og de saaledes erhholdte Kurver lader Overensstemmelsen mellem den periodiske Variation af x og y træde tydelig frem, saafremt en saadan overhovedet er til Stede. Paa denne Maade kan vi f. Eks. paa vise Arbejdssevnenes Forhold til den aarlige periodiske Variation af Lysstyrken og Varmen.

Paa denne Maade lykkes det i Almindelighed ogsaa, ved en hensigtsmæssig Udjævning, at godtgøre Overensstemmelsen mellem Svingninger af kortere Bølgelængde. Men det ses let, at Metoden til sidst bliver uanvendelig, idet selve de Svingninger, der skal undersøges, forsvinder ved den Udjævning, der er nødvendig for Eliminationen af tilfældige Fejl. Og udjævnes Maalingerne ikke tilstrækkelig stærkt, kan man ikke med Sikkerhed se en Overensstemmelse mellem Svingningerne paa Grund af de tilfældige Fejl. Fig. 10 b er et Eksempel herpaa. De to Kurver B og M frembyder vel talrige Overensstemmelser, men da Uoverensstemmelser ogsaa hyppig forekommer, kan man ikke med Sikkerhed paastaa, at der hestaar et Forhold mellem de to Fænomener. I et saadant Tilfælde kan Indflydelsen af x paa Fænomenet y udelukkende godtgøres paa den Maade, at det undersøges, om y overhovedet er en Funktion af x . Man plejer hertil at benytte Fraktionsmetoden. Man deler de iagttagne Værdier x i et vilkaarligt Antal Grupper, hvis Størrelser, Gruppelængderne, vælges saaledes, at der til hver Gruppe hører det samme Antal til-

svarende Værdier y . Af Middelværdierne af de i en Gruppe forenede Størrelser y , ser man da let, om y varierer lovmæssigt med voksende Værdier af x . Metoden lider imidlertid af den Ulempe, at Argumenterne ikke bliver æquidistante, og de beregnede Middelværdier faar ikke samme Vægt. Gruppelængden maa nemlig stedse vælges saaledes, at der saa nøje som muligt ligger lige mange Maalinger i hver Gruppe, og følgelig kan den ikke overalt have samme Størrelse. Men i Regelen lykkes det ikke engang tilnærmelsesvis ved hensigtsmæssigt Valg af Gruppelængden at bringe det samme Antal Enkeltmaalinger i hver Gruppe; Middelværdierne bliver altsaa ikke beregnede af det samme Antal Enkeltmaalinger og faar følgelig ikke den samme Vægt. Der er derfor heller intet at stille op med de fundne Funktionsværdier; de kan vel næppe udjævnes, og Funktionen lader sig kun delvist fremstille grafisk. Lad os belyse Sagen ved et Eksempel.

Paa 92 paa hinanden følgende Dage blev en Forsøgspersons Muskelkraft daglig bestemt ved Hjælp af et Dynamometer og Barometerstanden samtidig aflæst. Gives der et bestemt Forhold mellem de to Rækker maalte Størrelser? For at undersøge dette inddeler vi de aflæste Barometerstande i f. Eks. 5 Grupper: Længden af hver Gruppe maa altsaa vælges saaledes, at 18 eller 19 Maalinger ligger i hver Gruppe. Men dette kan i foreliggende Tilfælde, som det ses af nedenstaaende Tabel 1, aldeles ikke opnaas. Rækken x angiver Lufttrykket i mm., n er Antallet af Enkeltmaalinger, der ligger i hver Gruppe, og y er den i Kilogram udtrykte Middelværdi af Dynamometermaalingerne i hver Gruppe. Tre Grupper indeholder, som

Tab. 1.

x	712	751	755—759	760	762	763—765	766	773
n	19	18	21	13	17			
y	33,17	33,77	34,03	33,91	33,71			

man ser, omtrent det forlangte Antal Enkeltværdier, de to andre derimod ikke. Ved en Forandring af Gruppelængden lader dette Forhold sig ikke forbedre. Ved 762 mm. Lufttryk ligger nemlig 12 Maalinger; regnes disse til den følgende Gruppe, saa ligger altsaa kun 12 Maalinger i Gruppen 760—761, i Gruppen 762—765 derimod 25 Maalinger. Den i Tabellen angivne Fordeling er altsaa den mest ligelige. Af Værdierne y ser man vel, at Muskelkraften er større ved højere Lufttryk end ved lavere, men grafisk lader Forholdet sig ikke fremstille. De tre mellemste Værdier i Tabellen kan vel afsættes som Ordinatorer i Midten af de paagældende Grupper, de yderste derimod ikke, fordi Gruppelængden er for stor, og Værdierne indenfor Grupperne paa ingen Maade er regelmæssig fordelte. Man maa altsaa lade sig nøje med, hvad der ligefrem kan ses af Tallene. I de fleste Tilfælde gaar det som i dette: det er praktisk umuligt at bringe lige mange Maalinger i hver Gruppe. Grupperne blev imidlertid tagne af forskellig Længde, for at de kunde indeholde lige mange Maalinger; man kan altsaa ligesaa godt opgive dette uopnaaelige Maal og tage Gruppelængden konstant, hvorved der opnaas to ikke uvæsentlige Fordele.

For det første kan Funktionsværdierne y , Middelværdierne af hver Gruppens Enkeltmaalinger, henføres til Gruppernes Midtsteder med disse som Argumenter, og folgelig kan Funktionen fremstilles grafisk. For det andet kan Funktionsværdierne udjævnes ved Interpolation til Midten. Rigtignok faar Funktionsværdierne i dette Tilfælde meget forskellig Vægt efter Enkeltmaalingernes Antal n , af hvilket de er beregnede; men udføres Interpolationen til Midten kun ved Hjælp af Differenser af første Orden, kan man let tage Hensyn til de forskellige Vægte.

$$\begin{array}{l} \text{Svarer til Argumenterne: } x_1 \ x_2 \ x_3 \\ \text{Funktionsværdierne: } \quad y_1 \ y_2 \ y_3 \\ \text{med Vægtene: } \quad \quad n_1 \ n_2 \ n_3 \end{array}$$

saa er Middelværdierne y_{μ} og y'_{μ} henholdsvis af Størrelserne y_1 og y_2 og af y_2 og y_3 :

$$y_{\mu} = \frac{n_1 y_1 + n_2 y_2}{n_1 + n_2} = \frac{[y_1] + [y_2]}{n_1 + n_2} \quad \text{og} \quad y'_{\mu} = \frac{n_2 y_2 + n_3 y_3}{n_2 + n_3} = \frac{[y_2] + [y_3]}{n_2 + n_3}.$$

Middelværdien (y_2) af Størrelserne y_{μ} og y'_{μ} bliver da:

$$(y_2) = \frac{(n_1 + n_2) y_{\mu} + (n_2 + n_3) y'_{\mu}}{n_1 + 2n_2 + n_3} = \frac{n_1 y_1 + 2n_2 y_2 + n_3 y_3}{n_1 + 2n_2 + n_3} = \frac{[y_1] + 2[y_2] + [y_3]}{n_1 + 2n_2 + n_3} \quad (3)$$

Lign. 3 svarer fuldstændig til den sædvanlige Udjævningsformel for Funktionsværdier af samme Vægt¹); sætter man nemlig $n_1 = n_2 = n_3$, saa faar man:

$$(y_2) = \frac{1}{3} (y_1 + 2y_2 + y_3). \quad (4)$$

Da de efter Lign. 3 udjævnede Funktionsværdier er Middeltal af $(n) = n_1 + 2n_2 + n_3$ Størrelser, er dermed den Ulempe afhjulpen, at nogle Grupper indeholder meget faa Maalinger. Naturligvis bliver Funktionsværdierne desto nøjagtigere bestemt, jo større Værdien (n) er, men en konstant Nøjagtighed kan jo heller ikke opnaas ved Hjælp af den almindelige Fraktionsmetode.

For nærmere at belyse Forholdet mellem de to Metoder anfører vi her de Resultater, som faas, naar ovenstaaende Eksempel bliver behandlet efter den sidst omtalte Metode. Maalingerne er delt i Grupper af konstant Længde, 5 mm., og omfatter Værdierne 743—747, 748—752 osv., saa at Midtstederne for disse Grupper, 745, 750 osv. kan tages som Argumenter for Funktionsværdierne. I Tab. 2 er Argumenterne angivne under x , de tilsvarende Funktionsværdier under y , og Antallet af de i hver Gruppe liggende Maalinger under n . Endvidere forekommer i Tabellen de efter Ligning 3 udjævnede Funktionsværdier (y) og Antallet (n) af de Størrelser, af hvilke de er blevne beregnede. Resultatet af Tab. 2 er fremstillet grafisk i Fig. 11, Kurve L 1905 a; de afsatte Værdier y er forbundne med punkterede Linier, gennem Værdierne (y) er den fuldtoptrukne Kurve lagt. Beliggenheden af de 3 Værdier, der er fundne efter den almindelige Fraktionsmetode, og som overhovedet lader sig indtegne, er angivet ved Cirkler. De to Metoder fører, som det ses, til nøje overensstemmende Resultater; men vor her fremstillede Metode har det For-

¹ Lehmann: Lehrbuch d. psychol. Methodik. 1906. Lign. 25.

Tab. 2.

x	y	n	(y)	(n)
745	31,60	1	"	"
750	33,18	10	33,30	11
755	33,51	20	33,70	81
760	34,10	31	33,96	101
765	33,99	19	33,97	79
770	33,16	10	33,70	40
775	33,80	1	"	"

trin fremfor den almindelige, at den giver et fuldstændigere Billede af Funktionen. Vi har derfor anvendt den ved alle de Undersøgelser, der fremstilles i det følgende.

Fordi en Forbindelse mellem to Fænomener lader sig paavise, tør man naturligtvis ikke straks slutte, at der bestaar et Aarsagsforhold mellem dem. Det ene kan være Aarsag til det andet, eller de kan have en fælles Aarsag; men det er ogsaa meget muligt, at de er aldeles uafhængige af hinanden, saa at den paaviste Overensstemmelse egentlig kun maa anses som en Tilfældighed. Af de ovenfor som Eksempel omtalte Maalinger, der foretoges fra 18. April til 19. Juli, fremgik det utvivlsomt, at Muskelkraften var større ved højt Luftryk end ved lavt. Dette kan simpelthen hidrøre derfra, at det høje Luftryk paa en eller anden Maade er gunstigt for Organismen — men den Mulighed er slet ikke udelukket, at et til-

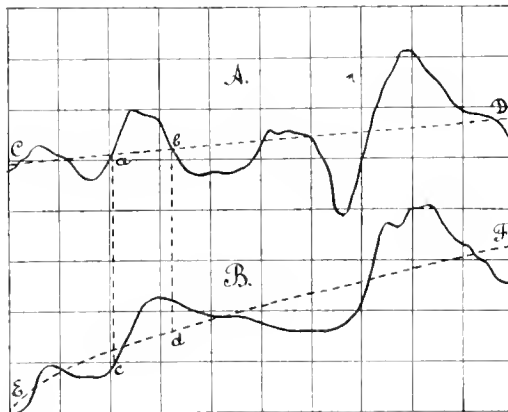


Fig. 3.

syneladende Forhold er hidført af to Aarsager, der er fuldstændig uafhængige af hinanden. Stiger Muskelkraften f. Eks. paa Grund af voksende Ovelse langsomt i Forsøgsperioden, og bliver af ubekendte, altsaa af saakaldte tilfældige Aarsager det gennemsnitlige Luftryk større i Juni og Juli end i de foregaaende Maaneder, saa maa dette tilfældige Sammentræf af højt Luftryk og stor Muskelkraft foregøge os et Forhold, som faktisk ikke er til Stede. Men omvendt kan ogsaa et faktisk Forhold tilsløres, naar de to Fænomener forandre sig periodisk i modsatte Retninger paa Grund af fremmede Aarsager. Det drejer sig altsaa om at finde en Metode, hvorved saadanne Skuffelser kan undgaas.

For at komme paa Spor efter den søgte Metode, betragter vi det i Fig. 3 fremstillede, let overskuelige Eksempel. De to Fænomener A's og B's Svingninger stemmer kun delvis overens; man maa derfor anvende den ovenfor udviklede Fraktionsmetode for at prøve, om et Forhold overhovedet er til Stede. Gør man

dette, finder man utvivlsomt, at B tiltager med voksende Værdier af A . Men dette er en nødvendig Følge af, at de to Fænomener vokser samtidig. Udjævner man Kurverne A og B fuldstændigt, saa fremkommer Linierne CD og EF , af hvis indbyrdes Stilling det fremgaar, at B 's relativt mindste Værdier svarer til A 's relativt mindste Værdier, medens B 's relativt største Værdier findes samtidig med A 's relativt største Værdier. Naar man altsaa ved Fraktioneringen beregner B som Funktion af A , finder man nødvendigvis, at B vokser med A . Men da de to Fænomeners Tiltagen kan hidrøre fra Aarsager, der er ganske uafhængige af hinanden, tør man af det faktiske Forhold mellem Fænomenerne ikke drage nogen Slutning om et Aarsagsforhold. Men dersom ogsaa de to Fænomeners mindre, uregelmæssige Svingninger gennemgaaende svarer til hinanden, saa maa der være et Aarsagsforhold mellem A og B .

Hermed er i Hovedsagen Metoden given. I Strækningen ab (Fig. 3) hæver Kurven A sig over Linien CD . Kurven B 's Afvigelser fra Linien EF inden for Strækningen cd kan let beregnes af de enkelte Maalinger. Beregnes nu for hver Hævning af Kurven A over CD Kurven B 's tilsvarende Afvigelser fra EF , saa viser disse Afvigelsers Middelværdi, alt eftersom den er positiv eller negativ, om Kurverne svinger i samme eller i modsat Retning. Paa samme Maade beregner man de Afvigelser i Kurven B , der svarer til Sænkningerne i Kurven A . Fører de saaledes undersøgte Maalinger for forskellige Forsøgspersoner og til forskellige Tider til det samme Resultat, saa kan dette ikke være nogen Tilfældighed. Med Hensyn til saadanne Forholdsregler har Forskerne sædvanlig gjort sig Arbejdet meget let. Særlig SCHUYTEN og LOBBIEN¹⁾ er ikke bange for at drage Slutninger om det hele aarlige Forløb af Børns Arbejdsydelse ud fra Maalinger, som i ti Maanedes er anstillede en eller to Gange om Maanedes, uden i mindste Maade at tænke sig den Mulighed, at de fundne Svingninger kunde være Tilfældigheder, der ikke vilde gentage sig i et følgende Aar. Eksempler af denne Slags kan let hentes af det her foreliggende store Forsøgsmateriale. Sammenstiller vi f. Eks. Maalingerne omkring d. 15. i hver Maaned i Aarene 1904 og 1906, saa faar vi den følgende Tabel, hvor Tallene angiver Middelværdierne af en Drengs Muskelkraft. Som det let ses af Tabellen, viser Maanederne April og September i det første Aar en afgjort Aftagen af Muskelkraften; men heraf er slet intet Spor at finde i det andet Aar. Hvad der

Tab. 3.

	Jan.	Febr.	Marts	April	Maj	Juni	Aug.	Septbr.	Oktbr.	Novbr.	Decbr.
1904 . .	21,4	22,9	26,3	25,3	"	27,4	28,6	27,8	29,1	29,7	29,8
1906 . .	26,1	26,6	29,1	30,6	32,2	33,2	33,2	34,0	36,1	36,7	37,6

nu her skal anses som Norm, kan ikke afgøres; det ene Resultat kan være en „Tilfældighed“ lige saa vel som det andet. De her nævnte Tal er rigtignok kun Middelværdier.

¹⁾ I de ovenfor S. 129–130 citerede Arbejder.

tal for en enkelt Klasse, medens SCHUYTEN og LOBSIEN kunde tælle deres Forsøgspersoner i Hundredvis; men det gør ingen Forandring i dette Forhold. Ved at der tages mange Forsøgspersoner, kan nemlig utvivlsomt individuelle Forskelligheder elimineres, men derimod ikke Indflydelsen af ydre Omstændigheder, der er fælles for alle Forsøgspersoner. Gaar vi ud fra, at Lufttryk, Temperatur etc. paa lovmæssig Maade paavirker den menneskelige Organisme — og apriori lader denne Mulighed sig i alt Fald ikke afvise — saa vil Virkningerne af disse Faktorer ogsaa vise sig, enten ti eller hundrede Personer samtidig undersøges. Følgelig erholder man ogsaa uafhængig af Forsøgspersonernes Antal ganske forskellige Resultater, naar det ene Aar er mildt i Februar og atter Vinter i Marts, medens det følgende Aar endnu er Vinter i Februar, men derimod allerede Foraar i Marts. De nævnte Forskeres Undersøgelser viser derfor efter vor Mening kun, hvorledes Børnenes legemlige og sjælelige Arbejdsevne har udviklet sig i de paagældende Aar; at uddrage nogen som helst almindeligere Slutning heraf er aldeles utilladeligt.

Muskelarbejdet.

4. Apparater og Forsøgsanordning.

Maalingerne af Muskelkraften udførtes som allerede ovenfor omtalt dels som Masseundersøgelser af samtlige Elever i forskellige Klasser dels som individuelle Undersøgelser af nogle voksne. Da baade Apparaterne og Forsøgsanordningerne af praktiske Grunde maatte være forskellige i de to Tilfælde, skal hver af disse Grupper i det følgende omtales for sig.

Skoleforsøgene. Som Maaleapparat anvendte vi her den af LEHMANN konstruerede Ergograf¹⁾, der særlig ved Skoleforsøg frembyder store Fortrin fremfor Regnier's Dynamometer. Fatter man med Fingrene om Træhaandtaget, er dermed hele Haandens Stilling given, saa at Trykket vanskelig kan foretages i skæv Retning, og de successive Tryk bliver derfor meget overensstemmende. Regnier's Dynamometer derimod kan man fatte om paa mange forskellige Maader, og alt efter Haandens Stilling og den derved betingede Trykretning kan der opstaa meget betydelige Uregelmæssigheder i Trykkene. Selv øvede Forsøgspersoner, der i Aarevis daglig har benyttet Dynamometret, lykkes det ikke altid at bringe Apparatet i den rigtige Stilling, saa at man efter flere Værdier, der stemmer godt overens, pludselig kan faa en afgjort urigtig Værdi. Til Masseundersøgelser egner Dynamometret sig derfor ikke, ganske bortset derfra, at dets Form og Størrelse ikke kan afpasses efter de forskellige Hænder. Men er Apparatet ikke afpasset efter Haanden, saa bliver Trykværdien betydelig formindsket. Man maatte altsaa for Skoleforsøg egentlig

¹⁾ Lehmann: Die körperlichen Äusserungen psychischer Zustände, 2. Teil. Leipz. 1901 S. 124.

have et helt Udvalg af Dynamometre, for at hver Elev kunde udsøge sig det, der passede ham bedst. Men ogsaa mod denne Metode kan der gøres Indvendinger, fordi de forskellige Dynamometres Angivelser slet ikke kan sammenlignes. Dette kommer vi senere til at omtale nærmere.

Alle de nævnte Ulemper undgaas ved Lehmann's Ergograf, hvor Trykkets Retning er konstant, og hvor Haandgrebet ved Hjælp af en Skrue kan bringes i den Afstand fra Listen, der er bekvemtest for Haanden. Ved vore Forsøg blev der stedse vaaget over, at Haandgrebet befandt sig i den samme Stilling for en given Forsøgsperson, og at Tommelfingeren holdtes ved Siden af de andre Fingre. Umiddelbart før Maalingen aftørrede hver Dreng sine Hænder i et Haandklæde; Haandgrebet og Listen blev ogsaa hyppig aftørrede, for at de ikke skulde blive fugtige og glatte af Sved. Tilfældigheder udjævnedes saa vidt muligt derved, at hver Elev i et bestemt Tempo udførte fire efter hinanden følgende Tryk, der ikke registreredes grafisk, men simpelthen aflæstes af Maksimalviserens Stilling. Den til vor Raadighed staaende Tid tillod ikke mere end fire Tryk for hver Elev; men dette Antal er ogsaa tilstrækkeligt, idet Middelfejlen paa Middeltallet af fire Tryk kun er det halve af Middelfejlen paa den enkelte Maaling. Ved et større Antal Maalinger formindskes Middeltallets Middelfejl kun lidt, medens Trætheden vokser stærkt, saa at Fordelen i alt Fald bliver tvivlsom.

Før de egentlige Maalinger paabegyndtes, lod vi hver Elev foretage nogle Proveforsøg, for at de kunde lære at trykke i et bestemt Tempo. Intervallet mellem de paa hinanden følgende Tryk var fire Sek.; naturligvis havde det været bedre, om det kunde være gjort noget større, men Forsøgene maatte ikke lægge Beslag paa ret megen Tid, saa at vi maatte give Afkald paa saadanne Forsigtighedsforholdsregler. Da vi med disse Maalinger kun havde til Hensigt at bestemme de relative Værdier, Svingningerne fra Dag til Dag, var det uden Betydning, om Musklerne udhviledes fuldstændig i Mellemtiden mellem de enkelte Tryk; Intervallet kunde altsaa have en vilkaarlig Værdi, naar det kun altid holdtes konstant.

En anden Faktor, der maa antages at øve Indflydelse paa den maalte Størrelse af Muskelkraften, er den Hastighed, med hvilken hvert Tryk bliver udført. Muskelens Energiforbrug under Arbejdet er sandsynligvis ikke alene en Funktion af den opnaaede Spænding, men ogsaa af den Tid, i hvilken den holdes spændt. Til et og samme af Muskelen udført ydre Arbejde forbruges altsaa ikke altid den samme Energi mængde, idet denne er afhængig af den Tid, som Arbejdet lægger Beslag paa. Ved Maalinger med Fjederdynamometret er det ydede ydre Arbejde $\frac{1}{2} K \cdot a$, hvor K er det aflæste Maximaltryk og a Forkængelsen (eller Forkortelsen) af Fjederen; men den anvendte Muskelenergi er sandsynligvis desto større, jo længere det varer, før Værdien K opnaas. Man maa derfor indenfor visse Grænser vente desto større Maximalværdi, jo hurtigere Bevægelsen udføres. Af disse Grunde blev Eleverne øvede i at trykke med konstant Hastighed. Fuldstændig Ensartethed opnaaedes dog ikke.

Ved Iagttagelse af de omtalte Forhold maa man antage, at større tilfældige

Fejl under Forsøgene nogenlunde er udelukkede. Tilbage er da kun Udjævningen af saadanne Fejl, som hidrører fra Indisposition, Træthed o. l., og som kan indvirke stærkt paa Resultatet. Naar en Elev før Forsøget angav en eller anden saadan Aarsag, hvad dog sjælden fandt Sted, blev Værdien for hans Tryk ikke regnet med, men derimod erstattet med Middeltallet af Værdierne for den foregaaende og efterfølgende Forsøgsdag. Samme Fremgangsmaade anvendtes, naar en Elev en enkelt Gang var fraværende. De herved opstaaede Fejl kan man sikkert se bort fra, da det kun er Middelværdierne af Maalingerne for samtlige Elever hver Forsøgsdag, der her skal betragtes. Saadanne Elever derimod, som i længere Tid forsogte Skolen, er der slet ikke taget Hensyn til. Materialet for dem er simpelthen udskudt for hele Forsøgstiden.

At Resultaterne forøvrigt virkelig er Maximalværdier, kan der ikke være Tvivl om. Drengene betragtede nemlig Maalingerne som en ny, interessant Sport og arbejdede om Kap, saa at enhver sikkert har ydet det mest mulige.

Forsøgene i Aaret 1904—5 udførtes kun een Gang ugentlig, men hver Gang paa samme Dag i Ugen, mellem Kl. 9 og 10 om Formiddagen. De falder i følgende fire Rækker.

1. Fra Begyndelsen af Januar til Slutningen af April. 21 Elever, 12—13 Aar.
2. I Juni og efter Sommerferien fra 12. Aug. til Slutningen af Marts 1905. 21 Elever, 10—11 Aar.
3. I den samme Tid som 2. 18 Elever, 11—12 Aar.
4. Som 3. 21 Elever, 13—14 Aar.

I Aaret 1906 anstilledes Maalingerne hver Skoledag; derimod var det ikke muligt at overholde en ganske bestemt Tid paa Dagen dertil; de udførtes enten Kl. 11 eller Kl. 12 Fm. Forsøgene paabegyndtes den 19. Jan. og sluttedes den 21. Decbr.; Sommerferien, der varede fra 1. Juni til 12. Aug., afbrød desværre disse som alle tidligere Forsøgsrækker. I Forsøgene deltog 10 Elever, 12 til 13 Aar.

De individuelle Maalinger.

Ved disse Bestemmelser var det desværre umuligt at benytte Lehmann's Ergograf. Apparatet er $12 + 50$ cm. stort og vejer omtrent 3 Kilogr.; det lod sig derfor kun vanskelig medtage paa de Rejser, som Forsøgspersonerne hyppig maatte gøre, og endnu daarligere egner det sig til Undersøgelser under Bjærgbestigninger. Der maatte vælges et Apparat, der er lettere at haandtere, og i denne Henseende lader Regnier's lille Dynamometer intet tilbage at ønske. De tre Apparater, der benyttedes af os og i det følgende betegnes med I, II og III, leveredes af Mekaniker Zimmermann i Leipzig; de var alle tre forskellige. Af Form er I og II ens, idet den elliptiske Fjeder's store Akse er 12,5 cm., dens lille Akse 5,5 cm., men Fjederen i I er noget stivere end Fjederen i II; Trykskalaernes Maximalværdier er henholdsvis 90 og 65 Kilogram. Da Dynamometrenes Tværnsnit egentlig er lidt for stort for en Haand af normal Størrelse, saa følger heraf, at man kan naa højere Værdier med Dynamometret II end med I, da den højeligste Fjeder giver mest efter for samme Tryk, hvorved Dynamometret kommer til at ligge mere bekvemt i

Haanden. Forskellen bliver naturligvis saa meget desto større, jo stærkere man kan trykke, og det ene Dynamometers Angivelser kan altsaa ikke reduceres til det andets ved Hjælp af en konstant Faktor. Skønt de to Dynamometre som sagt næsten er ens, er deres Angivelser egentlig incommensurable Storrelser. Dette træder endnu tydeligere frem ved Dynamometer III, hvilket Apparat forfærdigedes specielt for Frk. I's Haand: Fjederens store Akse er 12,5 cm., den lille Akse derimod kun 5 cm., og Trykskalaens Maximalværdi er 60 Kilogram. Fjederen er altsaa næsten lige saa stiv som Fjederen i Dynamometer II, men da Apparatet meget bekvemmere kan omslutes af Haanden, faar man meget højere Trykværdier dermed. Hvor stor Forskellen kan blive, fremgaar af følgende Tal. Ved en Provemaaling opnaaede Frk. I. med Dynamometer III 49,0 Kg. i Middeltal, med Dynamometer I derimod kun 24,3 Kg., altsaa næppe Halvdelen. Forsøgspersonen L., der fik en Middeværdi paa 45 Kg. med Dynamometer I, kunde trykke Viseren paa Dynamometer III langt ud over Skalaens Maximalværdi.

Det ses af denne Sammenligning, at vore 3 Dynamometers Angivelser er incommensurable: kun de Værdier, der findes af en og samme Forsøgsperson med det samme Dynamometer, kan sammenlignes. Ved vore Maalinger benyttede selvfølgelig hver Forsøgsperson bestandig sit eget Dynamometer, Frk. I. Nr. III, P. Nr. II og L. Nr. I. Denne Fordeling af Maaleapparaterne forklarer den Ejendommelighed, der overalt træder frem i det følgende, at Frk. I. synes meget stærkere end Hr. L. Af de ovenfor anførte Tal fremgaar det dog tydeligt nok, at dette er en Illusion¹⁾.

Da Dynamometrets glatte Staaifjeder ikke alene let gled i Haanden, men ogsaa ofte fremkaldte en utaaelig Smerte, blev vore Apparater omhyggeligt beviklede. Paa Fjederens udvendige Sider fastklæbedes en dobbelt Strimmel tykt Flonel, og derpaa vikledes et stærkt Lærredsbændel stramt om hele Fjederen: Bændelets Ender syedes simpelthen sammen. Denne Bevikling har holdt sig fortrinlig; den er tilstrækkelig blod til at beskytte Haanden mod ubehagelige Tryk, den forhindrer, at Apparatet glider, og sidder efter flere Aars Brug lige saa fast som den første Dag.

Det var os naturligvis meget magtpaaliggende, at de daglige Maalinger ikke skulde forstyrres ved tilfældige Beskadigelser af Haanden. Saadanue Uheld er selvfølgelig den Haand mest udsat for, der bruges mest; straks fra Begyndelsen blev det derfor aftalt, at Maalingerne skulde udføres med venstre Haand: kun Hr. P., der er kejthaaudet, brugte bestandig den højre Haand. Bornene derimod, af

¹⁾ Hvad der her er paavist for vore Dynamometre, gælder utvivlsomt for alle Apparater af den Slags, der ikke kan afpasses efter Haanden: deres Angivelser kan ikke sammenlignes. Det er derfor meningsløst at drage Sammenligninger mellem Trykværdier, der er fundne med forskellige Apparater af ubekendt Konstruktion, saaledes som HOESCH-ERNST har gjort (Das Sehkind in seiner körperlichen und geistigen Entwicklung, Leipz. 1906). Af hans Tab. XVII fremgaar det, at Born i Zürich i en Alder af 12-13 Aar er i Besiddelse af en Trykkraft paa 20,5 Kg., medens Born af samme Alder i New-York kun formaar at trykke 16,3 Kg. I det følgende vil det vise sig, at Born hos os, selv af Københavns fattigste Folkelag, i nævnte Alder kan opvise en Trykkraft paa 36-37 Kg. Det er vel næppe troligt, at disse Tal angiver det virkelige Forhold mellem de paagældende Born: Tallene er snarere kun et Udtryk for de anvendte Maaleapparaters Forskellighed.

hvilke man ikke kunde forlange en saa uvant Arbejdsmaade, trykkede med den Haand, som det faldt naturligt at benytte.

Med Hensyn til Forsøgsanordningen blev det straks fra Begyndelsen bestemt, at Forsøgspersonerne skulde udføre samtlige Maalinger om Morgenen, lige efter at de var staaede op, og før Frokost, fordi det forud maatte anses for utvivlsomt, at Dagens Beskæftigelse vilde udøve en væsentlig Indflydelse paa Resultaterne. Rigtigheden af denne Antagelse er iøvrigt bekræftet ved STOREY's Maalinger¹⁾, ved hvilke der paavistes lovmæssige periodiske Svingninger i Muskelkraften i Løbet af Dagen. Vi ved ikke, om STOREY har undersøgt disse Svingningers Afhængighed af Beskæftigelsen, Maaltiderne o. s. v., da vedkommende Afhandling desværre ikke er os tilgængelig og os kun bekendt gennem et kort Referat; men den Kendsgerning, at der forekommer saadanne Variationer, maatte der tages Hensyn til, hvad vi bedst mente at gøre ved Valget af den nævnte Tid. Andre Forsigtighedsregler blev ikke foreskrevne; det forudsattes naturligvis som selvfølgelig, at Forsøgspersonerne udviste den størst mulige Afholdenhed med Hensyn til Alkohol. Nogen bestemt Levevis eller noget Ernæringsreglement o. l. kunde der naturligvis ikke være Tale om ved disse i Aarevis fortsatte Forsøg; det vilde ligefrem være umuligt at overholde noget saadant. Desuden vilde det efter vor Mening heller ikke være hensigtsmæssigt. Dersom de meteorologiske Forholds Indflydelse paa vort Arbejde kun kunde paavises under saadanne specielle Omstændigheder, der aldrig forekommer i det daglige Liv, vilde den altsaa være uden praktisk Betydning, og Paavisningen af den ikke have nogen Interesse. Naar den derimod kunde vises at være til Stede til Trods for alle det daglige Livs Uregelmæssigheder, saa vilde Sagen være værd at lægge Mærke til. Det vil fremgaa af det følgende, at dette virkelig er Tilfældet.

Ved de individuelle Bestemmelser af Muskelkraften blev der hver Gang udført fem Enkeltmaalinger. Noget bestemt Tempo blev ikke foreskrevet; kun maatte Mellemrummet ikke være under 30 Sek., for at Musklerne kunde blive helt udhvilede. Samme Fremgangsmaade anvendtes iøvrigt ogsaa ved de Maalinger, der anstilledes til Undersøgelse af den Indflydelse, som Beskæftigelse og Øvelse udviser, og som først skal omtales.

5. Indflydelse af Beskæftigelse og Øvelse paa Muskelarbejdet.

Beskæftigelsen. Til forskellige Tider, naar en fuldstændig regelmæssig Levevis var mulig, blev Lejligheden benyttet til at undersøge Indflydelsen af Beskæftigelsen. I fire paa hinanden følgende Dage i Paaskeferien 1905 anstillede L. følgende Forsøg. Efter de sædvanlige Maalinger om Morgenen Kl. 9, blev Tiden fordreven med meget let Lektüre. Kl. 1 umiddelbart før en Spadseretur paa 2 Timer blev Trykkraften atter maalt og ligeledes efter Tilbagekomsten mellem Kl. 3 og 4. Aftenen tilbragtes dels med Læsning af let Lektüre om egentlig

¹⁾ Studies in voluntary muscular contraction. California 1904.

Arbejde var der slet ikke Tale — dels med selskabelig Underholdning; Kl. 11 —12, lige før L. gik til Sengs, maalttes Muskelkraften endnu en Gang. Resultatet fremgaar af Tab. 4, hvor Middeltallene af de til de forskellige Tider af Dagen fundne Værdier samt disses Middelfvigelser er angivne. Heraf ses meget tydeligt dels en fremmende Indflydelse efter Spadsereturen, dels en Formindskelse af Muskelkraften

Tab. 4.

Kl.	9	1	3	4	11	12
Kilo	32,5	31,8	35,3		30,9	
M. A.	1,1	0,7	0,6		1,0	

om Aftenen paa Grund af Sovnighed. Imod dette Resultat kan der nu rigtignok gøres den Indvending, at den store Værdi Kl. 3—4 muligvis ikke er en Følge af Spadsereturen, men ganske simpelt kan være afhængig af Dagstiden. Da der mangler Kontrollforsøg, forblev det ganske uafgjort, om ikke Trykkraften ogsaa havde naaet den samme Storrelse uden Bevægelse i det frie.

Fra Sommerferien samme Aar foreligger der en større Forsøgsrække, som samme Forsøgsperson anstillede dels for at belyse dette Punkt nærmere dels for at undersøge Indflydelsen af større, men kortvarende Lufttryksformindskelser paa Muskelkraften. I det hele blev der gjort 10 Forsøg, snart om Formiddagen mellem Kl. 10 og 2, snart om Eftermiddagen mellem Kl. 5 og 9. Hver Gang foretoges en Spadseretur paa 2 Timer, og Muskelkraften maalttes: I hjemme umiddelbart før Bortgangen, II en Time senere, og III hjemme lige efter Tilbagekomsten. Under Halvdelen af Forsøgene spadseredes paa horisontalt Terrain langs Bredden af en Sø, under den anden Halvdel gik L. ad en Sti til en Højde af 400 m., hvorved der i Løbet af $\frac{3}{4}$ Time opnaaedes en Lufttryksformindskelse paa 32 mm. Resultaterne af hver Forsøgsgruppe er angivne i Tab. 5, hvor Tallene i første Række er Middelværdier af 5 ensartede Enkelmaalinger; desuden er Maalingernes Middelfvigelser anførte. Det ses af Tabellen, at Muskelkraften stadig vokser under Bevægelsen i

Tab. 5.

	Paa fladt Terrain			Med Stigning		
	I	II	III	I	II	III
Kilogr.	37,2	37,8	38,0	36,8	37,9	38,1
M. A.	0,8	0,9	0,1	1,3	1,1	1,3

det frie, og da disse Forsøg udførtes paa ganske andre Tider paa Dagen end Forsøgene i Tab. 4, kan det ikke være Dagstiden, men kun Motionen, der er Aarsag til Forandringerne. Heraf følger saa endvidere, at kun saadanne Maalinger, der udføres om Morgenen uden forudgaaende Beskæftigelse, kan sammenlignes, fordi

Dagens forskellige Virksomheder utvivlsomt hver paa sin Maade paavirker Muskelkraften. Forovrigt er det ret uforstaaeligt, hvorledes det er lykkedes STOREY at fremstille en Dagkurve for Muskelkraften: de forskellige Paavirkninger af Arbejde og Lediggang, Bevægelse og Hvile kan vanskelig elimineres, og paa den anden Side kan Forsøgspersonerne heller ikke være fuldstændig uden Beskæftigelse hele Dagen igennem.

De før omtalte Forsøg i Tab. 5 viser endvidere, at en kortvarig Lufttryksformindskelse ikke formaar at udøve nogen paaviselig Indflydelse paa Muskelkraften. De under Opstigningen fundne Tal vokser lige saa regelmæssigt som de, der er fundne paa fladt Terrain. Differenserne mellem de to Grubbers Værdier er i alt Fald for smaa til, at man kan uddrage bestemte Slutninger deraf. Et Ophold paa flere Timer i Højden, hvis Indflydelse ogsaa lejlighedsvis undersøgte, viste lige saa lidt en bestemt Virkning af Lufttryksformindskelsen, idet de fundne Værdier af Muskelkraften var ganske afhængige af, om Forsøgspersonerne havde været i Bevægelse eller holdt sig i Ro. Rigtigheden af den ovenfor (S. 135) opstillede Paa-stand, at en Lufttryksforandring maa have en vis Varighed for overhovedet at kunne indvirke paa Muskelkraften, kan der følgelig ikke være Tvivl om. Det fremgaar forovrigt af flere Forsøgsrækker, der anstilledes med flere Personer, som lejlighedsvis tilbød sig, at de her nævnte Resultater ikke er individuelle Ejendommeligheder hos vedkommende Forsøgsperson, men kan gøre Fordring paa almen Gyldighed. Som Eksempel anfører vi kun de i Tab. 6 angivne Resultater for den 19-aarige norske Student S. Forsøgene udførtes nøjagtig under samme Omstændigheder som i Tab. 5. De paa de tre forskellige Forsøgsdage erholdte Vær-

Tab. 6.

Datum	Med Stigning		
	I	II	III
Juli 28	30,6	32,6	32,6
Aug. 11	40,2	41,6	42,3
15	35,8	37,4	38,6

dier viser usædvanlig stærke Svingninger fra Dag til Dag; Aarsagerne til dette interessante Fænomen vil vi senere beskæftige os med.

Det er vel næppe nødvendigt at fremhæve, at den her paaviste Virkning af Bevægelse i det frie kun viser sig, naar Motionen indskrænker sig til en oplivende Spadseretur: at Muskelkraften derimod aftager efterhaanden under en trættende Vandring, især i varmt Vejr, er saa bekendt, at det ikke behøver nærmere Bevis.

Øvelsen. At Muskelkraften vokser ved Øvelse, er en dagligdags Erfaring, men hvor længe den vokser, og hvor meget der kan vindes ved en bestemt regelmæssig Øvelse, er, saa vidt vi ved, endnu ikke blevet afgjort for bestemte Tilfælde. Bestemmelsen deraf vil vel ogsaa i Regelen være umulig, fordi mange andre Fak-

torer end Øvelsen kan influere paa Muskelkraften, saa at det vanskelig lader sig afgøre, hvilken Del af en paavist Forandring der skal tilskrives Øvelsen. Men drejer det sig kun som ved vore Maalinger om en ensidig Øvelse af en Haand, saa er Problemets Løsning forholdsvis let, idet Værdierne for de to Hænder kan sammenlignes indbyrdes paa forskellige Øvelsesstadier. For at ndforske Sagen nærmere anstillede L. fra d. 21 s. til d. 10 10 1906 følgende Forsøg. Paa dette Tidspunkt var den venstre Haand bleven benyttet ved de daglige Maalinger i fem Fjerdingaar, saa at der vel næppe kunde være Tale om en yderligere Øvelse af den. For nøje at bestemme Forholdet mellem den uøvede højre og den øvede venstre Haand begyndte L. da ogsaa at gøre daglige Maalinger med højre Haand; men disse anstilledes i Begyndelsen med ubestemte Mellemrum, saaledes at der efter nogle Dages Forsøg fulgte nogle Dage, i hvilke Forsøgene indstilledes. Hensigten hermed var foreløbig at øve den højre Haand saa lidt som muligt. Efter at Forholdet mellem Trykværdierne for de to Hænder paa denne Maade var blevet bestemt, blev de daglige Maalinger ogsaa til Stadighed udførte med højre Haand, for at Virkningen af den regelmæssige Øvelse kunde bestemmes. De fra Dag til Dag fundne Værdier er angivne i Tab. 7; Trykværdierne for den venstre Haand er anførte under *s*, for den højre under *d*. Desuden forekommer i Tabellen Forholdet d_s og de efter Ligning 4 udjævnede Værdier (d'_s) af dette Forhold. Tabellen er anskueliggjort i Fig. 4, hvor saavel Værdierne *s* og *d* som Forholdet (d_s) er grafisk fremstillet.

Betragter vi nu først Tab. 7, er det let at se, at den virkelige Virkning af Øvelsen slet ikke lod sig bestemme uden den samtidige Bestemmelse af Trykværdierne for de to Hænder. I Begyndelsen (21—22 Aug.) er den højre Haands Trykkraft 41 Kg., ved Slutningen af Forsøgene (1—10 Okt.) omtrent 53,5 Kg. Vilde man betragte denne Forandring som Virkning af Øvelse, saa kom man altsaa til det Resultat, at Muskelkraften i seks Uger var stegen til den relative Værdi $53,5/41 = 1,30$ eller tiltagen 30%. Men dette Resultat vilde utvivlsomt være urigtigt; thi samtidig er den venstre Haands Trykkraft vokset fra 39,3 til 45 Kg., hvad der dog ikke kan hidrøre fra Øvelsen, fordi Trykkraften for denne Haand kun svingede lidt omkring 41 Kg. i de to forudgaaende Maaneder (sml. Tab. 8). Efter al Sandsynlighed maa der altsaa her have medvirket en foreløbig ubekendt Aarsag, og dersom vi antager, at den vilde have forårsaget Tilvækster, der er proportionale med Trykværdierne for de to Hænder, dersom Øvelsen ikke daglig havde medvirket, saa kan dennes Virkning beregnes. For de første syv Dage, i hvilke der arbejdedes med højre Haand, finder man i Gennemsnit $d_s = 1,050$, og dette Forhold vilde altsaa forblive konstant, naar der kun havde været saadanne Kræfter i Virksomhed, der udøver den samme Indflydelse paa de to Hænders Trykkraft. Men for de syv sidste Forsøgsdage finder man i Gennemsnit $d_s = 1,186$, og den ensidig virkende Øvelse har altsaa bevirket, at den højre Haands relative Trykkraft er stegen til Værdien $1,186/1,05 = 1,13$ eller forøget 13%. Dette Resultat er utvivlsomt rigtigere end det ovenfor fundne paa 30%, fordi det ikke er sandsynligt, at

Tab. 7.

Datum	<i>s</i>	<i>d</i>	<i>d</i> _{<i>s</i>}	(<i>d</i> _{<i>s</i>})	Datum	<i>s</i>	<i>d</i>	<i>d</i> _{<i>s</i>}	(<i>d</i> _{<i>s</i>})
Aug. 21	39,2	41,0	1,06		Sept. 18	16,0	51,2	1,099	1,111
22	39,1	41,2	1,06	1,019	19	16,6	51,8	1,12	1,123
23	41,1	43,8	1,08	1,03	20	16,8	53,2	1,17	1,12
24	39,6				21	15,2	51,2	1,13	1,130
25	40,2				22	11,6	49,8	1,16	1,122
26	41,2				23	45,2	50,8	1,121	1,121
27	41,8	43,8	1,08	1,09	24	15,2	51,2	1,133	1,137
28	41,8				25	15,2	52,4	1,159	1,150
29	42,0	43,8	1,08	1,11	26	16,8	53,8	1,150	1,152
30	42,0	43,8	1,08	1,09	27	15,1	52,2	1,150	1,144
31	43,0	45,8	1,08	1,07	28	45,0	51,6	1,16	1,150
Sept. 1	42,6				29	15,6	52,8	1,158	1,151
2	41,8				30	14,0	52,6	1,151	1,159
3	40,8				Okt. 1	15,2	52,8	1,168	1,161
4	42,0				2	45,6	53,2	1,167	1,171
5	42,0	46,0	1,08	1,08	3	15,1	53,6	1,180	1,181
6	41,2	47,2	1,08	1,08	4	14,0	53,2	1,190	1,193
7	44,0				5	45,6	53,6	1,175	1,181
8	42,8				6	11,1	52,2	1,175	1,180
9	47,2	51,6	1,08	1,08	7	15,2	51,0	1,195	1,184
10	46,1				8	14,8	52,1	1,169	1,178
11	46,8	51,2	1,08	1,05	9	16,0	51,2	1,178	1,181
12	47,1	54,0	1,139	1,127	10	44,2	53,0	1,199	
13	47,0	53,1	1,136	1,135	Dec. 22	43,0	48,2	1,121	
14	46,2				23	42,8	48,6	1,110	1,131
15	46,8				24	41,8	47,0	1,121	1,129
16	46,6	52,6	1,129	1,130	25	41,6	47,0	1,129	1,138
17	47,6	53,6	1,126	1,120	26	41,8	48,8	1,168	

den højre Haand, der benyttes mest, ved 5 daglige Tryk skulde kunne opnaa en Tilvækst, der er en Tredjedel af Muskelkraftens oprindelige Værdi.

Det fremgaar endvidere af Tab. 7, at disse Forsøg genoptoges for nogle Dage i Slutningen af December. I Gennemsnit linder man her $d_s = 1,13$; af Mangel paa Øvelse er altsaa den højre Haands Trykkraft vel gaaet betydeligt tilbage, men dog paa ingen Maade reduceret til dens oprindelige Værdi $d_s = 1,05$. Herved bekræftes altsaa den Sætning, at den en Gang opnaaede Øvelse aldrig helt mistes.

De her fundne Resultater maa naturligvis ikke betragtes som almenlydige, da de kun hidrøre fra een Forsøgsperson, men de giver i alt Fald en bestemt Førestilling om, hvad der kan vindes ved en saadan ringe daglig Øvelse. Forøvrigt kan vi let paavise, at Resultaterne ogsaa passer nogentunde for andre Forsøgspersoner. Af de tre Kolonner *P*, *K* og *I* i Tab. 8 ses det, at de henholdsvis d. 29. Jan. og 30. Marts paabegyndte Forsøgsrækker viser stærkt voksende Værdier i en Maaned; derefter bliver Værdierne enten næsten konstante eller vokser meget langsommere. Hvis vi nu turde antage -- hvad der efter det ovenfor anførte ikke er ganske tilladeligt

at denne stærke Stigning i den første Tid udelukkende hidrorte fra Øvelsen, saa vilde man altsaa for P faa $49,1 : 42,1 = 1,158$, for K $29,2 : 26,2 = 1,115$ og for I $42,0 : 37,2 = 1,129$ eller henholdsvis 16, 11,5 og 13 % som Virkning af Øvelsen. Disse Tal svinger meget smukt omkring de ovenfor fundne 13 %, men da andre Faktorer, som ogsaa bidrager til Muskelkraftens Vækst, ikke her er udelukkede, saa kan det vel fastslaaes som almindeligt Resultat, at Øvelsen ved vore daglige Maalinger af Muskelkraften ophører efter en Maanedes Forløb, og at den ikke overstiger 13 %.

Betragter vi tilsidst Fig. 4, hvor Værdierne fra Tab. 7 er fremstillede grafisk, saa kan man heraf uddrage to vigtige Resultater. For det første ser man, at Værdierne for de to Hænder d og s svinger ens fra Dag til Dag; det forekommer kun

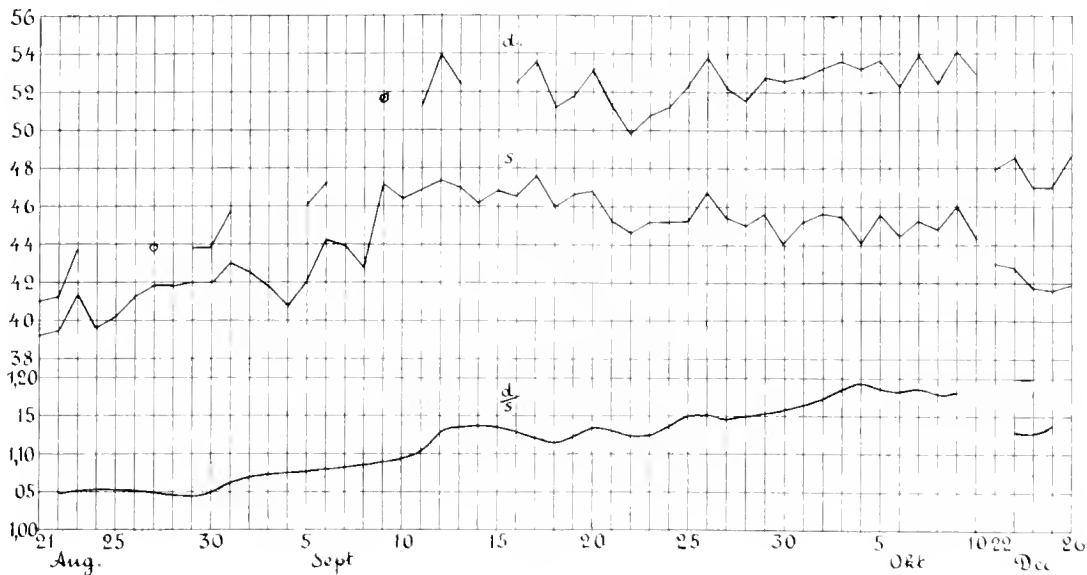


Fig. 4.

undtagelsesvis, at den ene Haands Trykkraft tiltager lidt, medens den andens aftager. Det fremgaar heraf, at Tilfældigheder vel ikke er udelukkede, men at de daglige Svingninger ingenlunde udelukkende er Tilfældigheder, men maa have fælles Aarsager. Disse Aarsager er det netop vor Opgave at udforske i det følgende. For det andet ses det, at Øvelsen af den højre Haand, maalt ved Forholdet (d/s), vokser temmelig stærkt i Begyndelsen, skont Maalingerne kun udførtes af og til; fra det Øjeblik, da denne Haand ogsaa anvendtes daglig, vokser Øvelsen næsten jævnt og bliver saa konstant.

6. Muskelkraftens Afhængighed af Lysstyrken.

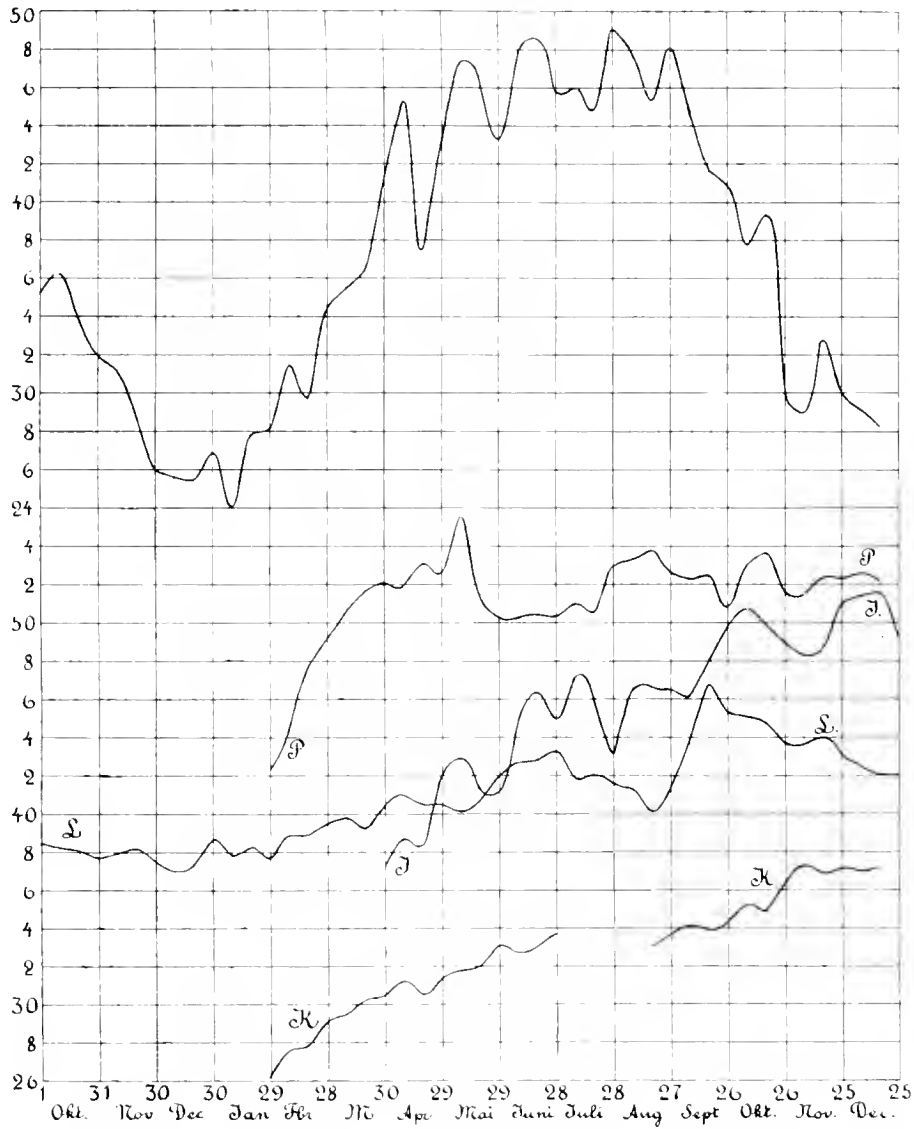
For Kortheds Skyld betegner vi her ved Lysstyrke den hele fra de kemiske Straaler hidrørende Belysning for en Dag, hvilken Størrelse som allerede ovenfor

omtalt sandsynligvis alene har Betydning for vore Undersøgelser. Lysstyrken viser paa vor geografiske Bredde en meget betydelig aarlig Periode, idet den korteste Dags Længde kun er 6^h 55', den længste Dags derimod 17^h 26'. Desuden forekommer her til hver Aarstid uregelmæssige Svingninger, der hidrører fra Skydannelser og andre atmosfæriske Forhold, og som kan have en betydelig Størrelse og Varighed. Forholdene er altsaa saa gunstige som muligt til Paavisning af en eventuel Sammenhæng mellem Lysstyrke og Arbejdsevne. Men da det nu er utvivlsomt, at Svingningerne af Muskelkraften ikke udelukkende er afhængige af Variationer i Lysstyrke, kan man ikke vente, at Forandringer i Lysstyrke og Muskelkraft stemmer overens fra Dag til Dag. Fremstiller man grafisk de daglig maalte Størrelser som Funktion af Tiden, faar man da ogsaa to Kurver, mellem hvilke det er vanskeligt at paavise Overensstemmelse. Virkningen paa Muskelkraften af de talrige fremmede Faktorer maa altsaa elimineres paa den Maade, at kun Middelværdier af Maalingerne for bestemte Perioder tages i Betragtning. Hvor store disse Perioder skal tages, kan naturligvis ikke angives forud, men maa undersøges derved, at forskellige mere eller mindre stærke Udjævninger prøves. Vi har saaledes fundet, at det er hensigtsmæssigt for vort Formaal at vælge en Periode paa 10 Dage. Resultatet af vore paa den omtalte Maade bearbejdede daglige Maalinger af Lysstyrke og Muskelkraft er gengivet i Tab. 8.

Tab. 8.

Datum	Fot.	L.	P.	K.	I.	Datum	Fot.	L.	P.	K.	I.
1905. Okt. 1	35,2	38,5				Maj 19	46,7	40,6	51,5	32,0	41,3
11	36,2	38,2				29	43,3	42,0	50,2	33,1	41,1
21	33,7	38,1				Juni 8	47,8	42,7	50,3	32,7	41,8
31	31,9	37,7				18	48,6	42,8	50,1	33,0	46,4
Nov 10	31,2	37,9				28	45,8	43,3	50,3	33,7	45,0
20	28,9	38,2				Juli 8	46,0	41,9	51,0		47,2
30	25,9	37,3				18	41,9	42,0	50,5		45,8
Dec. 10	25,6	37,0				28	49,1	41,6	53,0		43,2
20	25,1	37,3				Aug 7	47,9	41,3	53,3		46,6
30	26,9	38,7				17	45,1	40,1	53,8	33,0	46,6
1906. Jan 9	24,0	37,9				27	48,1	41,3	52,7	33,7	46,5
19	27,8	38,3				Sept 6	44,8	43,7	52,3	34,1	46,1
29	28,1	37,7	12,1	26,2		16	41,6	46,8	52,5	33,9	47,9
Febr. 8	31,5	38,9	14,2	27,6		26	41,0	45,3	50,9	34,3	49,9
18	29,7	38,9	47,8	27,8		Okt. 6	37,8	45,1	53,0	35,2	50,8
28	31,6	39,5	49,1	29,2		16	39,3	41,8	53,7	34,9	49,9
Marts 10	35,5	39,8	50,7	29,5		26	30,5	43,7	51,6	36,4	49,0
20	36,1	39,2	51,7	30,9		Nov 5	29,0	43,7	51,5	37,3	48,3
30	41,1	40,5	52,1	30,5	37,2	15	32,8	41,1	52,1	36,9	48,7
April 9	45,3	41,0	51,9	31,3	38,7	25	30,0	43,0	52,3	37,2	51,1
19	37,5	40,5	53,1	30,5	38,1	Dec. 5	29,1	42,5	52,6	37,0	51,5
29	43,1	40,5	52,6	31,4	42,0	15	28,3	42,0	52,1	37,2	51,7
Maj 9	47,1	40,1	55,6	31,8	42,9	25		42,0			49,2

Midten af hver Periode paa 10 Dage er angiven i første Kolonne under „Datum“; den første Periode gaar fra 26. Sept. til 5. Okt. incl. o. s. v. Under „Fot.“ findes Middelværdierne af de aflæste Fotometerværdier, ligeledes beregnede for 10



Dage; disse Tal er proportionale med Logaritmen til Lysstyrken (sml. S. 133). De øvrige fire Kolonner indeholder Trykkraften, maalt i Kilogram; *L*, *P* og *J* er de ovenfor omtalte tre Forsøgspersoner, *K* den ligeledes førnævnte Klasse paa ti Elever i en Alder af 12–13 Aar. I Fig. 5 er Værdierne fra Tab. 8 optegnede, idet Tiden

er afsat som Abscisse. Den overste Kurve fremstiller Lysstyrken, de fire nederste de paagældende Forsøgspersoners Muskelkraft. Foruden den store aarlige Periode viser Lysstyrken talrige mindre Svingninger; forelobig betragter vi udelukkende den aarlige Periode. Denne træder meget tydelig frem i Trykkurven for de ældre Forsøgspersoner, *L* og *P*. Kurven *L* synker i Efteraaret indtil midt i December og stiger saa igen, først langsomt, senere hurtigere indtil Slutningen af Juni. I Juli og August aftager Muskelkraften igen før derefter at vokse hurtigt i September; om Efteraaret tager den igen lidt efter lidt af. Det samme Billede viser Kurven *P*. Den hurtige Stigning i Februar hidrører vel som ovenfor omtalt hovedsagelig fra Øvelsen, men senere stiger Kurven langsomt indtil Midten af Maj, da *P* fik et Anfald af tyfoid Feber, der udmattede ham i den Grad, at hans Muskelkraft overhovedet ikke mere naede sin tidligere Værdi. Sænkningen indtræder derfor tidligere end det formodentlig ellers vilde have været Tilfældet. Stigningen begynder af Aarsager, som senere skal omtales, noget tidligere og er ikke saa brat som Stigningen i Kurve *L*. Muskelkraftens Aftagen om Efteraaret er vel mindre udpræget, men dog tydelig. Hos de yngre Individuer, der endnu vokser, forekommer ingen Formindskelse af Muskelkraften: hvor Kurverne *L* og *P* i længere Tid viser Sænkninger, viser Kurverne *I* og *K* kun Stilstand. Kurven *I* svinger fra Midten af Juni til Begyndelsen af September flere Gange op og ned, men stiger ikke; først i September hæver Kurven sig til et nyt Niveau, hvor den saa atter svinger op og ned. Kurven *K* begynder efter Sommerferien i den samme Højde, som naedes for Ferien, og fra Begyndelsen af November til Slutningen af December er den en næsten lige med Abscisseaksen parallel Linie.

Saa forskellige end Kurverne ved første Ojekast synes at være, viser de dog altsaa i Virkeligheden de samme Forandringer (sm. Fig. 14, hvor kun de maanedlige Middelværdier er afsatte), som vi kan sammenfatte saaledes: Om Foraaret stiger Muskelkraften gradvis; om Sommeren indtræder der en Stilstand hos de yngre Individuer, hos de ældre en Formindskelse. I September og Oktober vokser den saa igen, for det meste pludseligt og stærkt; derefter holder den sig enten konstant (hos de yngre Individuer) eller aftager noget (hos de ældre Individuer). Hvorfor disse Forandringer ikke indtræder paa samme Tid for de forskellige Individuer, skal senere undersoges; her rejser det Spørgsmaal sig: Er disse i Hovedsagen overensstemmende Forandringer i Muskelkraften overhovedet afhængige af Lysstyrken?

Saa meget er umiddelbart indlysende, at Muskelkraftens Forandringer ikke alene kan skyldes Lysstyrken, da de to Fænomeners Variationer ikke stemmer helt overens. Dersom Lysstyrken var den eneste Aarsag til en aarlig periodisk Variation, saa vilde Muskelkraftens Stigning sandsynligvis ikke alene vare hele Sommeren, men endog lidt længere. idet de kemiske Forandringer, som Lyset har fremkaldt, ikke straks kan forsvinde, naar Lysstyrken begynder at aftage. Men nu ser vi, at Muskelkraften slet ikke vokser om Sommeren, men at derimod en ny Vækstperiode begynder i September og Oktober, længe efter, at Lysstyrken er begyndt at aftage. Denne Ejendommelighed kunde let forklares under den Forud-

sætning, at der gaves en anden Faktor, der indvirker skadeligt paa Muskelkraften, og som er særlig virksom om Sommeren, men forsvinder om Efteraaret. Men et saadant Fænomen kender vi. Varmen naar sit Maximum i Maanederne Juni til August, aftager igen om Efteraaret og er efter dagligdags Erfaring ikke særlig gunstig hverken for den legemlige eller sjælelige Arbejdsevne. Det skal derfor være vor næste Opgave at undersøge, om Varmen virkelig udover en saadan Indflydelse, og specielt, om Muskelkraftens Stigning om Efteraaret stedse indtræder samtidig med en Aftagen af Temperaturen.

For vi imidlertid gaar over hertil, maa det endnu undersøges, om de mindre, uregelmæssige Svingninger i Lysstyrken formaar at udove en paaviselig Indflydelse paa Muskelkraften. Fig. 5 viser, at dette gennemgaaende ikke er Tilfældet. Der findes vel nu og da Overensstemmelser mellem Variationerne i Trykkurverne og Lysstyrken, men hyppigere gaar Svingningerne i modsat Retning. Kun Kurven *I* danner en Undtagelse fra Begyndelsen af April til Midten af Juli, i hvilken Tid denne Kurves Stigninger og Sænkninger er i fuldstændig Overensstemmelse med Lysstyrkens. Kurven *I* hidrorer imidlertid fra en kvindelig Forsøgsperson, til hvis aandelige Arbejdskraft der paa Grund af forestaaende Eksamen stilledes de største Fordringer. Muskelkraftens Afhængighed af Lysstyrkens uregelmæssige Variationer synes altsaa at være betinget af en vis Udmattelse, en Antagelse, der bliver endnu mere sandsynlig ved den Omstændighed, at de partielle Minima i den omtalte Periode hyppig ligger i Nærheden af Menses.

7. Muskelkraftens Afhængighed af Temperaturen.

Allerede paa Grundlag af sine første i Aaret 1904—5 een Gang om Ugen anstillede Maalinger kunde Pedersen paavise, at den paa ingen Maade trykkende Sommervarme i København udover en hæmmende Virkning paa Muskelkraften. For ikke at bebyrde Redegørelsen heraf med store, lidet overskuelige Talrækker giver vi her kun en grafisk Fremstilling af disse Maalinger. I Fig. 6 er de tre overste Kurver Trykkurverne for de undersøgte Skoleklasser: hver Klasse er betegnet med de paagældende Elevers Alder (10—11, 11—12 og 13—14 Aar). Punkterne, der angiver de maalte Værdier, er betegnede ved smaa Cirkler. Den nederste Kurve fremstiller Maximumtemperaturen, idet de daglige Værdier, maalte paa Landbohøjskolen i København, er forenede til Middeltal for Perioder paa syv Dage, og disse Middeltal er beregnede saaledes, at den sidste Dag i hver Periode er den Dag, paa hvilken Maalingen af den yngste af de tre Klasser fandt Sted; i Fig. 6 er de afsatte paa disse Dage.

Det ses let af Fig. 6, at en høj Temperatur formindsker Muskelkraften. I Begyndelsen, i Juni Maaned, stiger alle Klassers Muskelkraft med aftagende Temperatur. Denne første Stigning kan vel delvis hidrore fra Øvelse, men at der ikke kan tilskrives en saadan sporadisk Øvelse, foraarsaget ved fire ugentlige Tryk, nogen stor Virkning, fremgaar tydeligt af Fig. 4. I hvert Fald kan Øvelsen ikke

være Skyld i, at Trykkurven igen synker med stigende Temperatur i Slutningen af Juni. Efter Sommerferien synker Trykkurven med stigende Temperatur og vedbliver at synke endnu nogen Tid efter, at Temperaturen har naaet sit Maximum. Da indtræder der samtidig med en stærk Aftagen af Temperaturen, fra 21. Sept. til 16. Okt., en pludselig og brat Stigning i alle tre Trykkurver. En Sammenligning mellem Fig. 6 og Fig. 5 viser, at denne Vækst af Muskelkraften hos Eleverne

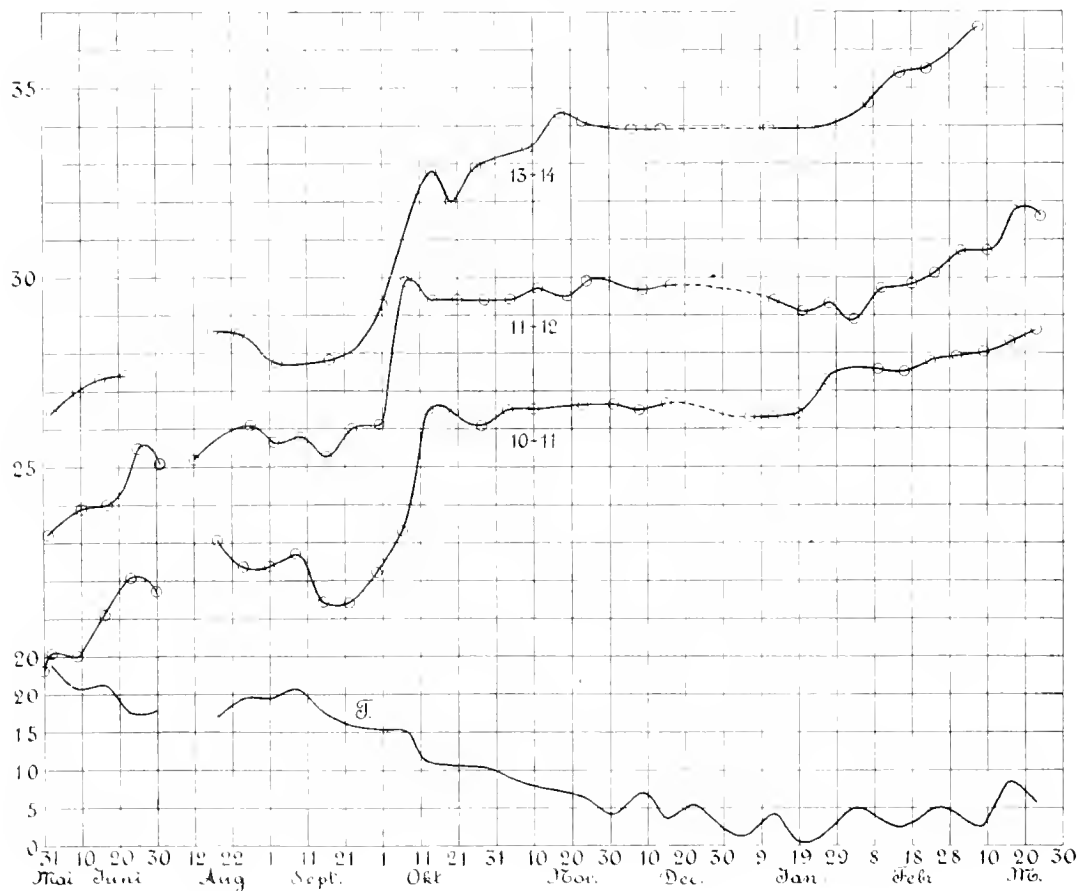


Fig. 6.

indtræffer næsten paa samme Tid i de to Aar. Fra Midten af Oktober bliver Muskelkraften for de to yngste Klassers Vedkommende omtrent konstant til Trods for den aftagende Temperatur; kun den ældste Klasses Muskelkraft vokser endnu indtil Midten af November. Dette stemmer ogsaa godt med Fig. 5, hvor Muskelkraften for den omtrent jævnaldrende Klasse vokser til midt i November. Hele Vinteren igennem svinger Temperaturen mellem 0 og 5°, men alligevel indtræder der henimod Slutningen af Januar en gradvis, men ingenlunde ubetydelig Stigning af Muskelkraften.

Sidstnævnte Kendsgerning er meget interessant; det fremgaar nemlig heraf, at Temperaturen ligesaa lidt som Lyssstyrken alene kan være Aarsag til Muskelkraftens aarlige periodiske Variationer. Men for vi søger at godtgøre Nødvendigheden af begge Faktorer, skal Muskelkraftens Forhold til Temperaturen nærmere paa-vises. Begynder vi med Skoleforsøgene, saa kan vi sammendrage de til vor Raadighed staaende Maalinger for fem Klasser til en Aarskurve for Muskelkraften, hvorved de fleste Tilfældigheder vel maa anses for udjævnede. Da Forsøgene paabegyndtes til forskellige Tider, desuden ikke havde samme Varighed eller Vægt, idet nogle anstilledes ugentlig andre daglig, og da de tilmed hidrorer fra forskellige Alderstrin, kan vi hverken beregne maanedlige Middel- eller Medianværdier. Muskelkraftens Vækst i Løbet af et Aar kan alligevel bestemmes, naar vi simpelthen betragter de maalte Værdier som Forholdstal. Da der i samtlige fem Forsøgsrækker anstilledes Maalinger i Januar, kan vi sætte Middelværdien for Januar for hver Forsøgsrække lig 100 og ved Hjælp af Maalingsresultaterne beregne de proportionale Værdier for de foregaaende og efterfølgende Maaneder. Fremgangsmaaden ses let af Tab. 9. I Kolonnerne *K* er de af Maalingerne beregnede maanedlige Middeltryk-værdier angivne i Kilogram for hver Klasse. I Kolonnerne „pCl.“ er overalt sat 100 for Januar, og af Værdierne *K* findes da de proportionale Værdier for de øvrige Maaneder. Da Procenttallene for de forskellige Forsøgsrækker stemmer ret godt overens for hver Maaned, kan vi uden Betænkelighed beregne Middelværdier heraf; disse

Tab. 9.

Maaned	1904-5		1904-5		1904-5		1904		1906		<i>M</i> pCl	<i>T</i>	<i>L</i>
	10-11 Aar		11-12 Aar		13-14 Aar		12-13 Aar		12-13 Aar				
	<i>K</i>	pCl	<i>K</i>	pCl	<i>K</i>	pCl	<i>K</i>	pCl	<i>K</i>	pCl			
5 Maj	19,6	73,7	73,7	10,2	15,8
6 Juni	21,0	78,9	24,2	82,4	27,0	79,6	80,3	14,5	17,1
7 Juli	16,1	16,7
8 Aug.	22,8	85,7	25,7	88,0	28,6	84,3	86,0	15,7	17,1
9 Sept.	22,0	82,7	25,8	88,3	27,9	82,2	84,1	12,8	12,5
10 Okt.	25,6	91,2	29,5	100,9	31,8	93,8	95,3	8,0	31,3
11 Nov.	26,5	99,6	29,6	101,3	33,9	100	100,3	3,7	28,7
12 Dec.	26,6	100	29,8	102,1	33,9	100	100,7	0,8	26,0
1 Jan.	26,6	100	29,2	100	33,9	100	22,7	100	25,9	100	100	0,1	26,6
2 Febr.	27,6	103,8	29,6	101,1	35,2	103,8	23,0	101,3	27,9	107,7	103,6	0,0	31,9
3 Marts	28,2	106,0	31,2	106,8	36,6	108,0	25,6	112,7	29,8	115,0	109,7	1,2	37,8
4 April	25,1	111,9	31,0	119,6	115,8	5,7	41,7
5 Maj	32,1	121,0	121,0	10,2	45,8
6 Juni	33,1	127,7	127,7	14,5	47,1
7 Juli	16,1	16,7
8 Aug.	33,5	129,3	129,3	15,7	47,1
9 Sept.	31,1	131,6	131,6	12,8	12,5
10 Okt.	35,5	137,0	137,0	8,0	35,9
11 Nov.	37,2	143,5	143,5	3,7	39,6
12 Dec.	37,1	143,2	143,2	0,8	28,7

gennemsnitlige maanedlige Procenttal er anførte i Kolonnerne „M pCt.“. Ved et heldigt Tilfælde har alle fem Forsøgsrækker Værdier for de tre Vintermaaneder, Januar til Marts, saa at denne kritiske Periode bliver særlig nøje bestemt. Til Belysning af Muskelkraftens Forhold til Temperatur og Lysstyrke er endelig i Kolonne *T* Danmarks maanedlige Middelterperatur og i Kolonne *L* de maanedlige Middelværdier af vore Maalinger af Lysstyrken angivne¹⁾.

De tre sidstnævnte Værdier er fremstillede grafisk i Fig. 7; Abscisserne er Maanederne, *M* angiver Muskelkraften, *T* og *L* henholdsvis Temperatur og Lys-

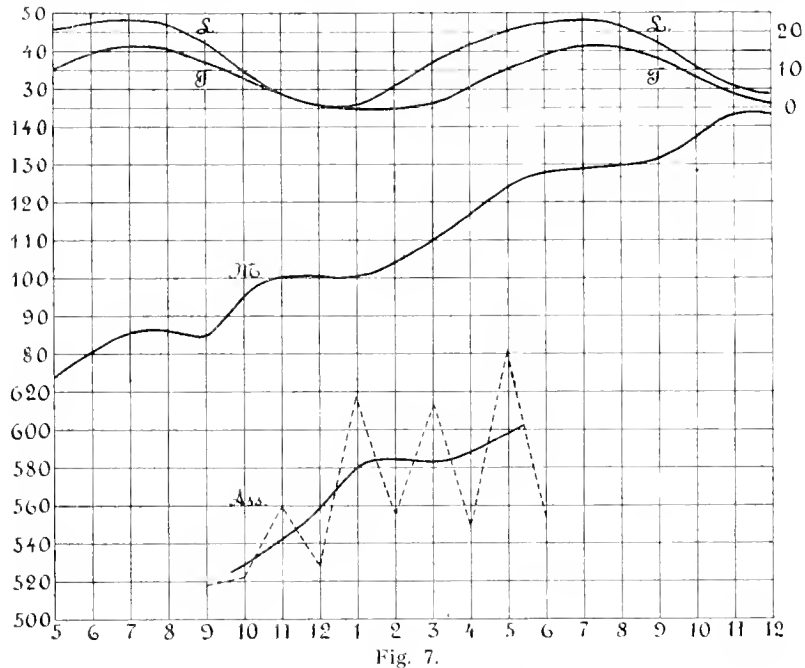


Fig. 7.

¹⁾ Da vore Maalinger af Lysstyrken, som ovenfor (S. 133) anført, er udført dels i København dels i Bessheim og desuden paa Steder, hvor Fotometret ikke var udsat for det fulde Sollys, kan de ikke gøre Fordring paa almen Gyldighed. Vi har derfor sammenlignet dem med de Maalinger, der foretoges i Universitetets botaniske Have i København i Aaret 1903—1. I Tab. 10 er Værdierne for de to Rækker

Tab. 10.

	Jan.	Febr.	Marts	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.
L & P	26,6	31,9	37,8	41,7	45,8	47,1	46,7	47,1	42,5	35,9	30,6	28,7
B. H.	30	36	43	46	51	53	52	51	46	41	37	28
B. H. red.	26,8	22,2	38,5	41,1	45,6	47,1	46,5	45,6	41,1	36,7	33,1	25,0
Dif.	- 0,2	- 0,3	- 0,7	+ 0,6	+ 0,2	0	+ 0,2	+ 1,5	+ 1,1	- 0,8	- 2,5	+ 3,7

sammenstillede; Rækken L & P indeholder vore Maalinger, Rækken B. H. Maalingerne fra Botanisk Have. Samtlige Tal er maanedlige Middelværdier af de daglige Maalinger. Værdierne for Botanisk Have er

styrke. Den nederste Kurve, Ass har ingen Forbindelse med denne Undersøgelse, men kommer senere i Betragtning. Man ser tydeligt af Figuren, at Muskelkraften allerede i Januar begynder at stige med Lysstyrken og har naaet en betydelig Tilvækst i Februar og Marts, medens Temperaturen næsten er konstant og meget lavere end den, ved hvilken Muskelkraftens Vækst ophorte i November. Der kan følgelig ikke være Tvivl om, at Varmegraden ikke her er den virkende Kraft. Men i Sommermaanederne forholder det sig efter al Sandsynlighed ganske omvendt. Muskelkraften vokser nemlig, som det ses af Figuren, endnu i Maj, hvor Lysstyrken har naaet sit Maximum, men i Juni og især i Juli og August, hvor Varmen har sit Maximum, ophører Muskelkraftens Vækst fuldstændig for atter at begynde i September, saa snart Varmen aftager. Sommervarmen ndover altsaa ifølge dette en direkte, hæmmende Indflydelse paa Muskelkraften, medens Lyset straks efter Vintersolhverv viser sin gunstige Indflydelse.

Ganske det samme Resultat fremgaar af vore individuelle Maalinger. Den fra Forsøgspersonen *L* hidrørende Forsøgsrække strækker sig over Vinteren 1905-6, og da disse Maalinger paabegyndtes i Maj 1905, kan der ikke være Tale om nogen Virkning af Øvelse om Vinteren. I Tab. 11 er Middelværdierne for de seks Maaneder anførte i Rækken Kg. *T* er de maanedlige Middelværdier af Temperaturen i det frie, aflæst Kl. 9 om Morgenen, og *L* Lysstyrken efter vore Maalinger (sml. Tab. 9). Tab. 11 viser nøjagtig det samme som Tab. 9, nemlig at Muskelkraften

Tab. 11.

Maaned	Okt.	Nov.	Dec.	Jan.	Febr.	Marts
Kg.	38,0	38,0	37,5	37,8	39,0	39,7
<i>T</i>	6,3	4,5	2,2	1,5	0,9	1,9
<i>L</i>	31,3	28,7	26,0	26,6	31,9	37,8

begynder at stige i Januar samtidig med Lysstyrken og er betydelig større i Februar og Marts end i Oktober, medens Temperaturen næsten er konstant fra Januar til Marts og meget lavere end i Oktober.

gennemgaaende betydelig større end vore, hvad der er ganske naturligt, fordi Fotometret der var udsat for direkte Bestraaling fra Solopgang til Solnedgang; mærkeligt er det, at de to Rækker staar i konstant Forhold til hinanden. Reducerer vi nemlig Tallene for Botanisk Have saaledes, at den i Juni fundne Maximumsværdi 53 nedsættes til vor Maximumsværdi 47,1 og de øvrige Tal i samme Forhold, saa faar vi Værdierne i Rækken „B. H. red.". Differenserne mellem disse Værdier og vore findes i Rækken „Dif.". Disse Differenser er snart positive, snart negative, saa at vore Tal altsaa ikke er behæftede med større konstante Fejl. Forøvrigt er Differenserne meget mindre, end man maatte vente; Maalingerne er jo udførte i forskellige Aar, og Himlens Klarhed, af hvilken den maalte Lysstyrke for største Delen er afhængig, kan som bekendt være yderst variabel.

Af disse overensstemmende Tal kan den interessante, men forøvrigt i Forvejen bekendte Kendsgerning ses, at Lysstyrken næsten har naaet sit Maximum i Maj, medens Temperaturen (sml. Tab. 9) først langt senere naar sit. Heraf skal i det følgende drages en for vore Undersøgelser væsentlig Følge- slutning

Muskelkraftens Forhold til Sommertemperaturen kan godtgøres paa lignende Maade, men vi vil her følge en anden Fremgangsmaade. Som allerede ovenfor bemærket har vi siden Begyndelsen af Juni 1906 bestemt Minimumstemperaturen i vore Soveværelser og saaledes fundet en Temperaturstorrelse, hvis Betydning for det paagældende Individ ikke kan drages i Tvivl. Da nu endvidere disse Temperaturer var meget lavere paa Bessheim i Juli og August, end de vilde have været i København i samme Tid, ofte endog lavere, end de fandtes i København i December, saa er det indlysende, at de heraf beregnede maanedlige Middelverdier slet ikke kan gælde for Sommertemperaturer. Under disse Forhold maa vi slaa ind paa en anden Vej og f. Eks. bestemme Muskelkraften direkte som en Funktion af Temperaturen, saaledes som det til Eksempel er vist i Tab. 2. Vi beregner altsaa uden Hensyn til Tiden Middelverdierne af de Maalinger, der svarer til en bestemt Temperatur. Disse Middelverdier er for Forsøgspersonerne P og L gængsne i Tab. 12 under y ; n er Antallet af Værdier, af hvilke Middelverdierne er beregnede og T Temperaturen. Skont vi ogsaa har det fornødne Materiale for Forsøgspersonen I til en saadan Bestemmelse, er denne dog ikke medtagen i Tab. 12, fordi her er et forstyrrende Moment, Væksten, gør sig gældende. Det ses nemlig af Fig. 5, at denne Forsøgspersons Muskelkraft stadig vokser, efter at Temperaturen er begyndt at aftage i September. Uden at anstille Beregninger indser man derfor umiddelbart, at en Bearbejdelse af Maalingerne fra Juni til December kun kan

Tab. 12.

T	P 1906 ^{17/6} ^{21/12}				L 1906 ^{15/6} ^{29/12}			
	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)
1	52,10	1						
5	50,70	1	51,18	4				
6	52,10	1	51,01	8				
7	50,52	5	51,31	18	41,50	1		
8	52,36	7	51,91	29	41,53	3	41,35	18
9	52,07	10	52,30	15	41,13	8	41,56	28
10	52,31	18	52,17	69	42,06	9	41,88	41
11	51,92	18	51,96	69	41,69	15	42,01	57
12	51,59	15	51,80	62	42,16	18	42,30	71
13	52,12	14	51,91	61	42,15	20	42,84	79
14	51,97	18	52,22	57	43,77	21	43,18	84
15	53,76	7	52,51	49	43,85	22	43,89	87
16	52,06	17	52,10	55	41,10	22	41,07	84
17	52,60	14	52,30	59	41,21	18	41,20	65
18	52,01	14	52,30	44	41,23	7	43,96	40
19	52,30	2	52,01	23	42,93	8	43,18	30
20	51,90	5	51,19	20	42,71	7	42,77	25
21	50,78	8	51,15	22	42,60	3	42,51	14
22	53,30	1	51,41	12	40,80	1	41,87	6
23	52,05	2			41,80	1		

give det Resultat, at Muskelkraften stiger med aftagende Temperatur. Men heraf tør det ikke sluttet, at en lav Temperatur er særlig gunstig for det paagældende Individ, fordi en fremmed Faktor, der ikke kan elimineres, nemlig den unge Forsøgspersons legemlige Vækst, vil forvanske det virkelige Forhold. Disse Maalinger er altsaa ubrugbare for nærværende Formaal.

I Tab. 12 findes foruden Værdierne y og n ogsaa de med Hensyn til Vægten n udjævnede Funktionsværdier (y) og Antallet af Maalinger (n), af hvilke de udjævnede Funktionsværdier fremgaar. I Fig. 8 er baade y og (y) afsatte som Ordinatorer og Temperaturen som Abscisse. Den brudte punkterede Linie forbinder Værdierne y , medens den fuldtoptrukne Kurve er lagt gennem Værdierne (y). Kurven viser tydeligt, at Muskelkraften har et i individuelt Henseende forskelligt Optimum, er størst indenfor en middehøj Temperaturstrækning og synker saavel ved højere som ved lavere Temperaturer. Kurven P viser vel en Tendens til atter at stige ved de højeste og laveste Temperaturer, men det ses af Tab. 12, at de paagældende Punkter i Kurven kun hidrører fra ganske isolerede Værdier, saa at de egentlig kun kan anses for Tilfældigheder.

Maalingerne for Forsøgspersonen I har vi bearbejdet efter en anden Metode, som forøvrigt ogsaa kunde være bragt i Anvendelse for de nævnte Forsøgspersoner P og L ; men naar vi efter Forsøgsmaterialets Beskaffenhed anvender forskellige Metoder, og disse fører til samme Resultater, bliver disse kun derved saa meget desto sikrere. Da de maanedlige Middelværdier, som det ovenfor er fremstillet, er ubrugelige i det foreliggende Tilfælde, har vi af Maalingerne beregnet Middeltal for fem og fem Dage saavel for Muskelkraften som for Temperaturen. Disse Middelværdier viser endnu nogle, forøvrigt ikke store, uregelmæssige Svingninger, hvorfor vi har udjævnet dem efter Lign. 4. De fremkomne Værdier gengiver vi ikke i Tabelform, da den lange Talrække aldeles ikke giver noget Overblik. I Fig. 9 er de fremstillede grafisk, idet Tiden er afsat som Abscisse, Temperaturen og Muskelkraften som Ordinatorer i Midten af hver Periode paa 5 Dage; T er Temperaturen, M Kurven for Muskelkraften. Det ses let af Figuren, at Muskelkraftens Forandringer ikke indtræder umiddelbart paa samme Tid som Variationerne i Temperaturen, men først nogle Dage senere. Endvidere fremgaar det, at Muskelkraften stiger, dels med aftagende Temperatur, naar denne er over 15°, dels med stigende

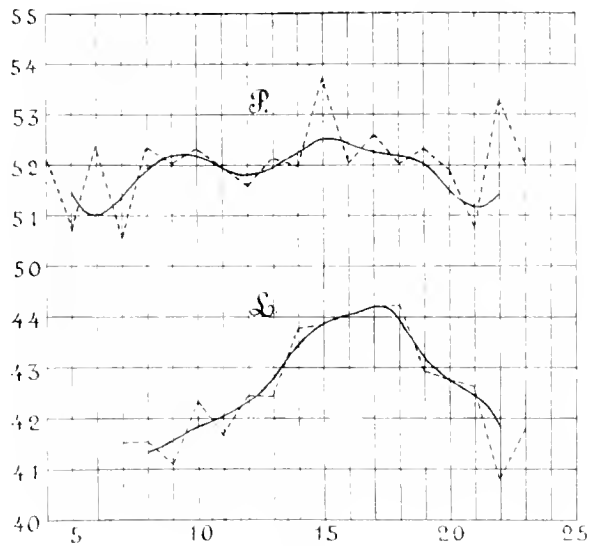


Fig. 8.

Temperatur, naar den er under 12° . Omvendt synker Muskelkraften, med tiltagende Temperatur, naar denne overstiger 15° og med aftagende Temperatur, naar denne gaar under 12° . Alt dette kan med andre Ord i Korthed udtrykkes saaledes: Temperaturen har et Optimum mellem 12° og 15° ; Muskelkraften tillager, naar Temperaturen nærmer sig Optimum, og den aftager, naar Temperaturen fjerner sig fra Optimum. Der er dog en Undtagelse fra den sidste Sætning. Omkring den 2. Nov. aftager Muskelkraften, idet Temperaturen nærmer sig Optimum, og umiddelbart derpaa (12. Nov.—2. Dec.) stiger Muskelkraften stærkt, medens Temperaturen gaar ned under 10° . Optimum synes altsaa at have forskudt sig nedefter, hvad vel hidrører derfra, at Forsøgspersonen i de foregaaende seks Uger har vænnet sig til en relativ ringe Varmegrad. At vedkommende Forsøgsperson iøvrigt ikke er bleven indifferent overfor Temperaturen, viser Maalingerne i Slutningen af Aaret, hvor et nyt Temperaturfald bevirker en betydelig Nedgang i Muskelkraften.

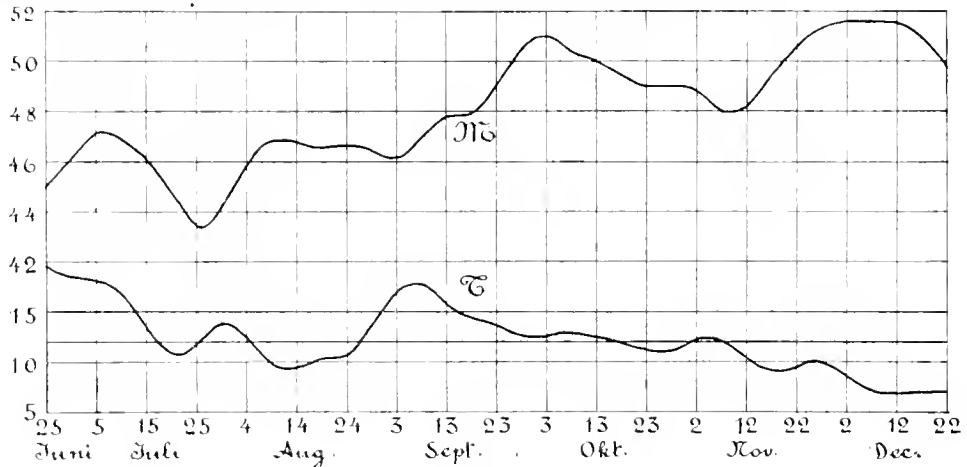


Fig. 9.

Vore Resultater med Hensyn til Lysstyrkens og Temperaturens Indflydelse kan vi nu sammenfatte saaledes:

De aktiniske Straaler i Sollyset fremmer Muskelkraften des mere, jo stærkere Belysningen er. Varmen derimod har et individuelt forskelligt og maaske ogsaa noget forskydelegt Optimum, saa at baade højere og lavere Temperaturer hæmmer Muskelkraften. Ved disse to Faktors Samvirken opstaar den aarlige periodiske Variation i Muskelkraften. I Januar begynder den at stige med Lysstyrken til Trods for den lave Temperatur, og denne Vækst varer, til den høje Temperatur i Sommermaanederne Juni-August bevirker, at der indtræder en Stilstand. Med Temperaturfaldet i September begynder Muskelkraftens Sligning igen; i Begyndelsen af November indtræder saa atter paa Grund af den ringe Lysstyrke og lave Temperatur en Stilstand eller endog en Nedgang i Muskelkraften.

De individuelt forskellige Svingninger i Muskelkraften, som ses af Fig. 5, kan dels forklares ved de forskellige Temperaturer, som Forsøgspersonerne var udsatte

for, dels ved Temperaturoptimets individuelle Beliggenhed. Dette skal nærmere udvikles, naar vi har undersøgt Lufttrykkets Indflydelse paa Muskelkraften.

8. Muskelkraftens Afhængighed af Lufttrykket.

De daglige Svingninger paa Bostedet. Allerede i 1904 lykkedes det Pedersen ved Hjælp af Maalingerne for de første fire Maanedere at paavise Muskelarbejdets Afhængighed af Lufttrykket. Barometerforholdene var den Gang overordentlig gunstige for en saadan Paavisning, idet der i den Tid kun indtraf faa, men store og langvarige Lufttryksforandringer. Resultatet er gengivet i Fig. 10 a. Kurven *M* angiver Muskelkraften; de Punkter, som fremstiller de ved de ugentlige Maalinger fundne Værdier, er betegnede ved Cirkler. *Ls* er Lysstyrken, beregnet af Maalingerne fra Universitetets botaniske Have; *L* er Lufttrykket efter Meteorologisk Instituts lagttagelser. De to sidste Kurver er bestemt paa den Maade, at paa den Dag, da Muskelkraften maalt, er Middelværdierne henh. af Lysstyrke og Lufttryk for den foregaaende Uge afsatte. Som man ser af Figuren, stiger Muskelkraften langsomt med Lysstyrken, medens de mindre Svingninger følger Lufttrykket; kun efter det store Minimum, der strækker sig over hele Februar, varer det ti Dage, før Muskelkraften begynder at tillage. Denne Omstændighed kan dog ikke gøre Muskelkraftens Forhold til

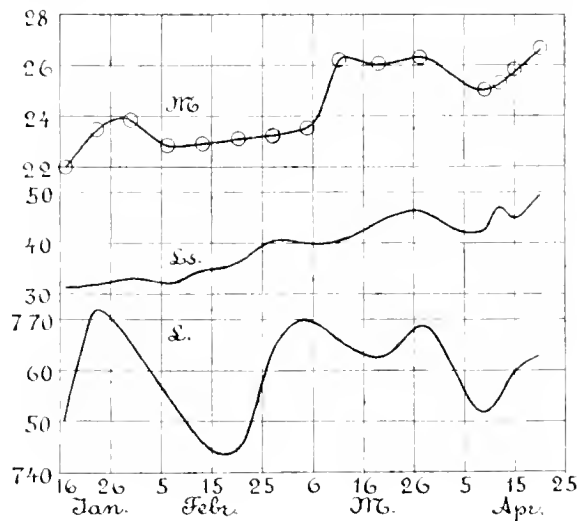


Fig. 10 a.

Lufttrykket tvivlsom. Thi formaar Lufttrykket at indvirke saaledes paa Organismen, at Muskelkraften formindskes ved et ringe Lufttryk, saa vil der sandsynligvis ogsaa forløbe en rum Tid, før Virkningen af et stort og usædvanlig langvarigt Minimum ophæves. I hvert Fald har vore senere Maalinger paa en meget interessant Maade bekræftet det Resultat, som her fremtræder saa umiddelbart og anskueligt.

Saa store og regelmæssige Lufttryksvariationer, som Fig. 10 a opviser, er ret sjældne, og Forholdet mellem de to Fænomener kan derfor som oftest ikke paavises gennem Overensstemmelser i Kurverne. Et typisk Eksempel herpaa er gengivet i Fig. 10 b, hvor Kurven *B* angiver Barometerstanden, *M* Muskelkraften. Maalingerne hidrører fra Drengene i Foraaret 1906; disse Værdier er udjævnedes een Gang, Barometerstandene derimod to Gange efter Lign. 4, for at Kurverne kan blive mere oversknelige. Da Overensstemmelsen mellem disse Kurver er tvivlsom paa Grund af de talrige, kortvarige Svingninger af Lufttrykket, er det her nødvendigt

at undersøge, om der overhovedet bestaar noget Forhold mellem Lufttrykket og Muskelkraften. Som allerede ovenfor (S. 139 f.) angivet, opnaar man dette, idet man beregner Muskelkraften som Funktion af Lufttrykket. Paa denne Maade har vi bearbejdet de daglige Maalinger for 1905-6; kun det i Sommerferien paa Bessheim erholdte Materiale er udskudt, fordi Normallufttrykket der (675 mm.) afviger for meget fra Københavns (760 mm.) til, at de paa de to Steder fundne Størrelser tør sammenblandes. Endvidere har vi af Grunde, som vil være indlysende af det følgende, delt Materialet i en Foraars- og Efteraarsrække; den første omfatter Tiden

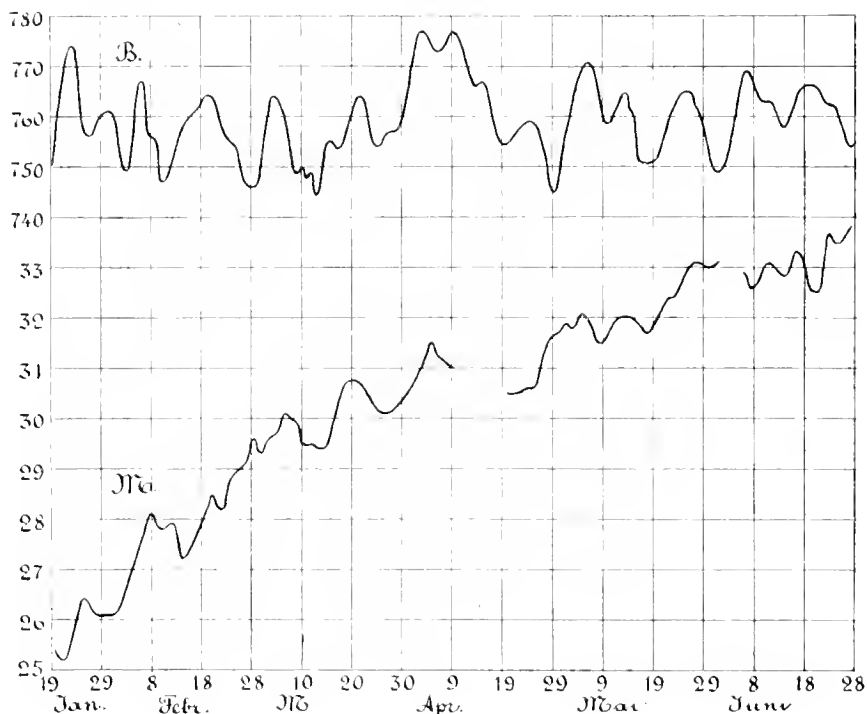


Fig. 10 b.

fra Begyndelsen af Januar til Sommerferien; (den sidste begynder efter Sommerferien og gaar til Slutningen af Aaret. De to Rækker er i Tab. 13, hvor hele Materialet er sammenstillet, betegnet henholdsvis med a og b. Tabellen indeholder en a- og en b-Række for hver af de fire Forsøgsgrupper, hidrørende fra Forsøgspersonerne L, P, K og I, og desuden for Forsøgspersonen L de to samme Rækker for Aaret 1905. De iagttagne Barometerstande er delt i Grupper med en Gruppelængde paa 5 Millimeter; i den første Kolonne til venstre er Midten af hver af disse Grupper angiven. Under y findes Middelværdierne af de i hver Gruppe liggende Maalinger af Muskelkraften, og under n Antallet af disse Maalinger; (y) og (n) er som sædvanlig de udjævnede Værdier af y og n .

Tab. 13.

a																				
L 1905 ²⁸ / ₁₁ — ²⁹ / ₁₂				L 1906 ²⁷ / ₁₂ — ²⁸ / ₁₂				P 1906 ²¹ / ₁ — ²⁷ / ₇				K 1906 ¹⁹ / ₁ — ²⁶ / ₆				I 1906 ²⁸ / ₃ — ⁷ / ₇				
mm.	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)
735					38,90	2			50,20	1										
740					38,77	6	39,09	22	47,20	5	48,11	17	28,06	5						
745	31,60	1			39,63	8	39,91	49	49,20	6	49,25	38	30,47	3	30,00	25	41,80	2		
750	33,18	10	33,30	41	40,31	27	40,03	91	49,72	21	49,87	75	30,59	11	30,30	52	40,96	11	41,52	39
755	33,51	20	33,70	81	39,61	32	39,92	136	50,23	27	49,97	113	30,62	21	30,26	77	42,29	15	41,90	63
760	31,10	31	33,26	101	40,67	45	40,22	169	49,51	38	49,96	139	30,57	21	30,56	85	41,83	22	42,30	84
765	33,90	19	33,97	79	40,92	47	40,65	158	50,27	36	50,33	127	31,01	22	30,91	75	43,12	25	42,98	85
770	33,16	10	33,70	40	40,71	19	40,71	93	51,21	17	50,97	75	31,03	10	30,73	51	43,10	18	42,55	59
775	33,80	1			39,80	8	40,30	41	49,96	5	51,08	31	29,29	9			37,58	8		
780					40,30	6			51,10	4										
b																				
L 1905 ²⁹ / ₁₁ — ²⁹ / ₁₂				L 1906 ³¹ / ₈ — ³¹ / ₁₂				P 1906 ¹⁹ / ₁ — ²¹ / ₁₂				K 1906 ¹² / ₁ — ²¹ / ₁₂				I 1906 ³¹ / ₁ — ²⁹ / ₁₂				
mm.	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)	y	n	(y)	(n)
735	38,80	1			42,67	3			53,10	2							51,62	6		
740	39,90	3	38,61	13	42,10	6	42,91	25	52,17	6	52,11	22	37,18	5			51,17	10	50,70	36
745	38,27	6	38,52	31	43,60	10	43,41	40	52,23	8	52,22	40	36,83	8	36,86	30	49,30	10	49,77	50
750	38,57	16	38,18	56	43,57	14	43,80	51	52,15	18	52,25	70	36,69	9	36,60	45	49,51	20	49,38	65
755	38,15	18	38,31	72	41,30	16	41,19	68	52,11	26	52,11	95	35,19	19	35,25	66	48,95	15	49,21	70
760	37,27	20	38,01	85	41,29	22	41,19	82	52,71	25	52,10	103	31,73	19	31,91	78	49,10	20	49,20	71
765	37,90	27	37,88	92	43,82	22	41,10	82	51,90	27	52,15	95	31,92	21	35,05	76	49,00	19	49,02	65
770	37,73	18	37,82	70	41,60	16	41,27	59	52,68	16	52,00	62	35,80	15	35,12	54	48,17	7	48,80	35
775	38,00	7	37,77	34	43,56	5	41,11	28	52,10	3	52,09	24	35,17	3	35,79	23	49,70	2		
780	36,60	2			42,70	2			51,10	2			37,55	2						

I Fig. 11 er Tabellens a-Række, i Fig. 12 dens b-Række fremstillet grafisk. I begge Figurer er Værdierne y forbundne ved punkterede rette Linier, medens den fuldtoptrukne Kurve er lagt gennem Værdierne (y). Vi betragter nu først Fig. 11. Det lovmæssige Forhold, der allerede ses af Fig. 10 a og b, nemlig at Muskelkraften svinger op og ned med Lufttrykket, træder tydelig frem i alle fem Kurver. De tre Kurver P , L 1906 og K , der er byggede paa det største Forsøgsmateriale, viser overensstemmende, at Muskelkraften næsten er konstant omkring Normallufttrykket, men stiger ved højere Lufttryk og synker ved lavere. De to andre Kurver, der kun er beregnede af lagttagelser fra de tre Foraarsmaaneder viser en med Lufttrykket næsten proportional Stigning. De ved de højeste Lufttryk indtrædende smaa Sænkninger, der er fælles for de fleste Kurver, skal straks omtales.

Den Lov, der fremgaar af Kurverne, er et Faktum, men af denne tør man paa ingen Maade slutte, at Lufttrykket virkelig udøver en Indflydelse paa Muskelkraften. Vi ved jo nemlig, at Muskelkraften vokser gradvis om Foraaret af andre Aarsager. Det fundne Forhold mellem Muskelkraft og Lufttryk kan folgelig være en Illusion, som simpelthen er opstaaet derved, at ogsaa Lufttrykket stadig bliver større i den nævnte Tid. Dette er da i Virkeligheden ogsaa Tilfældet; de maaned-

lige Middelværdier af Lufttrykket i den første Halvdel af 1906 fordeler sig paa følgende Maade: Jan. 759,9, Febr. 756,8, Marts 756,9, April 762,9, Maj 759,4 og Juni 761,8. Da Lufttrykket i det sidste Fjerdingaar, i hvilket Muskelkraften var størst, ogsaa har været betydelig større end i det første Fjerdingaar, kan dette tilfældige Sammentræf af højt Lufttryk og stor Muskelkraft have forårsaget det i Fig. 11

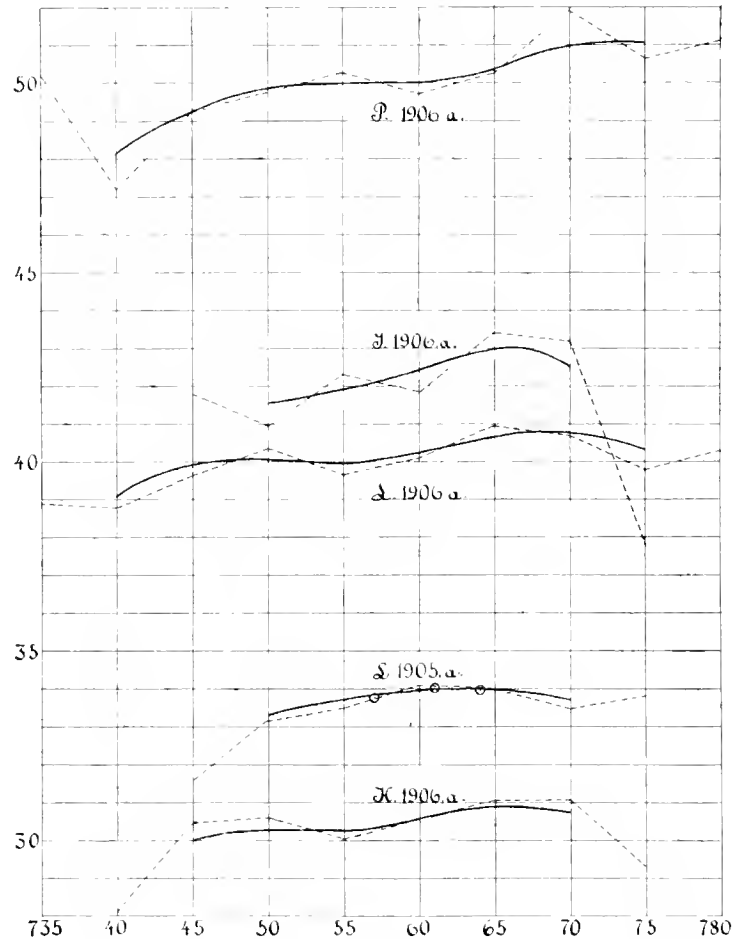


Fig. 11.

fremtrædende Forhold. Det bliver derfor nødvendigt her at anvende den ovenfor (S. 143) fremstillede Metode. For at gøre Beregningerne saa simple som muligt har vi delt Afvigelserne fra Muskelkraftens udjævnedes Kurve i to Grupper, der svarer henholdsvis til Barometerstandene ≥ 763 og < 762 . Middelværdierne af de to Grupper Afvigelser er anførte i Tab. 14; for *P*'s Vedkommende lides ingen Værdier, fordi denne Kurve paa Grund af den store Sænkning i Maj ikke fuldstændig kunde udjævnes. Det ses af Tab. 14, at der stedse til de høje Lufttryk svarer positive, til de lave Lufttryk negative Afvigelser, eller med andre Ord:

Tab. 11.

	<i>L</i> 1905	<i>L</i> 1906	<i>I</i>	<i>K</i>
> 763	+ 0,09	- 0,28	+ 0,17	+ 0,15
< 762	0,03	- 0,17	0,11	0,09

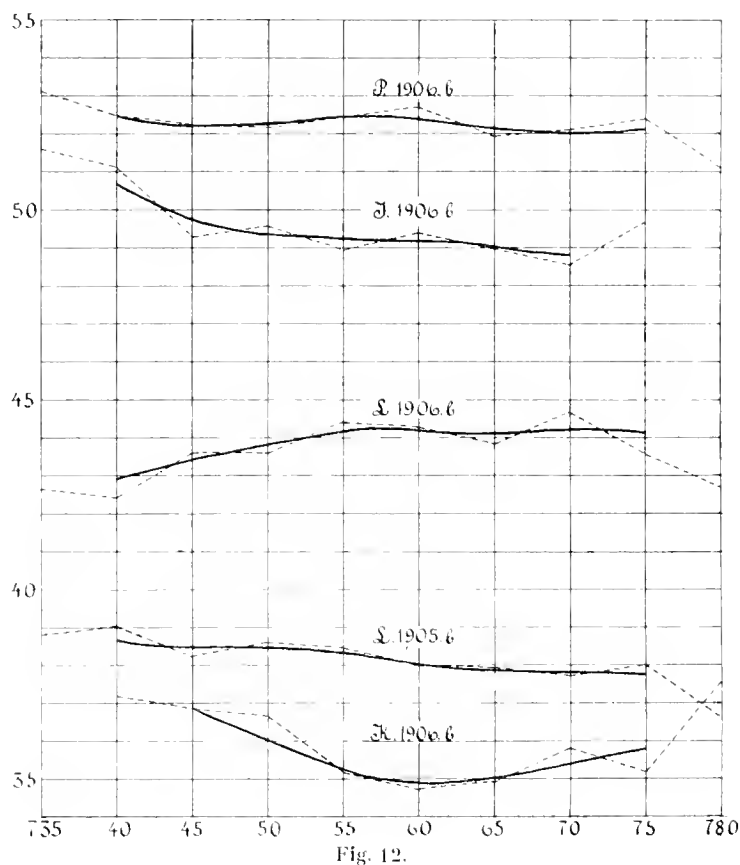
Muskelkraften paavirkes i Foraarshalvaaret af Lufttrykket paa den Maade, at den svinger op og ned med dette.

Det Forhold mellem Muskelkraft og Lufttryk, som Fig. 11 viser, hidrører altsaa fra to forskellige Omstaendigheder. For det første er Muskelkraften virkelig relativ større ved højt end ved lavt Lufttryk, og for det andet synes denne Virkning større end den virkelig er, fordi Lufttrykket i den sidste Halvdel af Forsøgstiden var større end i den første Halvdel. Kurvernes Sænkninger (Fig. 11) ved de højeste Lufttryk skyldes udelukkende en Tilfældighed. De største Barometerstande forekom nemlig kun i Vintermaanederne, da Muskelkraften endnu var relativ ringe, og Muskelkraftens Middelværdier ved disse høje Lufttryk er derfor blevne forholdsvis smaa.

Ganske anderledes forholder det sig nu om Efteraaret, som det ses af Fig. 12. Af de her optegnede Kurver stemmer kun to overens, nemlig *I* og *L* 1905, og disse staar i afgjort Modsætning til Kurverne i a-Rækken, idet de viser en stadig Tiltagen af Muskelkraften med altagende Lufttryk. Kurven *P* er næsten en vandret Linie, hvilket med andre Ord vil sige, at Muskelkraften er fuldstændig uafhængig af Lufttrykket. *L* 1906 er ogsaa en ret Linie ved Lufttryk, der er over 755 mm., men synker stærkt ved lave Lufttryk; hos den samme Forsøgsperson finder vi altsaa modsatte Forhold i to paa hinanden følgende Aar. Kurven *K* endelig har et Minimum ved Normallufttryk (760 mm.) og stiger saavel ved mindre som ved større Lufttryk. En større Variation i Kurveformerne kan man ikke ønske sig.

Der kan altsaa ikke være Tale om, at der er et lovmæssigt Forhold mellem Muskelkraften og Lufttrykket om Efteraaret, og det maa derfor være vor Opgave, at paavise, hvorledes disse Uoverensstemmelser, som fremtræder i Fig. 12, er opstaaede. Dette vil nu heller ikke berede os større Vanskeligheder. Vi har set, at der ganske regelmæssigt i September og Oktober indtræder en stærk Stigning i Muskelkraften, hvorefter denne enten bliver konstant, eller hos ældre Individuer aftager mere eller mindre. Antager vi nu, at disse af Lys og Varme fremkaldte Forandringer, der indtræder til individuelt forskellige Tidspunkter, er fuldstændige uafhængige af Lufttrykket, saa kan Uoverensstemmelserne i Fig. 12 ganske simpelt forklares derved, at Forandringerne i Muskelkraften, alt efter det Tidspunkt, hvor de indtræffer, finder Sted under forskellige Lufttryk. Dette kommer særlig tydelig frem hos *L*, der har anstillet Maalinger saavel i 1905 som i 1906. I Efteraaret 1905 viser denne Forsøgspersons Muskelkraft ganske de samme Forandringer som i 1906: den stiger i September og synker derpaa lidt efter lidt (sml. Fig. 14). Men i de to Aar 1905 og 1906 fordeler Lufttrykkene sig helt forskelligt. De maanedlige Mittel-

værdier var i 1905: Sept. 760,0, Okt. 756,3, Nov. 757,8 og Dec. 769,1. Lufttrykket i Oktober var altsaa relativt ringe, men Muskelkraften stor; i December var Lufttrykket usædvanlig højt, medens Muskelkraften naaede sit Minimum. Muskelkraften tog altsaa af, medens Barometret steg, og dette viser sig netop i Kurve *L* 1905 b. Det følgende Aar forholdt det sig lige omvendt. Lufttrykkets maanedlige Middelværdier var: Aug. 757,7, Sept. 762,9, Okt. 759,5; Nov. 755,1; Dec. 755,1. I September og Oktober var Lufttrykket altsaa relativt højt, i November og December derimod,



i hvilken Tid Muskelkraften aftog stærkt, usædvanlig lavt. Muskelkraften aftager altsaa med synkende Barometer, men sandsynligvis af ganske andre Aarsager, hvilket netop giver sig til Kende i Kurve *L* 1906 b. Paa samme Maade kan de øvrige Kurver i Fig. 12 forklares. Kurven for Forsøgspersonen *P* stiger kun lidt i September og synker ogsaa lidt i November og December (sml. Fig. 5); Muskelkraften har altsaa næsten samme Værdi ved alle Lufttryk, som Kurve *P* 1906 b viser. Hos *I*, hvis Muskelkraft tiltager fra September til Slutningen af Aaret, finder vi altsaa den største Muskelkraft samtidig med den lave Barometerstand i No-

vember og December; derfor stiger Kurve *I* 1906 b stærkt med aftagende Lufttryk. Eleverne *K* forholder sig næsten som Forsøgsperson *I*; kun vokser deres Muskelkraft ogsaa i Oktober, hvor *I* forbigaaende viser en Nedgang. I Overensstemmelse hermed stiger Kurven *K* 1906 b ikke alene ved aftagende, men ogsaa lidt med tiltagende Lufttryk.

Vi ser altsaa, at de forskellige Former, som Kurverne i Fig. 12 opviser, simpelthen kan forklares ved den Omstændighed, at Muskelkraftens lovmæssige Forandringer i Efteraaret indtræder til individuelt forskellige Tider og altsaa ogsaa forekommer under forskellige Lufttryk og forløber ganske uafhængig af det forhaandenværende Lufttryk. Vi kan derfor af de paagældende Maalinger kun drage den Slutning, at Muskelkraften i Efteraaret er uafhængig af Lufttrykket. Der opstaar da det fra et teoretisk Synspunkt interessante Spørgsmaal: Naar begynder Muskelkraften atter at blive afhængig af Lufttrykket? Vi saa ovenfor, at en saadan Afhængighed virkelig kan paavises, men det er lidet sandsynligt, at den pludselig skulde indtræde med Begyndelsen af Kalenderaaret. Dette Spørgsmaal er imidlertid vanskeligt at besvare, fordi foruden Lufttrykket saavel Varmen som talrige fysiologiske Faktorer kan fremkalde uregelmæssige Svingninger i Muskelkraften. Hvis man derfor optegner Lufttrykket og Muskelkraften fra Dag til Dag, saa stemmer de to Kurver aldrig fuldstændig overens. I Fig. 20, der kan gælde for et typisk Eksempel, fremstiller *B* Lufttrykket, *M* Muskelkraften. Man ser, at før Begyndelsen af November kan der ikke være Tale om nogen Overensstemmelse mellem de to Kurver; i November og December svinger Kurverne undertiden, men ikke hyppig i samme Retning; senere bliver Overensstemmelserne hyppigere. Paa den anden Side finder man sædvanlig, at Afhængigheden af Lufttrykket horer op henimod Midten af Juni, omtrent paa den Tid, da Muskelkraften forelobig ikke vokser mere; Grænsen er naturligvis her lige saa flydende som i December (jfr. Fig. 10 b). Nogen nærmere Bestemmelse er altsaa næppe mulig; vi kan kun fastslaa følgende: *Om Efteraaret indtil Slutningen af November er Muskelkraften uafhængig af Lufttrykket.*

I det følgende skal vi saa vidt som muligt søge at forklare den Ejendommelighed, at Muskelkraften om Foraaret er afhængig af Lufttrykket, men derimod uafhængig deraf om Efteraaret. Men vi maa først omtale det andet Tilfælde, der kan undersøges eksperimentalt, nemlig Muskelkraftens Forhold under større, konstante Lufttryksforandringer.

Store, konstante Lufttryksforandringer. I Begyndelsen af 1905 kunde det allerede ses af *L*'s Maalinger, at de relativt smaa daglige Svingninger i Lufttrykket udøvede en paaviselig Indflydelse paa Muskelkraften. Man maatte derfor vente, at en langvarig Lufttryksformindskelse paa 85 mm. i det mindste i Begyndelsen vilde foraarsage temmelig betydelige Forstyrrelser. Men Resultatet svarede ikke til Forventningen. De paafølgende Maalinger paa Bessheim¹⁾ viste aldeles

¹⁾ Turiststationen Bessheim ligger paa 61° 31' nordl. Bredde og 1° 52' vestl. Længde f. Christiania. Højden over Havet er hidtil ikke bestemt nøjagtigt. Efter vore Barometeriagttagelser, der strækker sig over 84 Dage og anstilledes i Stationens sydligste Hytte, var Middellufttrykket 674.7 mm.; Temperaturen,

intet i den Retning; derimod indtraadte ved den senere Tilbagekomst til Havets Niveau et interessant Fænomen, der krævede en nærmere Undersøgelse, fordi det vilde være af største teoretiske Betydning, om det ogsaa kunde iagttages hos andre Personer, saa at det ikke udelukkende maatte betragtes som en individuel Ejendommelighed, der ikke mere vilde gentage sig. Derfor rejste Forsøgspersonerne *L*, *P* og *I* det følgende Aar til Bessheim og udførte deres Maalinger der. Rejsen dertil fra Christiania (Havets Niveau) varer to Dage, og der overnattes i en Højde af c. 450 m.: baade paa Ud- og Hjemrejsen opholdt nogle af Forsøgspersonerne sig flere Dage paa denne Mellemstation.

Samtlige Maalinger fra dette Ophold i Højjældene er gengivne grafisk i Fig. 13. Figuren bestaar af fire Dele, svarende til Forsøgsrækkerne *L* 1905, *L* 1906, *P* og *I*. Den brudte Linie i hver af de fire Afdelinger fremstiller den daglig maalte Barometerstand, reduceret til 0°; Tallene til venstre refererer sig til Barometerstanden. Af Maalingerne før og efter Rejsen er der medtaget henholdsvis 15 og 20—30, for at Virkningen af Lufttryksformindskelsen tydelig kan træde frem. Den Kurve i hver Afdeling, der er betegnet med *M*, angiver Muskelkraften, hvis Størrelse aflæses til højre. Denne Kurves Ordinatorer er iøvrigt ikke de direkte daglig maalte Værdier; da disse naturligvis er behæftede med tilfældige Fejl, har vi udjævnet dem een Gang efter Lign. 4, for at Kurven kan blive mere overskuelig. Endelig forekommer i Afdelingerne *P* 1906 og *L* 1906 endnu en anden Kurve, der er betegnet med *A*, og som fremstiller Additions hastigheden. Denne vil senere blive omtalt; foreløbig betragter vi udelukkende Muskelkraften.

Den bratte Overgang fra Normallufttryk til Højjældenes fortyndede Luft synes slet ikke at udøve nogen paaviselig Indflydelse (sml. Fig. 13). Kurverne *L* 1905 og *I* viser vel en stærk Sænkning under Rejsen, men denne forsvinder, saa snart Mellemstationen (720 mm. Lufttryk) er naaet, og nogen yderligere Virkning af det formindskede Lufttryk findes ikke. Den store Sænkning, der viser sig hos *I* de følgende ti Dage, er for det første ikke usædvanlig for denne Forsøgsperson (en lige saa stor Sænkning forekommer i Kurven umiddelbart før Rejsen), og for det andet er den sandsynligvis fremkaldt af den stærke Temperaturformindskelse, som samtidig indtraf (sml. Fig. 9, der giver en Oversigt over Temperaturforholdene i Højjældene fra 15. Juli til 24. August 1906). Forandringerne i Muskelkraften under Opholdet i Højjældene er afhængige af mange Faktorer. Kurverne *P* og *L* 1905 viser en betydelig Forøgelse af Muskelkraften, hvilket vel nærmest maa tydes som en Folge af Rekreationen efter forudgaaende anstrengende Arbejde. Noget lignende kunde man ogsaa vente at finde i Kurven *I* og *L* 1906; men *I* svinger kun som alfaest om Morgenen Kl. 9, var 11,1° C. i Gennemsnit. Efter de meteorologiske iagttagelser er om Sommeren denne Egns Middellufttryk, reduceret til Havets Niveau, 757 mm., og Middelttemperaturen, ligeledes reduceret til Havets Niveau, 16°. Efter disse Angivelser beregnes den sydligste Hyttes Højde over Havet til 964 m. Desuden maalte vi flere Gange ved Hjælp af Kvægsolvbarometret Højdendifferensen mellem vor Hytte og den nærliggende Sø. Gjennem. hvis Højde ifølge Norges geografiske Opmaalinger beløber sig til 979 m. Differensen er efter vore Bestemmelser $17,5 \pm 2,0$ m., og vor Hytte ligger altsaa efter dette 961,5 m. over Havet; de to forskellige Maalinger stemmer saaledes næsten fuldstændig overens.

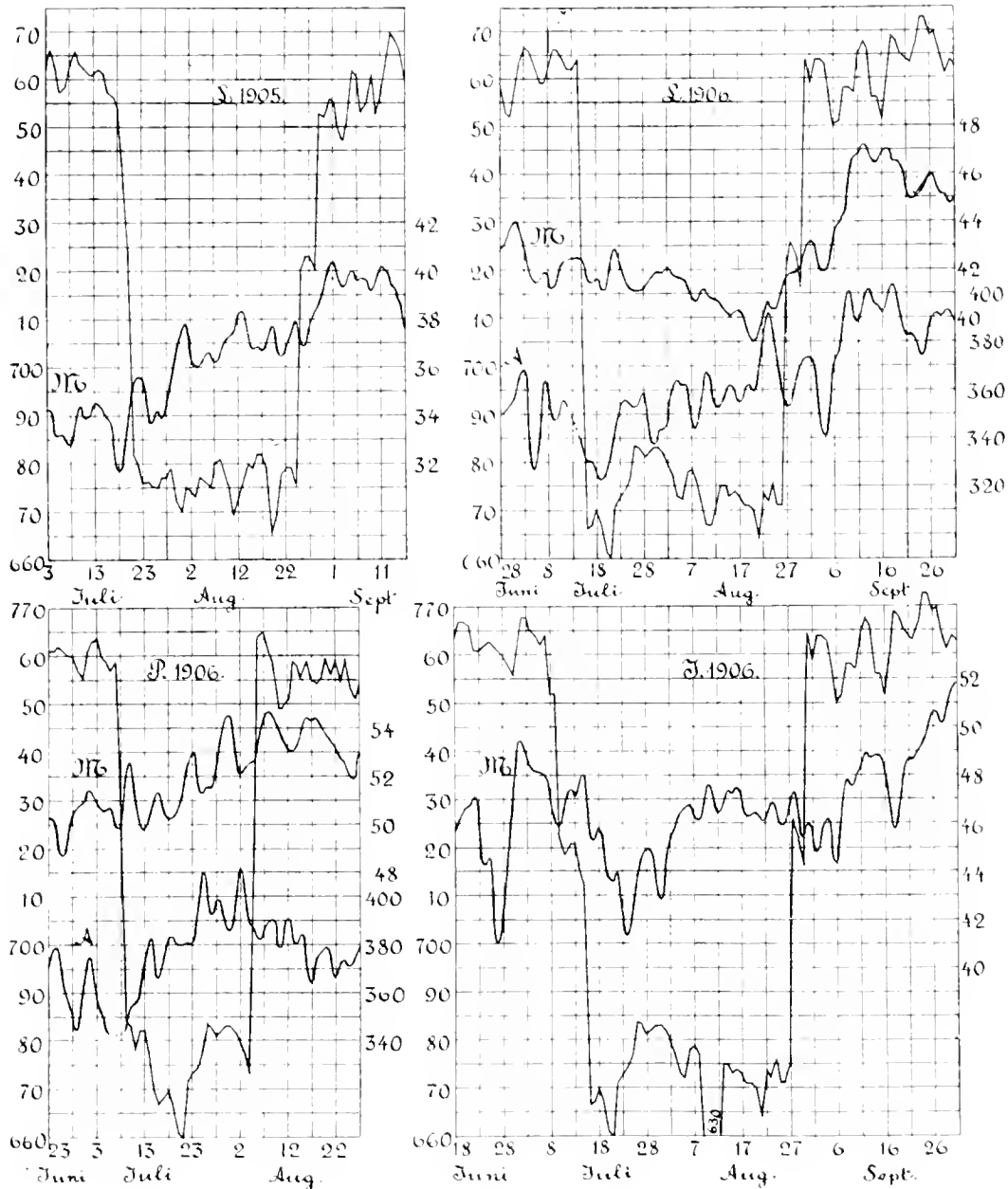


Fig. 13.

för op og ned, medens L viser en stadig Nedgang fra 2. til 20. Aug. Sammenligner man dette med Temperaturkurven T i Fig. 9, saa ser man, at der netop i den nævnte Tid forekommer en stor Temperatursenkning; da L 's Temperaturoptimum

ligger meget højere end I 's; kan altsaa den individuelle Forskel i Muskelkraftens Forandringer let forklares.

Det interessanteste Fænomen indtræder ved Tilbagekomsten til Havets Niveau. Her viser sig nemlig for alle Forsøgspersoners Vedkommende en betydelig Stigning i Muskelkraften, der enten finder Sted straks eller senest efter en Uges Forløb. Uoverensstemmelserne i Kurverne kan atter henføres til Temperaturforskellen. I Aaret 1905 svingede Temperaturen i Slutningen af August og Begyndelsen af September omkring Forsøgspersonen L 's Temperaturoptimum; her stiger Muskelkraften straks ved Tilbagekomsten til et nyt hidtil uopnaaet Niveau. I 1906 var Forholdene helt anderledes. I Begyndelsen af August, da P vendte tilbage, var hans Soveværelses Minimum omkring 18° , og denne Temperatur holdt sig næsten hele Maa-

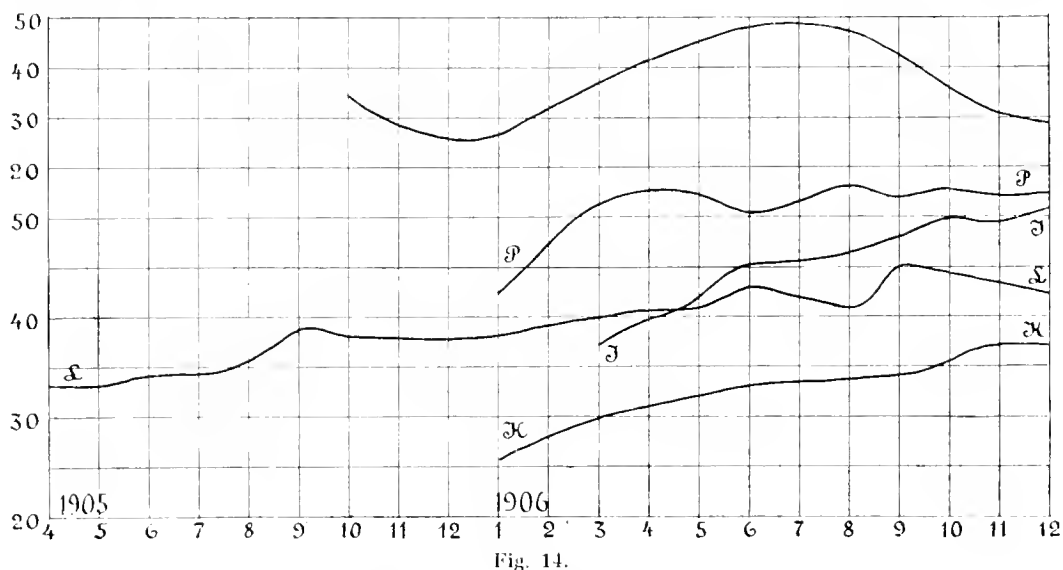


Fig. 14.

neden; herved hæmmedes Muskelkraften stærkt, saa at den kun steg lidt. I de første Dage af September da I og L vendte tilbage, var deres respektive Soveværelses Minima endog omkring 21° ; derfor begynder Muskelkraften først at stige den 6. September, da denne høje Temperatur lager af, men naar da en betydelig Størrelse. Stigningen varer hos I , hvis Temperaturoptimum ligger lavere end L 's, længere end hos L ; de to Forsøgspersoners Muskelkraft hæver sig i denne Tid til et nyt Niveau. Det bedste Overblik over de omtalte Forandringer faar man af Fig. 14, hvoraf den indbyrdes Beliggenhed af de forskellige Perioder i Muskelkraftens Vækst ses. Fig. 14 svarer til Fig. 5; i førstnævnte er kun de maanedlige Middelværdier afsatte, saa at mindre Svingninger forsvinder. Desuden er de i April 1905 paabegyndte Maalinger, der hidrører fra Forsøgspersonen L , medtagne; den Forskel mellem Kurverne for de to Aar, der særlig er forarsaget af Temperaturforholdene, kommer her tydelig til Syne. Man ser endvidere, at Muskelkraftens sterke Stig-

ning i 1906 til Trods for den ugunstige Temperatur finder Sted straks ved Tilbagekomsten til Havets Niveau, for *P's* Vedkommende i Begyndelsen af August, for *I's* og *L's* Vedkommende i Begyndelsen af September, altsaa længe før Stigningen i Kurven *K*, der først indtræder henimod Slutningen af September, og som ovenfor vist udelukkende maa anses som en Følge af Temperaturfaldet. At dette ogsaa udover en Virkning paa de andre Forsøgspersoner, kan let ses af Fig. 14, idet det erindres, at *L's* Temperaturoptimum ligger højere end de to Temperaturoptima for *P* og *I*; derfor viser Kurven *L* en brat Nedgang i Muskelkraft, Kurverne *P* og *I* derimod henholdsvis en ny Stigning og en forøget Udstrækning af den forhaandenværende Hævning. Der kan selvfølgelig næppe være Tvivl om, at en Overgang fra Højfjeldenes tyndere Luft til Normallufttrykket ved Havets Niveau virker betydelig fremmede paa Muskelkraften. Denne Virkning er vel meget afhængig af Temperaturforholdene, hvis Indflydelse indenfor visse Grænser er meget forskellig, alt efter Beliggenheden af de paagældende Forsøgspersoners Temperaturoptimum, men træder dog altid relativ selvstændigt frem.

Den her omtalte Virkning af Overgangen fra et ringere til et højere Lufttryk kan ogsaa iagttages i Højfjeldene: dette ses af Tab. 6. Hr. S., fra hvem disse Maalinger hidrører, opholdt sig i Tiden fra 28. Juli til 10. Aug. næsten udelukkende i en Højde af over 2000 m.; undertiden overnattede han dog i en Højde af 1300 m. Den 10. Aug. kom han tilbage til Bessheim (960 m.), og den følgende Dag anstilledes Maalingerne. Hans Muskelkraft var da, som det fremgaar af Tab. 6, i de fjorten Dage bleven en Tredjedel større, og dette kunde, som Rækkerne I, II og III viser, ikke skyldes nogen Tilfældighed. Fænomenet kan kun forklares som en Virkning af Overgangen fra lavere til højere Lufttryk, hvilket ogsaa bekræftes derved, at hans Muskelkraft igen var aflaget betydeligt, efter at han havde holdt sig i Ro i fire Dage paa Bessheim (sml. Tab. 6).

Resultatet af denne Undersøgelse kan altsaa i Korthed udtrykkes saaledes:

Den bratte Overgang fra Havets Niveau til en Højde, hvor Lufttrykket er 90 mm. lavere, har ingen paaviselig Indflydelse paa Muskelkraften, der heller ikke paavirkes i konstant Retning under et varigt Ophold i nævnte Højde. Derimod indtræder ved Tilbagekomsten til Havets Niveau steds en efter Temperaturforholdene mere eller mindre betydelig Stigning af Muskelkraften.

Vi vil i det følgende forsøge at forklare disse Fakta.

9. Resultaterne og deres Forklaring.

Lad os først fremdrage Resultaterne af de forudgaaende Undersøgelser:

De aktiniske Straaler i Sollyset fremmer Muskelkraften des mere, jo større deres Intensitet er. Varmen derimod har et individuelt forskelligt og maaske ogsaa noget forskydeligt Optimum, saa at saavel højere som lavere Temperaturer hæmmer Muskelkraften. Ved Samvirkning af disse to Faktorer opstaar Muskelkraftens aarlige periodiske Variationer. I Januar begynder Muskelkraften at vokse med Lys-

styrken til Trods for den lave Temperatur, og denne Vækst varer ved, indtil den høje Temperatur i Sommermaanederne Juni—August foraarsager en Stilstand. Med Temperaturfaldet i September begynder Muskelkraften atter at tiltage; og i Begyndelsen af November indtræder paa Grund af den ringe Lysstyrke og lave Temperatur igen en Stilstand eller endog en Tilbagegang.

Muskelkraften paavirkes i Foraarshalvaaret af Lufttrykket saaledes, at den svinger op og ned med dette. I Efteraaret derimod indtil henimod Slutningen af November er Muskelkraften uafhængig af Lufttrykket. Den pludselige Overgang fra Havets Niveau til en Højde, hvor Lufttrykket er omkring 90 mm. lavere, har ingen paa viselig Indflydelse paa Muskelkraften; denne paavirkes heller ikke i konstant Retning under et varigt Ophold i nævnte Højde. Derimod indtræder der ved Tilbagekomsten til Havets Niveau en efter Temperaturforholdene mere eller mindre betydelig Stigning af Muskelkraften.

Idet vi nu vil gøre Forsøg paa at forklare disse Resultater, begynder vi bedst med Varmens Virkning, der volder os de mindste Vanskeligheder. Det er nemlig bekendt af talrige fysiologiske Undersøgelser, ligesom det ogsaa er en Erfaring fra det daglige Liv, at Vævene og især Nerverne og Musklerne hos de varmblodede Dyr kun er i Besiddelse af deres maximale Ydeevne ved en ganske bestemt Temperatur. Der kan derfor ikke være Tvivl om, at Legemstemperaturen kun behøver at svinge nogle faa Tiendedele af en Grad for at foraarsage en Nedgang i den maximale Trykkraft, der maalttes ved vore Forsøg. At saadanne af den ydre Temperatur afhængige Svingninger i Legemstemperaturen kan forekomme, har allerede længe været bekendt¹⁾ og ved talrige Maalinger har vi fundet, at de virkelig finder Sted, i alt Fald hos Forsøgspersonen L. Under Opholdet i Højfjældene, hvor Sovekammerets Minimum gik ned til 7°, og Dagens Maximum næppe naaede 12°, svingede Temperaturen i Rectum om Morgenen Kl. 8 mellem 36,4 og 36,5°; i de første Dage efter Tilbagekomsten til København var Sovekammerets Minimumstemperatur 22°, og Legemstemperaturen steg straks til 36,6°, og en Uge senere svingede den mellem 36,7° og 36,9°. Hos de andre Forsøgspersoner, hvis Optimumstemperatur ikke ligger inden for saa snævre Grænser som L's, er Legemstemperaturens Variationer sandsynligvis ogsaa mindre. Svingninger paa nogle faa Tiendedele af en Grad er dog sikkert store nok til at formindske den maximale Trykkraft. Det er derfor let at forstaa, at baade Sommervarmen og Vinterkulden virker hæmmende paa Muskelkraften.

Lige saa let forstaaer vi et andet Fænomen, nemlig Muskelkraftens Stigning ved Overgang fra Højfjældenes tyndere Atmosfære til Havets Niveau. Der hersker nemlig ikke længere Tvivl om, at den fortyndede Lufts lavere Iltryk kompenseres derved, at Blodets Hæmoglobinmængde forøges²⁾. Foretages nu Tilbagerejsen til Havets Niveau i nogle faa Dage, saa kan Hæmoglobinmængden ikke straks gaa ned

¹⁾ Tigerstedt: Die Wärmeökonomie des Körpers. Nagel's Handbuch, Bd. 1, S. 570.

²⁾ Bohr: Blutgase u. respir. Gaswechsel. Nagel's Handb. Bd. 1, S. 213. Zuntz: Höhenklima u. Bergwanderungen 1906. S. 201.

til det normale, og Individet besidder altsaa mere Hæmoglobin end egentlig nødvendig ved det større Lufttryk. Oxydationen af Vævene foregaar derfor livligere end under normale Omstændigheder, og dette medfører bl. a. en Forøgelse af Trykkraften. Dette Overskud af Hæmoglobin maa imidlertid snart forsvinde; thi der gaar stadig et betydeligt Antal røde Blodlegemer til Grunde, og naar der under det forandrede Lufttryk dannes et mindre Antal nye, saa maa Blodet altsaa efterhaanden blive fattigere paa Hæmoglobin. Hvis man her af Forandringerne i Muskelkraften tør slutte sig til Hæmoglobinmængden, saa er denne allerede efter faa Uger reduceret til det normale.

Ved talrige Undersøgelser er det endvidere bevist, at Forøgelsen af de røde Blodlegemers Antal under tilstrækkelig lavt Lufttryk allerede kan paavises efter 24 Timers Forløb¹⁾. Det er derfor let forstaaeligt, at det lave Lufttryk ved vore Forsøg ikke har haft nogen formindskende Indflydelse paa Muskelkraften, da Opstigningen fra Havets Niveau til en Højde af 960 m. i det mindste fordrede 36 Timer og den første Maaling i denne Højde først fandt Sted den følgende Morgen. Det formindskede Lufttryk kan altsaa allerede i denne Tid være blevet kompenseret ved et større Hæmoglobinindhold.

Om Lysstyrkens fysiologiske Virkninger ved vi kun lidt. Som det allerede blev fremhævet i Indledningen, mente FISSEX at have fundet, at Hæmoglobinmængden varierer periodisk med Lysstyrken, saa at den har sit Maximum i September og sit Minimum i December. Imod dette Resultat er der gjort talrige Indvendinger²⁾. Men Zuntz gør opmærksom paa, at Resultaterne af slige Undersøgelser kan paavirkes saa meget af ydre Omstændigheder, at hverken positive eller negative Resultater egentlig er overbevisende. Finsens Resultat kan altsaa meget godt være rigtigt, og som foreløbig Hypotese til Forklaring af andre Fakta maa det i alt Fald være tilladt at antage, at Hæmoglobinmængden vokser med Lysstyrken. Fremdeles maa det anses som godtgjort, at en større Hæmoglobinmængde forøger det neuromuskulære Systems Ydeevne. Vi har jo nemlig set, hvorledes en større Trykkraft efter et længere Ophold i fortyndet Luft stedse indtræder som Følge af det der opnaaede Overskud af Hæmoglobin. Naar vi altsaa gaar ud fra den Antagelse, at Blodets Hæmoglobinindhold varierer periodisk med Lysstyrken, da maa det ogsaa ventes, at Trykkraften er underkastet en analog aarlig Variation. Men dette er jo netop Tilfældet; Muskelkraften opviser den samme aarlige Periode som Hæmoglobinmængden efter FISSEX (Fig. 1 A), kun med den Undtagelse, at Muskelkraftens Maximum paa Grund af Varmens Virkning indtræder noget senere.

Ved Hjælp af den opstillede Hypotese kan vi endvidere let forklare den Ejenommelighed, at Muskelkraften i Efteraaret viser sig uafhængig af Lufttrykket, i Foraaret derimod afhængig deraf. Jo større nemlig Hæmoglobinmængden er, desto lettere bliver Organismen til Trods for de daglige Svingninger i Lufttrykket forsynet med det nødvendige Kvantum Ht. Om Efteraaret, i hvilken Tid Hæmo-

¹⁾ Zuntz: Anf. St. S. 175—176.

²⁾ Bie: Lysets Anvendelse i Lægevidenskaben. Kbnh. 1904, S. 68.

globinmængden efter vor Antagelse har sit Maximum, kan Lufttrykkets normale Variationer derfor ikke udøve nogen paaviselig Indflydelse paa Muskelkraften. Men hen imod Slutningen af November nærmer Hæmoglobinnmængden sig sit Minimum (sml. Fig. 1 A), og samtidig begynder Lufttrykssvingningerne, som vi saa ovenfor, at optræde i Muskelkraftens Kurve. Efter al Sandsynlighed er altsaa Hæmoglobinnmængden om Vinteren for ringe, saa at Organismen ved lavere Lufttryk virkelig lider af Mangel paa It; om Vinteren og om Foraaret kan vi derfor paavise, at Muskelkraften er afhængig af Lufttrykket. Mangelen paa It er dog ikke stor nok til at fremkalde en Purring af de bloddannende Organer, saa at der dannes flere røde Blodlegemer; her som overalt maa en vis Tærskelværdi overskrides, for at der kan indtræde en særlig Virkning. Men Tærskelen overskrides rimeligvis, naar Lufttrykket synker noget under den laveste Grænse for Lufttrykssvingningerne paa Bostedet; da kompenseres Lufttryksformindskelsen ved et forøget Hæmoglobinindhold, og derfor har vi ikke kunnet paavise nogen Nedgang i Muskelkraften ved Opstigningen i Højfjeldene.

Det ses let, at den her givne Forklaring af den fortyndede Lufts fremmende Virkning paa Blodets Hæmoglobininhold er ganske uafhængig af vor hypotetiske Antagelse om Hæmoglobinnmængdens aarlige Variation. Den Kendsgerning, at Muskelkraften under visse Omstændigheder er afhængig af Lufttrykket, beviser, at det neuro-muskulære System allerede under de ved Havets Niveau forekommende normale Lufttrykssvingninger kan lide af Mangel paa It. Det er derfor heller ikke besynderligt, at de bloddannende Organer, naar Lufttrykket formindskes endnu mere, pirres til forøget Nydannelse af Blodceller. Den Omstændighed, at Bloddannelsen allerede begynder at tiltage i en Højde af 400—500 m., hvor man endnu slet ikke er sig nogen Itmangel bevidst, beviser naturligvis kun, at en Forandring i Almenbefindendet ingenlunde gør sig gældende strax, naar Organismens maximale Ydeevne begynder at aftage.

Psykisk Arbejde.

10. Svingninger i Disposition.

I det foregaaende har vi set, at Muskelkraften er afhængig af forskellige ydre Faktorer som Lysstyrke, Varme og Lufttryk. Det er dog ret usandsynligt, at det er Muskelkraften, der paavirkes af de ydre Omstændigheder. Vi ved jo, at en isoleret Fromuskel er i Stand til at arbejde timevis uden at blive ernæret, og naar den tilsyneladende er fuldstændig udmattet, behøver man kun at udskylle den med en Opløsning af Kogsalt for at gøre det muligt for den at udføre et nyt og ingenlunde ubetydeligt Arbejde. I Betragtning af saadanne Kendsgerninger tør man vel

paastaa, at Musklerne indeholder saa store Energi-mængder, at deres Ydelser næppe paavirkes kendelig af smaa Forandringer af Blodets Hæmoglobinindhold. Derimod er det meget mere sandsynligt, at den centrale Innervation, der bestemmer Muskellens Kontraktioner, er afhængig af Forandringer i Ernæring og især af Oxydationen af de motoriske Centra. Efter denne Opfattelse er det altsaa egentlig ikke Musklerne, men Hjernens Energi, hvis Forandringer vi i det foregaaende har undersøgt; men de praktiske Resultater bliver det samme, enten vi søger Aarsagen til Forandringerne i Musklerne eller i Hjernen.

Gaar vi nu ud fra den Forudsætning, at det hovedsagelig er Hjernecentrerne, hvis Tilstand er afhængig af de meteorologiske Faktorer, saa følger heraf, at ethvert Arbejde af det centrale Nervesystem maa være underkastet lignende Svingninger som Muskelkraften. Naar Centralnervesystemets almindelige Ydeevne varierer under givne Omstændigheder, vil Forandringerne kunne paavises ved et hvilket som helst Arbejde. Betegner vi ved Disposition eller Oplagthed til Arbejde den subjektive Fornemmelse af Ydeevnen, saa vilde altsaa, forudsat at vor Opfattelse er rigtig, ogsaa denne Disposition bl. andet være afhængig af Vejret. Dispositionen er nu desværre under normale Forhold noget yderst vagt, hvis Størrelse aldeles ikke kan angives. Om man er mere eller mindre disponeret, erkender man som oftest kun af, hvorledes Arbejdet gaar fra Haanden. Kun i extreme Tilfælde giver Dispositionen sig til Kende ved særlige Organfornemmelser; man føler sig mat, træt og tung i Hovedet, eller man føler sig let og frisk, Hovedet er klart o. s. v. Der gives dog nogle Mennesker, hos hvem en Formindskelse af Arbejdsevnen næsten stedse ledsages af et mere eller mindre stærkt Anfald af Migræne. Styrken af Hovedmerterne kan naturligvis, naar Sygdommen indfinder sig ret hyppig, nogenlunde vurderes, og saadanne Personer er altsaa virkelig derved i Stand til at „maale“ deres Disposition. I saadanne Tilfælde maatte der altsaa kunne paavises et Forhold mellem det subjektive Befindende og Vejret, dersom Arbejdsevnen og dermed Dispositionen var afhængig af meteorologiske Forhold.

Hr. Professor Dahlberg, Lærer i Geografi ved Officersskolen i København, har stillet et i denne Henseende værdifuldt og omfangsrigt Materiale til vor Raadighed. Han befinder sig netop i den beklagelsesværdige Tilstand, meget hyppig at lide af Migræne, og da han engang mente at have iagttaget, at hans Befindende var afhængig af Barometerstanden, foresatte han sig at undersøge Sagen nærmere. Hver Aften, før han gik i Seng, betegnede han sit Befindende i Dagens Lob ved et Tal: udmærket V, meget godt IV, godt III, temmelig godt II og maadeligt I. Senere optegnede han Barometerstanden for hver Dag efter Meteorologisk Instituts Maanedsoversigter. Jagttagelserne fortsattes i 5 Aar, 1900—1904, saa at der i det hele foreligger 1826 Bestemmelser; Resultaterne af Jagttagelserne er gengivne i Tab. 15. Barometerstandene er inddelt i Grupper paa 5 mm., og i hver Gruppe er det absolutte Antal af de her forekommende Bedømmelser V, IV, III, II og I opførte. Da de forskellige Barometerstande ikke forekommer lige hyppig, kan man ingen Slutning drage af de forskellige Bedømmelsers absolutte Hyppigheder: men de heraf

beregne relative Hyppigheder af de i hver Gruppe forekommende Bedømmelser viser en meget enkel Lovmæssighed: Bedømmelsen „udmærket“ (V) er desto hyppigere, Bedømmelsen „meget godt“ (IV) desto sjældnere, jo større Lufttrykket er. De øvrige Bedømmelser (III, II og I), der forekommer meget sjældnere, viser den samme Tendens til at synke med tillagende Lufttryk, men der findes her mange Und-

Tab. 15.

Luft- tryk	Absolut Hyppighed						Relativ Hyppighed					B
	V	IV	III	II	I	Sum	V	IV	III	II	I	
732—36	4	1	1			9	,444	,111	,111	1,33
737—41	11	8	1		1	21	,524	,381	,048	..	,048	1,33
742—46	19	18	20	5		62	,306	,290	,322	,081	..	3,82
747—51	78	33	26	7	4	148	,527	,223	,176	,047	,027	1,18
752—56	183	76	38	12	5	314	,583	,242	,121	,037	,016	4,33
757—61	286	92	50	14	3	445	,643	,207	,112	,031	,007	4,45
762—66	293	58	41	15	1	411	,713	,141	,107	,036	,002	4,52
767—71	219	50	19	7		295	,742	,169	,061	,021	..	4,63
772—76	74	8	1	3	1	87	,850	,092	,011	,034	,011	4,71
777—81	18	2	3	2		25	,720	,080	,120	,080	..	4,11
781—86	8		1			9	,889		,111	4,78
Sum	1493	349	204	65	15	1826	4,11

tagelser. Disse Undtagelser er dog ganske uden Betydning, hvad vi kan overbevise os om ved at beregne det gennemsnitlige „Belindende“ ved hver Barometerstand. Betegner vi ved n_5, n_4, \dots, n_1 den relative Hyppighed af Bedømmelserne V, IV, ... I, saa bliver allsaa Belindendet B ved hver Barometerstand udtrykt ved:

$$B = 5n_5 + 4n_4 + 3n_3 + 2n_2 + n_1.$$

De saaledes beregnede Værdier er opførte i Kolonne B ; man ser let den Lov, som fremgaar heraf. Indenfor Grænserne 742—776 mm. vokser B næsten proportionalt med Lufttrykket; kun udenfor disse Grænser, altsaa ved de sjældne forekommende meget lave og meget høje Barometerstande, forekommer nogle Uregelmæssigheder. Det gennemsnitlige Belindende for de fem Aar er 4,44; denne Værdi naas aldrig ved et Lufttryk, der er under 757 mm., og ved et Lufttryk over 757 mm. synker B aldrig under Værdien 4,44. Belindendet, Dispositionen, eller hvad man vil kalde det, er altsaa ganske utvivlsomt en Funktion af Lufttrykket.

Om vi i det betragtede Tilfælde skal anse Hovedpinen som Aarsag til Formindskelsen af Arbejdsevnen eller den formindskede Arbejdsevne som Aarsag til Hovedpinen, kan ikke afgøres, og det er iøvrigt ogsaa ligegyldigt. Faktum er, at Centralorganets Tilstand har vist sig afhængig af meteorologiske Forhold. Som vi saa ovenfor, er sandsynligvis ogsaa Svingningerne i Muskelkraften for største Delen af central Oprindelse. Naar Centralnervesystemets Afhængighed af „Vejret“ lader sig godtgøre paa saa forskellige Maader, vilde det ikke være besynderligt, om en

lignende Forbindelse efterhaanden kunde paavises paa de fleste andre Omraader. Saaledes har f. Eks. den norske Læge MAGELSSSEN allerede utvivlsomt bevist, at Organismens Modstandsevne mod Infektionssygdomme, især Scarlatina, er afhængig af Vintertemperaturen¹⁾. Da Magelsssens Arbejde imidlertid er blevet højst forskellig bedømt, paa den ene Side blevet anset som i høj Grad originalt, paa den anden Side stemplet som ganske værdiløst, maa vi nærmere begrunde den her fældede Dom.

Magelsssens Metode er i Princippet den samme, som vi for største Parten har anvendt i det foregaaende; han udjævner Værdierne for de to Fænomener, hvis indbyrdes Forhold skal undersøges, saa længe, til Kurverne bliver overskuelige; men hans praktiske Udførelse af denne Udjævning er saa uheldig som vel muligt. Udjævningens simple Formaal: at eliminere Værdiernes mindre Svingninger, idet de betragtes som tilfældige Fejl, synes slet ikke at være gaaet op for ham. Han tager alene Sigte paa at forandre Værdierne saaledes, at Kurverne enten forløber „parallel“ eller „oppositionelt“. Dette opnaar han let, idet han anvender de usymmetriske Udjævningsformler:

$$(y_2) = {}^1_2(y_1 + y_2); (y_3) = {}^1_3(y_1 + y_2 + y_3); (y_4) = {}^1_4(y_1 + y_2 + y_3 + y_4) \text{ o. s. v.}$$

ganske efter Behag. Udjævner man f. Eks. det ene Fænomen ved Hjælp af den første, det andet Fænomen ved Hjælp af den sidste af disse Formler, saa forskyder man simpelthen derved de to Kurvers indbyrdes Beliggenhed, og Resultatet bliver ikke en Paavisning af et faktisk Forhold, men Frembringelsen af en kunstig Lovmæssighed²⁾. En saadan lader sig dog næppe fremstille, naar der slet ikke eksisterer noget Forhold mellem de to Fænomener; man tør derfor paastaa, at MAGELSSSEN vel har konstateret et Forhold, blot ikke det faktiske.

For at se, hvilket Resultat der fremkommer, naar man gaar rigtig til Værks, har vi underkastet Magelsssens hele Materiale angaaende Scarlatina³⁾ en ny Bearbejdelse. Resultatet findes i Tab. 16. Under A er Aarstallene anførte; T er Vinterens Middeltemperatur for Christiania, angiven i Grader Reaumur. Hver Vinter er regnet fra Oktober i det foregaaende Aar til Marts i det angivne Aar; Middeltemperaturen for disse Halvaar har vi udjævnet to Gange efter Lign. 4 og anført Resultatet i Tabellen. Sc. endelig er Dødeligheden af Scarlatina i Christiania pr. 10000 Indbyggere; disse Tal er kun udjævnedes een Gang. Da Ligning 4 er fuldstændig symmetrisk, kan de to Fænomeners Maxima og Minima ikke forskydes derved, at Værdierne er ulige stærkt udjævnedes. Dette var nemlig nødvendigt, for at Kurven, der erholdes af de stærkt svingende Temperaturværdier, kunde blive ligesaa jævn som Kurven for Scarlatina.

I Fig. 15 er Resultatet grafisk fremstillet; T er Temperaturen, Sc. Dødeligheden af Scarlatina. Kurverne har, som det ses, hverken et parallelt eller et oppositionelt Forløb; Sc. er nærmest at anse som en sammentrængt Gentagelse af T.

¹⁾ Wetter und Krankheit, Heft. 1-5. Christiania 1894-1906.

²⁾ Vi gaar her ikke nærmere ind paa de vilkaarlige Forskydninger og Drejninger af Kurverne, som Magelsssen foretager; som videnskabelig Metode kan denne Fremgangsmaade ikke tages alvorligt.

³⁾ Anf. St. Heft 1, S. 14-16.

Tab. 16.

A	T	Sc.	A	T	Sc.	A	T	Sc.	A	T	Sc.
1855	1,9		1861	0,7	2,6	1873	- 0,1	0,7	1882	- 1,1	2,5
6	- 1,9		5	1,2	1,1	4	+ 0,2	6,0	3	- 0,7	6,0
7	- 1,2		6	1,1	8,3	5	- 0,1	18,1	4	- 0,6	10,3
8	- 0,5		7	- 1,1	16,6	6	- 1,1	22,5	5	- 0,6	12,6
9	0,6		8	1,3	13,3	7	- 1,7	12,3	6	- 0,7	12,8
1860	1,2		9	- 1,1	8,1	8	- 1,1	4,1	7	- 1,0	10,3
1	- 1,5	5,9	1870	- 1,9	7,6	9	- 1,3	2,1	8	- 1,3	5,1
2	- 1,1	13,7	1	- 1,9	4,5	1880	- 1,6	1,7	9	- 1,6	3,3
3	- 0,6	10,1	2	- 1,0	1,1	1	- 1,6	1,5	1890	0,1	3,8

Formen kommer det dog ikke an paa; langt vigtigere er den heraf tydelig fremtrædende Lov. Dødeligheden vokser, naar flere milde Vintre følger efter hverandre, og den bliver desto større, jo mildere Vinteren er. Indtræffer der kun faa milde

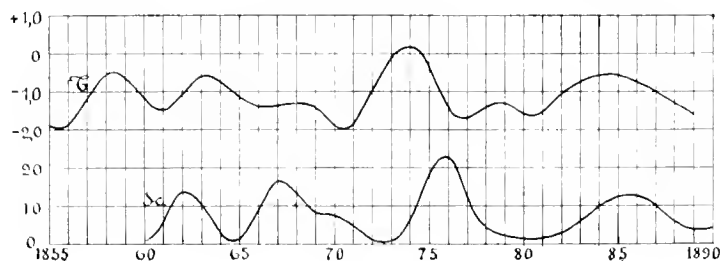


Fig. 15.

Vintre i Træk, saa vokser Dødeligheden først senere og naar ikke nogen betydelig Størrelse; men naar Rækken af milde Vintre afbrydes af nogle meget strenge, da synker Dødeligheden næsten til Nul. Det kan altsaa ikke benægtes, at Scarlatina staar i et simpelt Afhængighedsforhold til Vintertemperaturen, og højst sandsynligt kan lignende Forhold paavises for andre Sygdommes Vedkommende. Men for at finde saadanne Forhold maa man gaa rigtig til Værks; ved Kunstgreb kan man vel tilvejebringe Lovmæssigheder, men ikke paavise Naturens Love.

11. Forskelligartede psykiske Arbejder.

Fakta og Teori. Størrelsen af et psykisk Arbejde kan vi subjektivt nogenlunde vurdere af Størrelsen af den fornødne Opmærksomhedskoncentration. Som Selviagttagelsen lærer os, bestaar der imidlertid en væsentlig Forskel mellem de forskellige Slags psykiske Arbejder. Medens nogle psykiske Arbejder baade med Hensyn til Hastighed og Nojagtighed er fuldstændig afhængige af Opmærksomhedsanspændelsen, idet de vokser med den, vinder andre derimod enten intet eller kun lidt ved en Koncentration af Opmærksomheden. Den første Gruppe kan vi kalde „Kraftydelse“, fordi de bestemmes ved den Energi, som anvendes dertil; den anden

Gruppe, der næsten udelukkende synes at være afhængig af den erhvervede psykologiske Organisations Færdighed, kan vi kalde „Præcisionsarbejder“. Til den første Gruppe hører Udenadslæren, Fastholden af givne Forestillinger, og Innervationen af vilkaarlige Muskler — om man da vil regne dette for et psykisk Arbejde. At Størrelsen, Hastigheden og som oftest ogsaa Nojagtigheden af saadanne Arbejder vokser med Opmærksomhedsanspændelsen, er en dagligdags Erfaring, som det her ikke er nødvendigt at fore Bevis for. Ganske anderledes forholder det sig derimod med den anden Gruppe.

Til Præcisionsarbejderne regner vi Skelnen og Reproduktion af associerede Forestillingsrækker. At skelne mellem to Fornemmelser eller Forestillinger fordrer ingen særlig Opmærksomhed, idet denne Proces i Regelen er umiddelbart given med Bevidsthedstilstandene. Undertiden lykkes det ved større Anspændelse af Opmærksomheden at opdage Forskelle, som før er undgaaede os, men denne Anspændelse er meget ringe, naar da ikke særlig vanskelige Omstændigheder er til Stede; oftest gælder det kun om ikke at være uopmærksom. Der kan kun være Tale om en større Opmærksomhedskoncentration ved saadanne Arbejder, naar ydre eller indre Forstyrrelser skal hæmmes eller holdes borte; men dette angaar jo i og for sig ikke Arbejdet. Reproduktionen af indøvede Forestillingsrækker kræver heller ingen Anspændelse af Opmærksomheden. Talrækken, Alfabetet og lignende kan man fremsige fejlfrit, medens Tankerne er optagne af ganske andre Ting; ja man vilde vel endog næppe vide, hvorledes man egentlig skulde bære sig ad med at fremsige en saadan Række med Opmærksomhed. Til Reproduktionerne af indøvede Forestillingsrækker hører ogsaa hos øvede Regnere Udførelsen af simple Beregninger. Er Talrækken $7 + 5 + 8 + \dots$ given, saa reproducere Tallene $7 + 5$ umiddelbart Summen 12, denne i Forbindelse med det følgende Tal reproducere 20 o. s. v. Disse Operationer fordrer slet ingen Opmærksomhedsanspændelse; og de udføres, som Erfaringen viser, hverken hurtigere eller nojagtigere, fordi en Anspændelse finder Sted. Det eneste, som man kan opnaa ved en større Anspændelse af Opmærksomheden, er en større subjektiv Vished om Regningens Rigtighed. Hos de fleste Mennesker, som regner motorisk, d. v. s. ved Hjælp af Talebevægelser, sker dette paa den Maade, at der ved Siden af Talebevægelserne opstaar et visuelt Skema, i hvilket de successive Summer indordnes. Idet man saaledes ser Summerne i deres rigtige Stilling til Addenderne, ved man, at Additionen er rigtig. Da disse samtidige Operationer med to forskellige Billedrækker fordrer et større Arbejde, fuldføres de naturligvis ogsaa kun under en større Anspændelse.

Drejer det sig om Reproduktioner af ikke helt indøvede Forestillinger, f. Eks. om Beregninger, der skal udføres af øvede Regnere, saa fordres der ogsaa en større Anspændelse. Men i dette Tilfælde foreligger der heller ikke rene Reproduktioner. Hæver Addenderne ikke straks Summerne over Bevidsthedstærskelen, maa disse Tal findes ad Omveje, hvad der f. Eks. kan opnaas ved Hjælp af det nylig omtalte visuelle Skema. Den ene Addend stilles da i Forlængelsen af den anden, og man ser paa denne Maade Summen af Skemaet. For ikke-visuelle Individets

Vedkommende kan Operationen blive meget sværere, idet f. Eks. en Addend deles i to Dele, af hvilke den ene er det dekadiske Komplement til den anden Addend, og til denne runde Sum lægges saa den anden Del. I disse og alle analoge Tilfælde drejer det sig øjensynligt om noget ganske andet end en blot og bar Reproduktion; medens nogle Forestillinger reproduceres, maa andre holdes fast, hvad der stadig kræver en særlig Koncentration af Opmærksomheden. Vi er her lige ved Grænsen af den egentlige Tænken, hvor alle disse Virksomheder: Reproduktion, Skelnen og Fastholden af Forestillinger samtidig finder Sted.

Hvad der her er anført, kan umiddelbart konstateres ved Selviagttagelse; Resultaterne er iøvrigt allerede forlængst bekræftede af LEHMANN ved Maalinger. Han fandt, at hverken Skelnen mellem givne Fornemmelser eller Forestillinger, eller Reproduktion af indøvede Forestillingsrækker fordrede saa stort Arbejde, at et samtidigt Muskelarbejde hæmmedes derved. Reproduktionen af ikke helt indøvede Forestillinger, saaledes som den forekommer ved Addition af flercifrede Tal og i endnu højere Grad ved Multiplikation, medførte altid en maalelig Hæmning af det samtidige Muskelarbejde; denne Hæmning blev desto større, jo vanskeligere Regningerne var, og naaede sit Højdepunkt, naar der blev stillet den Fordring til Forsøgspersonen, at han skulde angive Facit af Regningerne, altsaa huske de successive Resultater¹⁾. Senere paavistes det, at det særlig var Inkommelsespræstationerne, der lagde Beslag paa Arbejdet; ved Udenadslæren af en Række meningsløse Stavelser voksede Arbejdet med Kvadratet paa Antallet af Led i Rækken²⁾. Alt dette stemmer altsaa fuldstændig med de Resultater, som man kommer til ved Selviagttagelse.

Der gives dog endnu en Vej, ad hvilken vi kan komme til de samme Resultater. Dersom de psykiske Arbejder deler sig i to Grupper, der beror paa væsentlig forskellige Virksomheder, saa er det ret sandsynligt, at en Person, der er i Besiddelse af naturlige Anlæg for et Arbejde af den ene Gruppe, ogsaa vil være duelig til andre Arbejder af den samme Gruppe, medens han maaske slet ikke kan yde noget af Betydning med Hensyn til Arbejder af den anden Gruppe. Hvis man derfor undersøger et større Antal Forsøgspersoners Præstationer paa forskellige Omraader, saa vil der sandsynligvis vise sig en vis Overensstemmelse mellem de til hver Gruppe hørende Præstationer, medens Præstationerne i de to forskellige Grupper af Arbejder slet ikke stemmer overens. Dette bekræftes fuldstændigt af Erfaringen. Undersøgelser af OEHRN³⁾, SPEARMAN⁴⁾, EBBINGHAUS⁵⁾, POHLMANN⁶⁾ og KRÜGER & SPEARMAN⁷⁾ have alle fort til det samme Resultat. Arbejder, der tilsyne-

¹⁾ Die körperlichen Äusserungen psychischer Zustände. II Teil, S. 210—237

²⁾ Elemente der Psychodynamik. S. 341—351.

³⁾ Experimentelle Studien zur Individualpsychol. Kraepelin, Psychol. Arbeiten. Bd. 1. S. 116.

⁴⁾ General Intelligence. Amer. Journ. of Psychol. Bd. 15, S. 268 o. f.

⁵⁾ Über eine neue Methode zur Prüfung geistiger Fähigkeiten. Zeitschr. für Psychol. Bd. 13, S. 429—32.

⁶⁾ Zur Lehre vom Gedächtnis. Berlin 1906. S. 51—54.

⁷⁾ Die Korrelation zwischen verschiedenen geistigen Leistungsfähigkeiten. Zeitschr. für Psychol. Bd. 44, S. 75—80, 99.

ladende er ret forskellige, som Skelnen mellem Lysintensiteter, Tonhøjder og Former (Tælling af Bogstaver), Addition af eencifrede Tal og Kombineren (Supplering af ufuldstændig Tekst) viser en høj Korrelation, paa den ene Side indbyrdes, paa den anden Side med den „almindelige Intelligens“, der til Dels fremgaar af Elevernes Rækkefølge i Klassen. Derimod viser Udenadslæren ingen Korrelation hverken med de nævnte Arbejder eller med „Intelligensen“. Herfra gives dog een Undtagelse, idet WINCH¹⁾ og til Dels ogsaa POHLMANN hos Piger har paavist en Korrelation mellem Hukommelsespræstationerne og Intelligensen. Men denne Undtagelse kan naturligvis meget vel bero derpaa, at de paagældende Pigers Intelligens hovedsagelig er bedømt af deres Præstationer paa Hukommelsens Omraade. Ser vi bort herfra, forer de omtalte Undersøgelser ligeledes til en Deling af de psykiske Arbejder i de oftere nævnte Grupper.

Denne Forskel mellem de to Slags psykiske Arbejder var vi aldeles ikke paa det rene med, da vi besluttede at bestemme Svingningerne af den psykiske Arbejdsevne ved daglige Maalinger. Vi begyndte med en Undersøgelse af Hukommelsen, men efter fire Maaneder blev den atter opgiven, fordi de praktiske Vanskeligheder var saa store, at det forventede Resultat næppe kunde svare til Ulejligheden. Idet vi gik ud fra den Betragtning, at det ikke kom an paa Arbejdets Art, foretog vi derefter en Bestemmelse af Additions-hastigheden, hvilken Bestemmelse var meget lettere og bekvemmere at gennemføre. Disse forskellige Undersøgelser og Resultaterne deraf skal senere udførlig omtales: her fremhæver vi kun Hovedsagen, at de to Slags Arbejder viste helt forskelligartede Forhold overfor de meteorologiske Fænomener, hvilket jo kun er et yderligere Bevis for den Væsenforskel, der bestaar mellem dem.

Da disse Resultater i Slutningen af 1906 begyndte at skinne igennem, opstod det ret naturlige Spørgsmaal, om det ikke var muligt at udfinde de fundamentale psykofysiske Fakta, hvorpaa Forskellen mellem de to Grupper beror. Ganske haablost syntes dette Foretagende os ikke. Betragter vi først Præcisionsarbejderne, saa giver Selviagttagelsen os et utvivlsomt Fingerpeg. Det ved første Øjekast ret overraskende Faktum, at Skelnen og Reproduktion staar i Forhold til hinanden, vil synes mindre mærkeligt, naar man betænker, hvilken Betydning Reproduktionen har for Skelneprocessen. Talrige lagttagelser taler for, at Fornemmers Identificering og altsaa ogsaa Skelnen mellem givne Fornemmelser ikke alene beror paa Fornemmelsernes Art og Styrke, men ogsaa paa deres totale Indhold, *s.* Skelnen mellem Fornemmelser muliggores kun ved en Række psykiske Momenter, der næppe kan opløses i deres Bestanddele gennem psykologisk Analyse, men tilkendegiver deres Tilstedeværelse derved, at nu og da enkelte Momenter bliver bevidst²⁾.

¹⁾ Immediate memory in school children. Brit. Journ. of Psychol. Vol. 1. S. 127.

²⁾ Elemente der Psychodynamik S. 353–366. Den her S. 353, forekommende Bemærkning, at man hidtil i Psykologien ikke har lagt stor Vægt paa Fornemmelsernes Indhold, er for saa vidt ikke korrekt, som HÖFFDING allerede i den første Udgave af sin Psykologi (København 1882) saavel som i alle følgende Oplag har anført Fakta, der gør det sandsynligt, at de saakaldte enkle Fornemmelser er ret komplicerede Forbindelser. Senere har MÜNSTERBERG (Neue Grundlegung der Psychophysik; 1890) frem-

Særlig for Sammenligningen af successive og kun i Intensitet forskellige Fornemmelser spiller Fornemmelsens Indhold sandsynligvis Hovedrollen, fordi den først optrædende Fornemmelse slet ikke længere besidder sin særlige Intensitet, naar den følgende Fornemmelse, der skal sammenlignes dermed, indtræder. Holder man i dette Tilfælde sin Opmærksomhed rettet paa den første Fornemmelse, saa bestaar der, efter at den er ophørt, en Tilstand, der vel kun kan beskrives som en yderst levende Forestilling, en Erindring om Fornemmelsen. Indtræder nu den anden Fornemmelse, saa vil enten den givne Tilstand vedvare uden væsentlig Forandring, kun meget mere levende — og da kalder man de to Fornemmelser ens — eller man føler, ofte næsten med et Chok, en Forandring af Tilstanden, og man kalder da de to Fornemmelser forskellige. Disse Tilstandsændringer, der alt efter Omstændighederne optræder mere eller mindre bestemt, er næsten altid følelsesbetonede: den bestemte Vedvaren eller Forandring af den først givne Tilstand kan være stærkt lystbetonet, medens Ubestemthed i Tilstandsændring stedse er ulystbetonet. Hvad man oplever ved bevidst „Sammenligning“ af enkelte Fornemmelser, er kun disse emotionelt farvede Tilstandsændringer tillige med den hele Tilstands sproglige Benævnelse, der nundgaelig indfinder sig.

Man kan imidlertid ogsaa, naar den første Fornemmelse er indtraadt, straks vende sin Opmærksomhed mod den sidst indtrædende. Da forsvinder Forestillingen om den første forholdsvis hurtigt, og da de to Tilstande ikke mødes i Bevidstheden, bliver Dommen subjektivt og objektivt mere usikker, hvad der giver sig til Kende derved, at Skelnedygigheden bliver ringere, Fejlspredningen større. Da der i dette Tilfælde ikke kan være Tale om nogen bevidst Sammenligning af to Tilstande, kan man være tilbøjelig til at antage en „absolut“ Dom. Men en saadan linder faktisk ikke Sted, idet Bedømmelsen af den sidst indtrædende Fornemmelse erfaringsmæssig stedse er afhængig af den første¹⁾; „Sammenligningen“ beror altsaa i dette Tilfælde paa en fuldstændig ubevidst Proces. En vis Øvelse er sandsynligvis nødvendig, for at en ubevidst Sammenligning overhovedet kan komme i Stand. Undertiden forekommer det nemlig, at uøvede Personer erklærer sig ude af Stand til at skelne mellem to successive Pirringer, selv om Intensitetsforskellen er overordentlig stor. Man behøver da kun at instruere dem om udelukkende at henvende Opmærksomheden paa den først indtrædende Fornemmelse; da forandres Forholdet pludselig, Dommen bliver sikrere og Skelnedygigheden ikke synderlig ringere end for de fleste andre Personers Vedkommende.

Analysen af de enkelte Fornemmelers Sammenligning viser altsaa, at denne Proces ligesaa vel kan forløbe ubevidst som bevidst; men selv naar man er sig den bevidst, iagttager man intet andet end en hyppig emotionelt farvet Vedvaren hævet Fornemmelsernes Indhold som den eneste mulige Forklaring af den Kendsgerning, at vi er i Stand til at sammenligne successive Fornemmelser med Hensyn til deres Intensitet (sml. især Anf. St. S. 54—55). Münsterbergs Mening, at Indholdet udelukkende hidrører fra Muskelspændinger, holder utvivlsomt ikke Stik.

¹⁾ Lehmann: Beiträge zur Psychodynamik der Gewichtsempfindungen. Archiv f. Psychol. Bd. 6. S. 460—462.

eller Forandring af en given Tilstand, hvorefter Fornemmelserne bedømmes henholdsvis identiske eller forskellige. Der foreligger altsaa her en, som det synes, ganske elementar „Oplevelse“, der ikke nærmere kan bestemmes. Men den Kendsgerning, at successive Fornemmelser, kun forskellige i Intensitet, kan sammenlignes med Hensyn til deres Intensitet, gør den Antagelse meget sandsynlig, at de saakaldte enkle Fornemmelser er komplicerede Tilstande, hvis af associerede Elementer dannede Indhold ikke forandres, idet Fornemmelserne bliver Forestillinger. Jo rigere Fornemmelsernes Indhold er, jo flere Enkeltheder de rummer, desto finere bliver Skelnedygtigheden, fordi de to Fornemmelser plus deres totale Indhold vanskeligere bliver fuldstændig kongruente og altsaa ikke saa let identificerede. Men er Fornemmelsernes Indhold stort, tyder det paa et stort Antal centrale Ledningsbaner, der ligeledes maa være uddannede, for at f. Eks. en Addition kan komme i Stand som simpel Reproduktionsproces. Forholdet mellem de to Virksomheder saavel som deres karakteristiske Præg som Præcisionsarbejder bliver herved forstaaeligt.

Kombinationsevnen, der efter Ebbinghaus' Metode bestemmes ved Supplering af en ufuldstændig Tekst, bestaar, som det let kan indses, i Hovedsagen af en Samvirken af Reproduktionsvirksomheden og Skelneevnen: iringere Grad kommer her ogsaa en Fastholden af Forestillingerne i Betragtning. Tekstens givne Ord reproducerer nemlig først andre Ord, der i Forbindelse med de givne reproducerer mere eller mindre fuldstændige Helhedsbilleder. Disse Billeder maa forelobig holdes fast og sammenlignes indbyrdes, idet det er Forsøgspersonens Opgave at afgøre, hvilket af de forskellige Billeder der giver den største Sammenhæng og den bedste Mening. Kombinationens Forhold til de øvrige Præcisionsarbejder er altsaa let at forstaa.

Som OEHRN har paavist, staar Læsning og Skrivning i høj Korrelation f. Eks. til Addition¹⁾. Dette kan heller ikke synes besynderligt, da de centrale Processer, Skelnen og Reproduktion, spiller en ikke uvæsentlig Rolle ved disse motoriske Funktioner. Hvor dette ikke er Tilfældet, som f. Eks. ved Bestemmelse af den simple Reaktions Tid, er det heller ikke at vente, at en større Korrelation til de psykiske Arbejder kan paavises, idet Muskelkontraktionernes større eller mindre Hastighed maa udøve en stor Indflydelse. Vi skal senere se, at det forholder sig saaledes.

Betragter vi nu den fra de andre Arbejder fuldstændig isolerede Udenadslæren, der gaar ud paa at fastholde givne Forestillinger, saa er den som allerede fremhævet næsten udelukkende afhængig af Opmærksomhedskoncentrationen. Det gælder ved Udenadslæren netop om, at alle fremmede Forestillinger hæmmes, og at kun de Forestillinger, der skal holdes fast, er i Bevidstheden, og dette opnaas desto fuldstændigere, jo mere Opmærksomheden fæstes paa dem. Efter Banningsteorien har Opmærksomhedskoncentrationen til Følge, at de Banninger, der finder Sted mellem de successive Forestillinger, begrænses til disse Forestillinger, og jo større

¹⁾ Sml. Krüger & Spearman. *anf. St.* S. 99.

altsaa den centrale Energiomsætning og folgelig Baningen er, desto lettere og hurtigere maa Forestillingsrækken blive lært udenad. Evnen til at fastholde Forestillingerne vokser altsaa med Energien af de centrale Processer, for hvis Størrelse Baningskoefficienterne giver os et relativt Maal. Paa den anden Side maa denne Evne være desto mindre, jo finere Skelnedygtheden er, da som allerede ovenfor omtalt en finere Opfattelse af Forskel beror paa et større Antal Ledningsbaner. Men med Antallet af Baner vokser ogsaa ved Læren af nye Forestillingsrækker Muligheden for Dannelse af Siderækker, hvorved den associative Saammenknytning i høj Grad vanskeliggøres¹⁾. Det maa altsaa ventes, at Evnen til at holde en Forestillingsrække fast vokser med Baningskoefficienten, men er desto mindre, jo finere Skelnedygtheden er.

Ekspcrimental Prøve paa Teorien. Naar man vil undersøge de her omtalte Korrelationer, vil man ganske naturligt være henvist til at arbejde med Lydintensiteter. Baade hvad Lysintensiteter, Lyskvaliteter, Vægt og Tryk angaar, er Skelnedygtheden nemlig i høj Grad afhængig af periferer Forhold, medens Skelnen mellem Tonhøjder, særlig naar man forlanger Angivelse af Forskellens Retning, er afhængig af den specielle musikalske Begavelse. Skelnen mellem Lyd af forskellig Styrke frembyder derimod for det første den Fordel, at den hos Mennesker med normal Hørelse saa vidt vides ikke forstyrres af periferer Momenter, saa at den centrale Skelneprocess her fremtræder renest. For det andet er kun laa Mennesker paa dette Omraade i Besiddelse af særlig Øvelse, fordi Skelnen mellem Lydintensiteter ikke finder særlig Anvendelse i det praktiske Liv. Endelig faar man ved Bestemmelsen af Skelnedygtheden for Lydintensiteter tillige en Værdi for Baningskoefficienten, saa at denne folgelig ikke kræver nogen speciel Undersøgelse. Føjer man hertil en Bestemmelse af Additionshastigheden og Udenadslæren, saa kan Korrelationerne undersøges.

En saadan Undersøgelse anstilledes i November og December 1906 paa nogle Studerende, fem mandlige og to kvindelige, der just arbejdede i Laboratoriet. De Studerende svarede saa lidt som muligt til de Fordringer, der bør stilles til et saadant Forsøgsmateriale, idet deres Øvelse i forskellige Retninger var yderst forskellig. Nogle havde taget Del i psykologiske Undersøgelser, andre derimod ikke. To af Forsøgspersonerne kunde næsten kaldes professionelle Regnere, de ovrige havde kun middelmaadig Øvelse i Regning, og paa samme Maade forholdt det sig med Hensyn til Udenadslæren. Hukommelsens Modaliteter var ogsaa meget forskellige; de fleste var vel visuel-motoriske, een Person horte derimod til den indifferente Type, en anden til den auditiv-motoriske, og en tredje var udpræget typografisk-visuel. Dersom der under disse forstyrrende Omstændigheder kan paavises Korrelationer, tor man vel antage, at de bliver endnu mere fremtrædende, naar en mere ensartet Gruppe undersøges. Forsøgene fandt Sted 2 Gange om Ugen, Kl. 1—2. I det hele blev der arbejdet otte Gange, hver Gang efter det samme Skema. Først blev en Stavelserække lært udenad, derpaa fulgte fem dels op- dels nedstigende

¹⁾ Müller und Pilzecker: Zur Lehre vom Gedächtnis. S. 134—157.

Rækker af Lydintensiteter til Bestemmelse af Forskelsopfattelsen, og saa Addition i fem Minutter. Efter en kort Pavse fulgte igen fem Rækker Lydintensiteter, og tilsidst lærtes en Stavelserække ndenad. Paa to Dage blev der desuden indskudt en Bestemmelse af Reaktionstiden for og efter Additionerne. Anordningen og Resultaterne af disse forskellige Forsøg skal nu nærmere omtales.

Rækkerne, der skulde læres ndenad, bestod af ti meningsløse Stavelser, der fremstilledes med Hensynstagen til alle nødvendige Forsigtighedsregler¹⁾. Rækkerne fremvistes ved Hjælp af en stor roterende Tromle; Stavelserne var skrevne paa lange Papirstrimler, der kunde udspændes paa Tromlen; de korte Bogstaver var 4 cm. høje, saa at Stavelserne bekvemt kunde læses af alle Forsøgspersonerne. Hver Stavelse var synlig i 0,75 Sek.; Intervallet mellem de enkelte Gentagelser var 3 Sek. Den første Forsøgsdag viste det sig, at ti Gentagelser af Rækken var for stort et Antal. Rækken blev derfor senere kun læst otte Gange, og et Minut efter Gennemlæsningen blev Associationsfastheden undersøgt ved Hjælp af Ordningemetoden. Hver Forsøgsperson fik en Konvolut, der indeholdt de ti Stavelser, trykte paa smaa Sedler. Stavelserne ordnedes, og Resultatet protokolleredes for hver Forsøgsperson. Af Protokollen kunde da senere dels Antallet af rigtige Associationer, dels Antallet af Stavelser, der befandt sig paa rette Plads, sammentælles. Da den første Dags Forsøgsresultater maatte udskydes, har vi i det hele paa denne Maade prøvet 14 Rækker Stavelser. I Tab. 17 er Resultaterne for de syv Forsøgspersoner, A, B, . . . G, opførte; *O* er det hele Antal rigtig ordnede Stavelser, *Ass.* Antallet af fastholdte Associationer. Tallene for de to Rækker staar i næsten konstante Forhold til hinanden, hvad der ikke er absolut nødvendigt: man kan f. Eks. i en Række paa ti Led have syv rigtige Associationer, medens der ikke findes nogen Stavelse paa rette Plads. Summen $O + Ass.$ giver følgelig det nøjagtigste Udtryk for den opnaaede Associationsfasthed; denne Størrelse findes ogsaa i Tabellen.

Additions hastigheden bestemtes ved Hjælp af Kraepelins Regnehefte efter de fortløbende Additioners Metode. Uden at Summerne nedskreves, adderedes Rækker af eencifrede Tal indtil 100; saasnart Summen 100 naaedes eller lige overskredes, satte Forsøgspersonen en Streg og noterede da det sidste Ciffer i Summen; med dette sidste Ciffer begyndtes den nye Addition. Der blev hver Dag adderet nøjagtig i 5 Min. uden Afbrydelse, i det hele 8 Gange. I Tab. 17 er i Rækken *Add.* Middeltallene af de i 5 Min. udførte Additioner anførte.

Bestemmelsen af Reaktionstiden udførte vi paa følgende Maade. Der forelagdes hver Forsøgsperson et Blad Papir, paa hvilket der var tegnet et Kvadrat, hvis Sidelinie var 5 cm.; dette Kvadrat var ved finere Linier delt i 100 smaa Kvadrater. Paa et givet Signal begyndte Forsøgspersonerne saa hurtigt som muligt med Blyant at skrive et \times i hvert af de smaa Kvadrater. Proven varede hver Gang nøjagtig et halvt Minut. Af Antallet af Kryds kan man beregne Middeltiden, som medgaar til Skrivning af et Kryds; denne Tid *t*, angiven i Tusindedele Sek., findes i Tab. 17. Da Skrivning af et Kryds tillige med Bevægelsen af Blyanten til næste

¹⁾ Lehmann: Psychologische Methodik. S. 69—70.

Kvadrat fordrer tre forskellige Bevægelser, naar man af Værdierne t meget nær den enkle naturlige Reaktionslid ved Division med 3.

Skelnedygtigheden for Lydstyrke bestemtes ved Hjælp af Lehmanns Faldfonometer. For at undgaa forstyrrende Efterklang dæmpedes Zinkpladen, idet et tykt Stykke Karton, der var forsynet med Huller der, hvor Kuglerne faldt, laa løst paa Zinkpladen. Lyden blev herved mere kortvarig, og befriedes for Bilyde, hvad der lettede Sammenligningen betydeligt. Normalpaavirkningen var $r = 256$ og kom stedse foran den variable Paavirkning. Den simplificerede Konstaansmetode, der udelukkende egner sig for Masseundersøgelser, anvendtes¹⁾. To Rækker af Værdier, nemlig 86, 126, 166, 206, 246, 286, 326 og 106, 146, 186, 226, 266, 306, 346, mellem hvilke der veksledes uregelmæssigt uden Forsøgspersonernes Vidende, blev systematisk gennemgaaede, dels i opstigende og dels i nedstigende Retning. Vi erholdt paa denne Maade de sædvanlige tre Spredningskurver for g -, u - og k -Dømme, af hvilke, efter at Kurverne er udjævnedes, Værdierne $^{1/2}(R_{II} + r_{20})$, $(r_2)w$ og $^{1/2}(r_{II} + r_2u)$ kan bestemmes. I Tab. 17 er disse tre Værdier opførte i Rækkerne R_{II} , r_2 af w ,

Tab. 17.

	A	B	C	D	E	F	G
R_{II}	189,5	235,3	212,3	205,0	189,2	226,8	220,2
r_2	167,2	201,3	181,0	185,6	163,2	201,0	194,7
r_2 af u	172,2	204,2	184,2	190,3	163,6	201,6	198,0
r_{II}	116,8	171,8	153,5	167,7	140,1	180,3	171,8
ρ	0,317	0,213	0,293	0,275	0,362	0,269	0,239
U	0,087	0,132	0,122	0,076	0,101	0,095	0,099
$10^6 \rho U^2$	264	371	137	165	369	188	231
<i>Add.</i>	526	168	198	272	295	194	230
<i>O</i>	115	116	136	96	135	129	124
<i>Ass.</i>	98	98	120	78	120	112	107
<i>O + Ass.</i>	213	214	256	174	255	241	231
t	803	866	1018	966	841	913	763

og r_{II} . Desuden forekommer endnu en Størrelse r_2 , der er alledet ved Hjælp af Baningsteorien paa følgende Maade. Ifølge Teorien har man²⁾

$$\frac{z + R_{II} + ur^p}{z + r} = K = \frac{z + r}{z + r_{II} + u \cdot r^p} \quad (5)$$

Størrelsen z er saa lille i Forhold til de i disse Maalinger forekommende Størrelser af R_{II} , r og r_{II} , at den ganske kan lades ude af Betragtning. Da man endvidere har:

$$u \cdot r^p = \rho = \frac{r}{r} \cdot \frac{r_2}{r} \quad (6)$$

antager Lign. 5 følgende Form:

$$\frac{R_{II}}{r} + \rho = K = \frac{r}{r_{II} + \rho \cdot r} \quad (7)$$

¹⁾ Psychologische Methodik. S. 97.

²⁾ Elemente der Psychodynamik. S. 86.

Da R_H , r og r_H er bekendte Størrelser, kan ρ beregnes af Ligningen. Den saaledes fundne Værdi af ρ er ogsaa angiven i Tab. 17. Ved Hjælp af Lign. 6 kan da endvidere r_2 beregnes; disse Værdier findes ligeledes i Tab. 17. Som det ses, afviger de kun lidt fra de af u -Dommene uden teoretiske Forudsætninger afledede Værdier for r_2 og afgiver folgelig et nyt Bevis for Baningsteoriens Rigtighed. De af Lign. 6 og 7 fundne Værdier for r_2 og ρ er dog sikkert nøjagtigere end de, der umiddelbart er afledede af u -Dommene, for det første fordi R_H og r_H kan allede med større Nøjagtighed af de paagældende Spredningskurver end r_2 , der er afhængig af Maximumpunktets altid noget usikre Beliggenhed, og for det andet, fordi et større Antal Værdier, nemlig samtlige g - og k -Domme, kommer i Betragtning ved den teoretiske Bestemmelse af r_2 . Vi lægger derfor de af Lign. 6 og 7 beregnede Værdier til Grund for vore følgende Betragtninger.

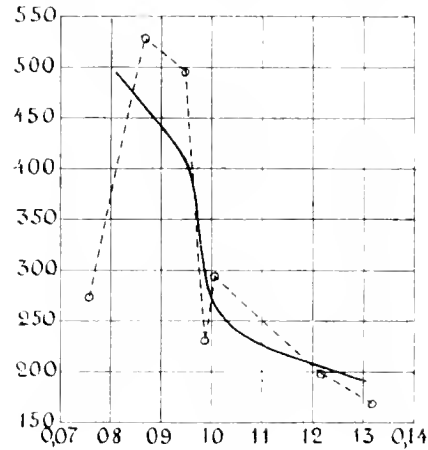


Fig. 16.

Der staar endnu tilbage at bestemme Skelnedygtheden U . Da r_2 bliver vurderet lig r og R_H netop mærkelig større end r , er Skelnedygtheden altsaa desto finere, jo mindre Differensen $R_H - r_2$ er. Folgelig er:

$$U = \frac{R_H - r_2}{r}. \text{ Det kan forøvrigt let bevises, at } U = K - 1. \text{ Ifølge Lign. 7 er}$$

$$\text{nemlig: } \frac{R_H}{r} + \rho = \frac{R_H + r - r_2}{r} = 1 + \frac{R_H - r_2}{r} = 1 + U = K.$$

Vi kan nu gaa over til Bestemmelsen af Korrelationerne, idet vi anvender den samme Fremgangsmaade, som allerede oftere har ydet os god Tjeneste. Vi af-sætter altsaa f. Eks. simpelthen Additionshastigheden som Funktion af Skelnedygtheden og faar da Fig. 16, hvor de ved punkterede Linier forbundne Punkter repræsenterer Værdierne for de enkelte Forsøgspersoner. For at den Lovmæssighed, der her gør sig gældende, kan træde tydeligere frem, kan vi udjævne Værdierne. Rigtignok er Argumenterne i det foreliggende og i alle analoge Tilfælde ikke ækvidistante, men dette kan ikke berede os større Vanskeligheder, da det er nødvendigt at foretage en stærk Udjævning udelukkende ved Hjælp af Differenserne af første Orden. Det er da let at anvende dividerede Differenser.

Lad Argumenterne være: $x_1 \quad x_2 \quad x_3$
 deres Differenser: $d_1 \quad d_2$
 og de tilsvarende Funktionsværdier: $y_1 \quad y_2 \quad y_3$.

Til Midten x_μ mellem x_1 og x_2 svarer Funktionsværdien $y_\mu = \frac{1}{2}(y_1 + y_2)$, og til Midten x'_μ mellem x_2 og x_3 Funktionsværdien $y'_\mu = \frac{1}{2}(y_2 + y_3)$. Men nu er Differensen $x'_\mu - x_2 = \frac{1}{2}d_2$, og Differensen $x_2 - x_\mu = \frac{1}{2}d_1$, altsaa bliver den udjævnedes Funktionsværdi (y_2).

$$(y_2) = \frac{y_1 + y_2}{2} + \frac{d_1}{d_1 + d_2} \cdot \frac{y_3 - y_1}{2}. \quad (8)$$

Sættes i Lign. 8 $d_1 = d_2$, gaar denne Ligning over til Ligning 4; man kan altsaa ligesaa godt udjævne Funktionsværdier af ikke æquidistante Argumenter efter Lign. 8 som Funktionsværdier af æquidistante Argumenter efter Lign. 4. Anvender vi denne Fremgangsmaade paa Additions hastigheden, faar vi Værdierne (*Add.*) i Tab. 18, hvor U er Skelnedygtigheden og *Add.* de maalte Værdier for Additions-

Tab. 18.

U	<i>Add.</i>	(<i>Add.</i>)	$10^5 \rho U^2$	$O + A$	($O + A$)
0,076	272	..	165	174	..
0,087	526	463	188	211	217
0,095	494	411	231	231	225
0,099	230	296	264	213	226
0,101	295	262	369	255	235
0,122	198	204	371	214	235
0,132	168	..	437	256	..

hastigheden. Værdierne (*Add.*) bestemmer den fuldtoptrukne Kurve i Fig. 16. Som det var at vente, vokser Additions hastigheden stærkt med aftagende Værdier af U .

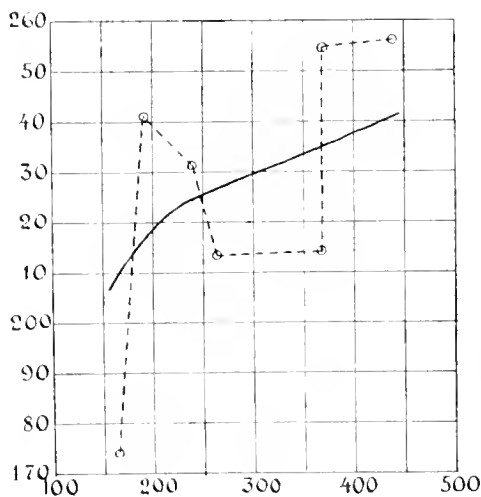


Fig. 17.

Forholdet grafisk, idet $10^5 \cdot \rho \cdot U^2$ er afsat som Abscisse og som Ordinater dels ($O + A$), der bestemmer den fuldtoptrukne Kurve, dels $O + A$. Udenadslæren vokser altsaa, som det ses, baade med ρ og med U og staar altsaa i skarp Modsætning til Additions hastigheden, der vokser med U .

Ifølge ovenstaaende Bemærkninger (S. 188) maa man endvidere vente, at Evnen til at lære udenad vokser med Produktet $\rho \cdot U$. Dette er vel ogsaa Tilfældet, men den vokser endnu stærkere med Produktet $\rho \cdot U^2$. Denne store Afhængighed af U er utvivlsomt kun en Tilfældighed; Antallet af vore Forsogspersoner er saa lille, og deres individuelle Ejendommeligheder saa udprægede, at man ikke kan lægge stor Vægt paa en saadan Omstændighed. Vi haaber snart at kunne undersøge Sagen paa et større Forsøgsmateriale; men i foreliggende Tilfælde er Korrelationen til $\rho \cdot U^2$ utvivlsom. I Tab. 18 har vi for at undgaa Broker angivet Værdierne $10^5 \cdot \rho \cdot U^2$ samt $O + A$ og de ved Hjælp af Lign. 8 udjævnede Værdier ($O + A$). Fig. 17 fremstiller

Reaktionstiden t i Tab. 17 viser en forøvrigt ikke betydelig Korrelation til Additionshastigheden, hvilket heller ikke kan vække Forundring, da i alt Fald Flertallet af Forsøgspersonerne adderede motorisk, ved Hjælp af Taleklangbilleder. Vi vil imidlertid ikke gaa nærmere ind herpaa, da Sagen i denne Sammenhæng ikke har større Interesse. Det skal kun endnu bemærkes, at Spearman's „almindelige Intelligens“ maa vokse saavel med Baningens Styrke som med Skelnedygtigheden og altsaa er bestemt ved ${}^{\rho}U$. Det er derfor forstaaeligt, at denne Storrelse staar i Korrelation til Additionshastigheden, der ligeledes er afhængig af ${}^{\rho}U$, men derimod opviser meget ringere Korrelation til Udenadslæren, der er bestemt ved $\rho \cdot U$.

Da Udenadslæren og Additionshastighed, som vi nu har set, repræsenterer to forskellige Slags psykiske Arbejder, forstaas Forskellen mellem deres daglige Svingninger, der i det følgende skal undersøges, uden Vanskelighed.

12. Additionshastigheden.

Additionshastigheden undersøgte vi efter de fortløbende Additioners Metode (sml. ovenfor S. 189). Vore Regnelæfter havde 12 Kolonner paa hver Side, i hver Kolonne 50 cencifrede Tal. Hver Morgen adderedes 7 Kolonner, enten før eller efter Dynamometermaalingerne. Tiden, der medgik hertil, bestemte vi ved Hjælp af et Ur med Arretering; det angav Femtedeale Sek. Af den saaledes fundne Tid t kan Antallet A af Additioner i 5 Min. beregnes, idet $A = \frac{105000}{t}$, naar t udtrykkes i Sek. Disse Bestemmelser paabegyndtes i Begyndelsen af Maj 1906 og fortsattes til Begyndelsen af Februar 1907; kun to Forsøgspersoner, P og L deltog i dem. Foruden de omtalte daglige lagttagelser anstillede vi i Sommerferien 1906 en Række Maalinger for at bestemme Motionens Indflydelse paa Additionshastigheden. Disse Forsøg blev ligesom de tilsvarende Maalinger af Muskelkraften ndførte før og efter en Spadseretur paa to Timer. Ogsaa at anstille Maalinger under Spadsereturen var af praktiske Grunde ret udførligt. Vort Resultat var ganske det samme, som allerede tidligere KRAEPELIN kom til¹⁾. Additionshastigheden formindskedes stærkt ved Spadsereturen. Saaledes erholdt f. Eks. L i Gennemsnit af 9 Forsøg 386 ± 10 Additioner pr. 5 Minutter før Spadsereturen og 375 ± 10 efter den. Disse Resultater staar altsaa i skarp Modsætning til dem, som vi fandt ved Maaling af Muskelkraften, idet denne forøgedes ved Motionen.

Endnu tydeligere træder denne Modsætning frem ved de daglige Maalinger. Det er hidtil ikke lykkedes os at paavise nogen Indvirkning af Lysstyrke og Lufttryk paa Additionshastigheden. Antallet af Additioner pr. 5 Min. vokser bestandig, hvad vel kun kan forklares som en Folge af Øvelse, skont begge Forsøgspersonerne, allerede før disse Maalinger paabegyndtes, var meget øvede Regnere. Sagen er alligevel forstaaelig. Ved de almindeligt forekommende Beregninger kommer det nemlig først og fremmest an paa Nøjagtighed; den større eller mindre Hastig-

¹⁾ Geistige Arbeit. 4 Aufl. Jena 1903. S. 19.

hed er derimod en Biting. Man udfører vel derfor stedse Beregningerne saaledes, at man har en subjektiv Vished for deres Rigtighed, men dette opnaas som ovenfor forklaret kun paa Bekostning af Arbejde og Tid. Ved Maalingerne af Additions-hastigheden kan man i Begyndelsen ikke opgive denne tilvante Regnemaade, men lidt efter lidt træder Bioperationerne, ved hvilke der opnaas Vished, tilbage, de auditive eller motoriske Billeder, ved Hjælp af hvilke Additionerne udføres, forkortes, og saaledes nærmer Hastigheden sig langsomt sit Maximum. Denne Stigning af Additions-hastigheden paa Grund af Ovelse varede for vort Vedkommende næsten tre Fjerdingaar, saa at en eventuel Aftagen om Vinteren derved fuldstændig skjultes. Lige saa lidt er det lykkedes os at paavise et Forhold til Lufttrykket. I December og Januar, da Muskelkraften begynder at variere med Lufttrykket, findes for Additions-hastighedens Vedkommende endnu ikke Spor af en saadan Afhængighed, skønt der i disse Maaneder forekom meget store og varige Lufttryksforandringer.

Af de undersøgte ydre Faktorer er det kun Temperaturen, der udøver en paa-viselig Indflydelse paa Additions-hastigheden; men denne Indvirkning er ogsaa meget betydelig, saa at alle Svingninger af større Bolgekængde sandsynligvis hidrører herfra. Alle saadanne Omstændigheder, der foraarsager Svingninger i Arbejdsdispositionen fra Dag til Dag, som Ernæring, den foregaaende Dags Arbejde, Søvnens o. s. v., paavirker uden Tvivl Additions-hastigheden meget stærkere, end de paavirker f. Eks. Muskelkraften, hvad der giver sig til Kende derved, at Additions-hastighedens Variationer som oftest er ret betydelige; men saa snart man udjævner disse Variationer, idet der dannes Middeltal af Maalingerne for fem og fem Dage, saa viser det sig, at de tilbageværende Svingninger næsten fuldstændig er afhængige af Temperatursvingningerne. Smaa Uregelmæssigheder, der vanskeliggør Overblikket, kan let udjævnes ved Hjælp af Lign. 4. Paa denne Maade har vi behandlet vore Maalinger saavel af Additions-hastigheden som af Soveværelsets Minimumstemperatur. Resultatet fremgaar af Fig. 18.

Figuren indeholder fire Kurver, der parvis hører sammen. De to foroven fremstiller Maalingerne for Forsøgspersonen *P*, de to forneden for Forsøgspersonen *L*. De med *T* betegnede Kurver, den øverste og den nederste, er Temperaturkurverne; de to mellemste fremstiller Additions-hastigheden. Sammenligner man de sammenhørende Kurver, ses det let, at de næsten overalt opviser modsat rettede Svingninger; naar Temperaturen synker, stiger Additions-hastigheden, og omvendt, naar den første stiger, synker den sidste. Forandringerne af de to Fænomener indtræder dog ikke altid samtidig; i Regelen begynder Additions-hastigheden først at variere, naar en Temperaturforandring en kort Tid har gjort sig gældende. Dette viser sig tydeligst derved, at de sammenhørende Kurvers Maxima og Minima er saaledes forskudt overfor hverandre, at Additions-hastighedens Maxima og Minima ofte indtræffer noget senere end Temperaturens. Utvivlsomme Undtagelser fra den Lov, at Additions-hastigheden svinger modsat Temperaturen, indtræder først omkring den 22. Dec., da Temperaturen bliver meget lav. Her synker *P*'s Temperaturkurve under 7° C, *L*'s Kurve under 10°, og fra den Tid bliver de to Kurvers

Svingninger ensrettede: Additions-hastigheden synker og stiger med Temperaturen. Dette Faktum kan vel kun tydes saaledes, at vi ogsaa her har et individuelt forskelligt Temperaturoptimum, der for *P*'s Vedkommende ligger ved 7° , for *L*'s ved 10° . Additions-hastigheden stiger, naar Temperaturen nærmer sig Optimum, hvad enten dette sker ovenfra eller nedenfra: den synker derimod, naar Temperaturen fjerner sig fra Optimum.

Det er endvidere et meget interessant Faktum, at Additions-hastighedens Temperaturoptimum ligger meget lavere end Muskelkraftens (sml. ovenfor S. 163). Den relative Beliggenhed af disse Optima er næsten den samme hos begge Forsøgspersonerne. *P* har sine Optima for Muskelkraft og Additions-hastighed henholdsvis ved 15° og 7° , *L* derimod sine henholdsvis ved 17° , 5 og 10° ; Differenserne er altsaa

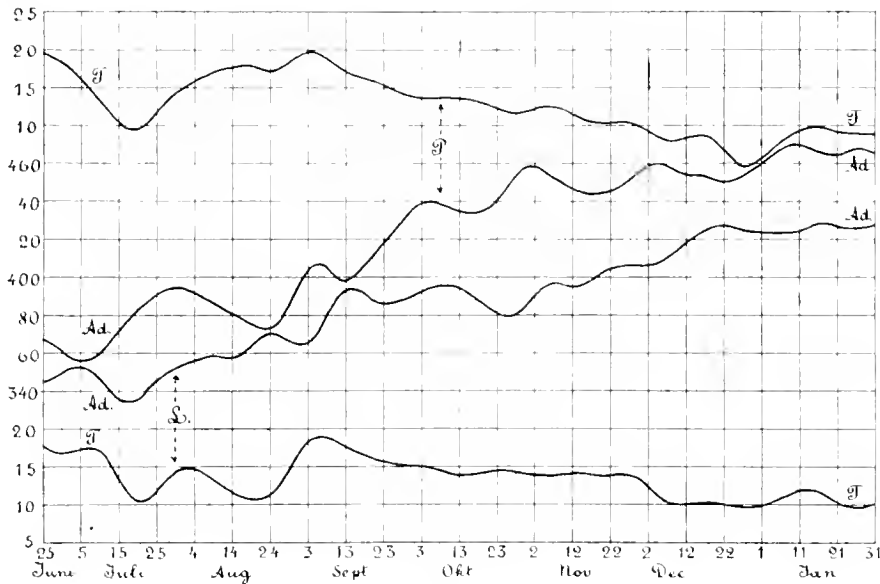


Fig. 18.

henholdsvis 8° og 7° , 5 . Vi forstaaer ganske vist endnu ikke, hvorfor en lavere Temperatur er meget gunstigere for Additions-hastigheden end for Muskelkraften, men det kan næppe betvivles, at det forholder sig saaledes, ligesom det er ubestrideligt, at Beliggenheden af disse Optima er betinget af de paagældende Personers Konstitution.

At Temperaturen udøver en langt større Indflydelse paa Additions-hastigheden end de øvrige meteorologiske Forhold, fremgaar ogsaa af Fig. 13, i hvis Afdelinger *P* og *L* 1906 Additions-hastigheden under Opholdet i Højfjeldene er afsat fra Dag til Dag. Under det lave Lufttryk stiger Kurven A bestandig, ikke alene for *P*'s, men ogsaa for *L*'s Vedkommende, skønt *L*'s Muskelkraft aftager. Ved Overgangen til det højere Lufttryk viser *P* og *L* derimod et modsat Forhold. *P*'s Additions-hastighed formindskes stærkt -- paa Grund af den høje Temperatur i August. *L*'s

Additions-hastighed synker vel ogsaa i Begyndelsen, men da den høje Temperatur i de første Dage af September snart tager af, stiger Additions-hastigheden igen til den tidligere Højde. Hverken hos *L* eller hos *P* finder man i Additions-hastighedens Kurver den stærke Stigning, der ved Overgangen fra lavt til højt Lufttryk er saa karakteristisk for Muskelkraften. Kun den forhaandenværende højere eller lavere Temperatur gør her Udslaget. Det synes at fremgaa heraf, at Hæmoglobinmængden, der er relativ stor ved Tilbagekomsten til Havets Niveau, ikke udover nogen Indflydelse paa Additionsarbejdet, hvilket atter stemmer med den Kendsgerning, at Additions-hastigheden viser sig uafhængig af Lysstyrken.

Resultaterne af disse Undersøgelser kan vi sammenfatte saaledes:

Additions-hastigheden paavirkes hverken af Lysstyrken eller af mindre eller større, kort- eller langvarige Lufttryksforandringer. Derimod er den afhængig af Temperaturen paa den Maade, at den stiger, naar Temperaturen nærmer sig et vist, i individuel Henseende forskelligt Optimum, og synker, naar Temperaturen fjerner sig derfra. Dette Optimum ligger meget lavere end Muskelkraftens. Additionen adskiller sig altsaa i alle Henseender fra de centrale Processer, der betinger Størrelsen af Trykkraften.

13. Udenadslæren.

Til daglige Maalinger, der udføres hjemme, paa Rejser og i det hele taget overalt udenfor Laboratoriet, er større Apparater uanvendelige. Til Fremvisning af Rækker, der skal læres udenad, er under disse Omstændigheder selv RANSCHBURG'S lille Mnemometer for stort og fordrer saa mange Biapparater og Forberedelser, at det ikke er hensigtsmæssigt, rent bortset fra, at Apparatet slet ikke fungerer nøjagtigt. Men netop ved daglige Undersøgelser af Hukommelsen er det af stor Betydning, at Fremvisningen af Rækkerne foregaaer paa en ganske bestemt Maade, da Forandringer af Fremvisningsmaaden har stor Indflydelse paa Resultaterne, og de herfra hidrørende Fejl vanskelig kan elimineres. Vi har derfor konstrueret et lille Apparat, der i hvert Fald opfylder alle Fordringer med Hensyn til Simpelt, og som ogsaa ved Maalingerne har vist sig hensigtsmæssigt.

Konstruktionen fremgaaer af Fig. 19. Apparatet er simpelthen et af stærkt Karton dannet løst Bind, der kan aabnes og lukkes sammen som et Bogbind. Paa Bagsiden af den venstre Halvdel, *C*, er der fastlimet en lille Benplade; denne Plade bærer i Midten en Stilk, *s*, der gaar gennem Kartonpladen og rager omtrent 5 mm. frem. Paa denne Stilk kan Skiverne til Ranschburg's Mnemometer anbringes, som Figuren viser. Den højre Halvdel *D* har et cirkulært Udsnit ved *B* og et sektorformet ved *A*; lukkes denne Halvdel, saa at den dækker den venstre, saa ser man gennem Udsnittet *A* en af Stavelserne, der er skrevet paa Skiven. Ved *K* fatter man det sammenlukkede Apparat med den højre Haand; *K* er en Strimmel Karton, der forhindrer, at Skiven klemmes fast, hvorved Drejningen af Skiven vilde blive besværligere. Tager man nu endvidere fat med venstre Haand paa den fremragende Del af Skiven ved *a* og drejer Skiven i Pilens Retning, saa kommer

efterhaanden alle Skivens Stavelser til Synne i Udsnittet A. Skal man kun benytte et begrænset Antal Stavelser (indtil 20), saa kan man udføre Drejningen med et Tag uden at forandre Grebet med venstre Haand, og efter kort Øvelse lykkes det let at dreje Skiven saa regelmæssigt, at Stavelserne kan læses i Takt med Slagene af en Metronom. Efter en Gennemlæsning drejer man med lukkede Øjne hurtigt Skiven tilbage, hvorefter en ny Gennemlæsning kan begynde. De skraverede Sektorer paa Skiven kan f. Eks. males, hvorved Skiven lettere kan indstilles i den rette Stilling.

Til disse Undersøgelser var der forud fremstillet 130 Rækker à 16 Stavelser, idet alle fornødne Forsigtighedsregler iagttoes. De af L udførte foreløbige Forsøg paabegyndtes den 6. Okt. 1905 og fortsattes til 11. Febr. 1906. Hver Morgen bestemtes det Antal Gennemlæsninger, der fordreides, for at en Række kunde fremstiges fejlfrit. Hver Stavelse var synlig i 0,75 Sek.: Intervallet mellem de enkelte

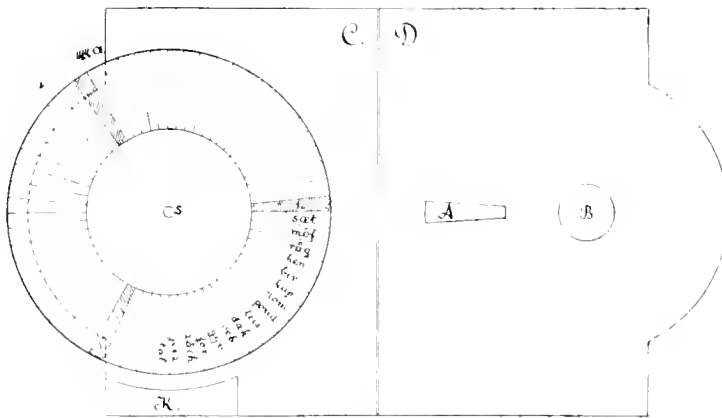


Fig. 19.

Gennemlæsninger af Rækken var 3 Sek. Jo mindre Antallet G af Gentagelser er, der muliggør en fejlfri Reproduktion, desto bedre er Hukommelsen. Som Maal for denne kan man da bruge $\frac{1}{G}$ eller for at undgaa Brøker $\frac{1000}{G}$. Det viste sig imidlertid meget snart, at denne Metode ikke var egnet til at give særlig paalidelige Resultater. Hver lille i en Bolig næsten uundgaaelig Forstyrrelse, f. Eks. Ringen paa Entredøren, kunde meget let medføre een å to Ekstralæsninger: naar der gennemsnitlig anvendtes 15 Gennemlæsninger, opstaar der ved Forstyrrelsen altsaa en Fejl paa 7-13%. Og denne Fejl kan ikke elimineres, da det koster saa megen Tid og saa meget Arbejde at lære en Række, at Forsøget vanskelig kan gores om. Af denne Grund gav vi Afkald paa at gennemføre Forsøgene i større Udstrækning med flere Forsøgspersoner; L fortsatte kun Forsøgene saa længe, som det foreliggende Antal Rækker strakte til. Skønt der altsaa ikke kan tillægges disse Maalinger større Værdi, har de dog alligevel givet et interessant Resultat.

I Fig. 20 er Bestemmelsen af Hukommelsen sammenstillet med de samtidige

Maalinger af Muskelkraften og den allæste Barometerstand. For at faa nogenlunde overskuelige Kurver har vi efter Lign. 4 udjævnet Barometerstandene to Gange og Værdierne for Muskelkraft og Hukommelse, sidstnævnte bestemt ved $1000 G$, en Gang. Værdierne, der saaledes erholdtes, er afsatte som Ordinatorer fra Dag til Dag og bestemmer de tre Kurver: Barometerstanden B , Muskelkraften M og Hukommelsen $Ass.$ Af disse Kurver fremgaar der tydelig to Fakta. For det første ser man, at Kurverne M og $Ass.$ næsten overalt viser Overensstemmelse; hvor større Afvigelser forekommer, særlig i Januar og Februar, stemmer Hukommelsens Svingninger meget bedre overens med Lufttrykket end Muskelkraftens. For det andet ses det, at Kurven $Ass.$ til Trods for den voksende Ovelse slet ikke stiger i November og

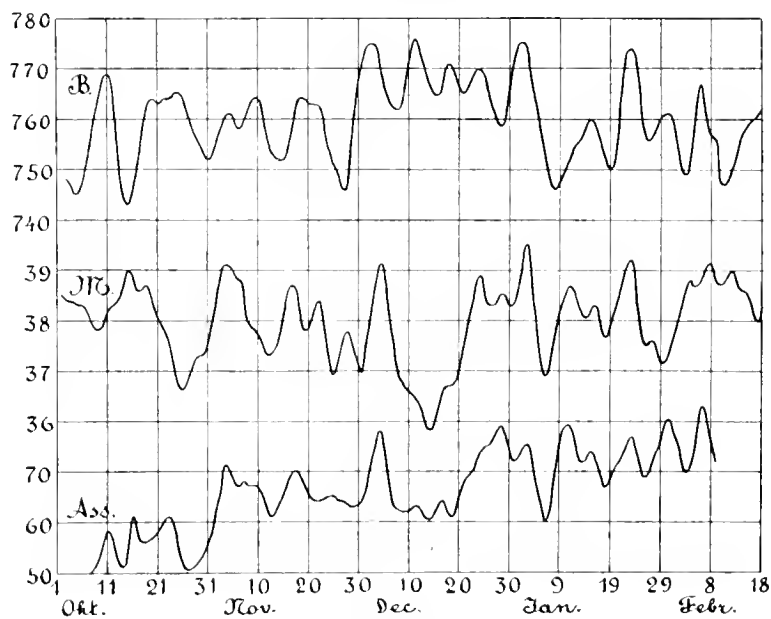


Fig. 20.

December, men kun svinger op og ned; først i Januar tiltager Hukommelsespræstationerne atter stærkt. Disse to Fakta er altsaa ganske i Overensstemmelse med de Forandringer, som vi tidligere har paavist med Hensyn til Muskelkraften og maa utvivlsomt forklares paa samme Maade. Hvis man altsaa vil drage bestemte Slutninger af en saadan lille fra en enkelt Forsøgsperson hidrørende Forsøgsrække, saa er Resultatet følgende:

Hukommelsespræstationerne paavirkes af de meteorologiske Forhold paa samme Maade som Muskelkraften.

Af de talrige hidtil foreliggende Undersøgelser over Hukommelsen kan kun Lobsien's ovenfor (S. 130) omtalte Maalinger her fremdrages til Sammenligning, fordi kun han har udført ensartede Forsøg til bestemte forskellige Tider. Men da hans Maalinger kun anstilledes een Gang om Maanedene, er Værdierne afhængige

saavel af de øjeblikkelige meteorologiske Forhold som af talrige andre Tilfældigheder. For saa vidt som muligt at eliminere alle disse Tilfældigheder har vi først af Middelværdierne for de otte Skoleklasser for hver Maaned beregnet Median- eller Centralværdier efter Galton's Metode¹⁾; disse Værdier er opførte i Tab. 19 i Rækken

Tab. 19.

	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	Jan.	Febr.	Marts	April	Maj	Juni
Ass.	518	521	559	528	618	555	612	519	642	553
(Ass.)	..	530	542	558	580	585	582	588	597	..

Ass. I Fig. 7 er de afsatte som Ordinatorer og forbundne ved punkterede Linier. Værdierne svinger, som det ses, op og ned fra Maaned til Maaned; der fremtræder dog en Lovmæssighed, naar Værdierne udjævnes een Gang efter Lign. 4. Vi faar da Værdierne (Ass.) i Tab. 19, der bestemmer den fuldtoptrukne Kurve Ass. i Fig. 7. Denne Kurve afviger fuldstændig fra Muskelkraftens, idet den viser Stilstand i Februar og Marts, men derimod en stærk Tilvækst i November og December. Denne Forskydning af Stilstandsperioden kan dog være en ren Tilfældighed, der kan skyldes een eneste fejlagtig Værdi. Den i Januar fundne Værdi er nemlig, som det fremgaar af Tab. 19, overordenlig stor; den overgaas kun af Værdien for Maj. Det er følgende ikke usandsynligt, at denne Værdi for Januar er bleven saa stor paa Grund af tilfældige gunstige Omstændigheder, men dette er fuldstændig tilstrækkeligt til at hidføre en falsk Stilling af Stilstandsperioden. Havde man f. Eks. i Januar fundet 580 i Stedet for 618 — og denne Værdi vilde da blot overskrides af to andre — saa vilde den udjævnede Kurve vise en Stilstand i Nov. og Dec., men derimod en Stigning i Jan., Febr. og Marts og altsaa stemme noje med Muskelkraftens Kurve. Da det af Værdiernes stærke Svingninger fra Maaned til Maaned fremgaar, at disse Maalinger er behæftede med store tilfældige Fejl, hvis Størrelser ikke kendes, og da een eneste fejlagtig Værdi faktisk er tilstrækkelig til fuldstændig at forandre Kurvens Form, saa kan vi altsaa ikke drage nogen Slutning af disse Maalinger.

14. Slutning.

De sidst omtalte Undersøgelser over Hukommelsen trænger sikkert i høj Grad til en nærmere Prøve. Men for at saadanne Maalinger overhovedet skal have nogen Værdi, maa de helst anstilles dagligt, i alt Fald meget hyppigere end Lobsien's Forsøg. Desuden kan der utvivlsomt ogsaa ved et hensigtsmæssigt Valg af Metoden opnaas mere indgaaende Resultater. Ved Masseundersøgelser er de erindrede Leds Metode om end ikke den eneste mulige, dog i hvert Fald den nemmeste og bekvemmeste; mindre heldigt er det dog, som Lobsien gjorde det, at anvende Rækker af bekendte Ord, fordi talrige Biassociationer derved paa ubekendt

¹⁾ Natural Inheritance. London 1889. S. 35—70.

Maade kan udøve Indflydelse paa Resultaterne. Efter Pohlmann's Angivelse er sandsynligvis Talrækker det bedste Materiale til saadanne Undersøgelser¹⁾. For daglige Enkeltmaalinger er enten de erindrede Leds Metode eller maaske endnu bedre Ordningemetoden at foretrække. Disse to Metoder fordrer et mindre Antal Gennemlæsninger end den ovenfor anvendte Metode med fuldstændig Udenadslæren; derved formindskes Sandsynligheden for tilfældige Forstyrrelser betydeligt, og disses Virkninger forringes sikkert ogsaa. Ved Hjælp af en af disse Metoder vil det uden Tvivl lykkes at besvare det Spørgsmaal, om Hukommelsens daglige Svingninger stemmer fuldstændig overens med Muskelkraftens. Vi har ikke forsøgt Løsningen af dette Problem, da vi forud gik ud fra, at vore Bestemmelser af Additions-hastigheden vilde give samme Resultat som Undersøgelserne af Hukommelsen (jfr. S. 185). Først efter Afslutningen af vore Forsøg er vi blevne opmærksomme paa den væsentlige Forskel mellem de to Slags psykiske Arbejder.

Det fremgaar med Sikkerhed af det foregaaende, at Størrelsen saavel af det legemlige som af det psykiske Arbejde varierer fra Dag til Dag. Endvidere har vi paavist, at disse Svingninger, hvad Muskelkraften og sandsynligvis Hukommelsespræstationerne o. l. angaar, er afhængige af Lysstyrke, Temperatur og Lufttryk, medens Svingningerne i Additions-hastigheden med Sikkerhed er fundne afhængige af Temperaturen. Disse Fakta er baade i teoretisk og praktisk Henseende af Interesse. Herved er nogle af de Aarsager paapegede, der foraarsager de i lang Tid kendte Svingninger i de psykologiske Maalinger, og man vil altsaa for Fremtiden ved nøjagtige Undersøgelser kunne tage Hensyn dertil. For det andet har de den Betydning i praktisk-pædagogisk Henseende, at de viser, hvorledes Arbejdsevnen formindskes, dels til bestemte Aarstider, dels ved en vis Kombination af Forandringer i Temperatur og Lufttryk, saa at der ikke altid tør fordres de samme Præstationer af Eleverne.

¹⁾ Anf. St. S. 21-29.

INDHOLD.

	Side
Indledning.	
1. Plan for de foreliggende Undersøgelser	127 (3)
2. De meteorologiske Iagttagelser	132 (8)
3. Forholdsbestemmelsernes Metodik	136 (12)
Muskelarbejdet.	
4. Apparater og Forsøgsanordning	144 (20)
5. Indflydelse af Beskæftigelse og Øvelse paa Muskelarbejdet	148 (24)
6. Muskelkraftens Afhængighed af Lysstyrken	153 (29)
7. Muskelkraftens Afhængighed af Temperaturen	157 (33)
8. Muskelkraftens Afhængighed af Lufttrykket	165 (41)
9. Resultaterne og deres Forklaring	175 (51)
Psykisk Arbejde.	
10. Svingninger i Disposition	178 (54)
11. Forskelligartede psykiske Arbejder	182 (58)
12. Additions-hastigheden	193 (69)
13. Udenadskæren	196 (72)
14. Slutning	199 (75)

OM ILTENS OPDAGELSE

AF

S. M. JORGENSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER. 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 3

— ← ↔ ↵ ↔ → —

KJOBENHAVN

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

At Ilten blev opdaget af J. PRIESTLEY 1. Aug. 1774, har lige fra Slutningen af det 18. til Slutningen af det 19. Aarhundrede været betragtet som sikkert. Betegnende er i saa Henseende, at WESTRUMB¹⁾ allerede 1792 kaldte denne Dag „den antiflogistiske Kemis Fødselsdag“, og at den bekjendte originale HARALD THAULOW d. 24. Juli 1874 oversendte Universitetet i Christiania 1000 Spd. til Oprettelse af „Apotheker THAULOWS Legat til Minde om det Opsving, som Kemien vandt den 1. August 1774“, men hvis Renter først skal uddeles fra 1974²⁾.

I det følgende vil det blive godtgjort, at Iltens Opdagelse ikke med Rette kan henføres til 1. Aug. 1774. Jeg seer her foreløbig helt bort fra, at A. E. NORDENSKIÖLD³⁾ har gjort det i højeste Grad sandsynligt, at SCHEELE allerede har fremstillet og karakteriseret Iltens 1771—72; thi disse Opdagelser kom først til den videnskabelige Verdens Kundskab 1777, og dengang var Iltens Tilværelse allerede godtgjort og dens Betydning tildels bleven klar ved BAYEN'S, PRIESTLEY'S og LAVOISIER'S Arbejder. Hvad jeg her foreløbig vil betone, er, at det, PRIESTLEY opdagede 1. Aug. 1774, kun var en enkelt af Iltens Egenskaber, ganske vist en mærkelig Egenskab, men som dog ikke er eller dengang var karakteristisk for Ilt alene.

Paa Forhaand vilde det vel ogsaa være lidet sandsynligt, at en Opdagelse af den Rækkevidde som Iltens, der ikke blot kuldcastede det flogistiske System, paa hvilket næsten hele det 18. Aarhundredes Kemi saa trygt havde bygget, men som blev Grundlaget for hele Fremtidens Kemi, skulde kunne henføres til en bestemt Datum. Ikke mindre paafaldende vilde det være, om et Stof, hvis Tilværelse giver sig til Kjende i noget saa Iøjnefaldende som Forbrændingsfænomenet, ikke skulde være anet eller forudset for dets egentlige Opdagelse. I Virkeligheden har Iltens Opdagelse en Forhistorie, som ikke blot gaaer langt tilbage, men som er meget interessant og meget ejendommelig.

For Iltens nogen sinde blev fremstillet, var dens Tilværelse, dens Forekomst i Luften, i Salpeter, Syrer og Metaliliter og i det arterielle Blod, dens vigtigste Forhold og dens Betydning ved Forbrænding, ved Aandedraget og ved mange andre Iltningprocesser forudset, ja man kan næsten sige godtgjort. Da det senere viste

¹⁾ GREN'S: Journ. der Physik 6, 212.

²⁾ J. H. HALVORSEN: Norsk Forfatter-Lex. 5, 677 (1901).

³⁾ NORDENSKIÖLD: Carl Wilhelm Scheeles Bref och Anteckningar. Stockholm 1892. S. 466.

sig, at den kunde frigjøres ved Glødning af Salpeter, forstod man ikke at opsamle den, og da man endelig fandt paa at opsamle den, tog man intet Hensyn til de nævnte Forudsigelser om dens Betydning, men ansaa den for almindelig Luft. Den, der, ubekjendt med SCHEELE's Opdagelser, først fandt, at der ved Ophedning af Kvægsølville udvikledes en Luftart, forstod vel, at denne maatte udgjøre en Bestanddel af alle Metalkalke, men havde ikke nogen Forestilling om, at den i langt højere Grad end almindelig Luft nærrede Forbrændingen, og den endelig, som fandt, at den ved Ophedning af Kvægsølville dannede Luftart i en eminent Grad underholdt Forbrændingen, tænkte sig ikke Muligheden af, at det var den, der som Helhed forbandt sig med Metallerne og dannede Metalkalke.

Det Følgende vil derfor naturligt falde i 4 Afsnit: Iltens Forhistorie, dens Fremstilling af Salpeter, dens Fremstilling af Kvægsølville og de Forestillinger, dens Fremstillere gjorde sig om dens Natur.

Den første bekjendte Udtalelse om Iltens Existens findes i et kinesisk Skrift fra Midten af det 8. Aarhundrede e. Kr., af hvis Indhold Orientalisten J. KLAPROTH, en Son af den berømte Kemiker, har givet en kort Oversigt¹⁾. Bogens Forfatter, MAO-KUOÄ, udvikler deri den Anskuelse, at alt det, Mennesket kan iagttage ved Sandserne, og alt, hvad han kan opfatte med sin Aand og sin Indbildningskraft, er sammensat af to Grundprinciper, YÄNN og YNE, d. e. det fuldkomne og det ufuldkomne. Dette gjælde ogsaa om Luften, som vi vel ikke kunne se, fordi den er blandet med den elementære Ild (Varme), men hvis Tilværelse vi kunne mærke ved Følelsen. Den bestaaer af fuldkommen Luft (det, vi kalde Kvælstof) og ufuldkommen Luft (det, vi kalde Ilt), og der er flere Midler, hvorved den almindelige Luft kan gjøres fuldkommen og berøves en Del af dens YNE. Det kan bl. a. ske ved visse Modifikationer af YÄNN f. Ex. Metaller, Svøvl og Kul. Naar disse brænde i Luften, forene de sig med dens YNE og danne nye Kombinationer af de to Grundprinciper.

Luftens YNE findes aldrig ren, men ved Ophedning kan det uddrives af forskjellige Stenarter, Tehène-che og HhotÄNN-che²⁾, og af Hhò-siäö, som KLAPROTH oversætter ved Salpeter. Ogsaa i Vandets Sammensætning indgaaer Luftens YNE, men den er her saa inderlig forbunden med YÄNN, at dets Sonderdeling bliver yderst vanskelig.

Paa hvilke Forsøg den kinesiske Forfatter støtter disse Anskuelser, vides aldeles ikke, og det er højst usandsynligt, at man allerede dengang skulde have fremstillet Ilt af Salpeter; rimeligvis har man sluttet sig til Tilstedeværelse af ren YNE i Salpeter deraf, at Svøvl og Kul ved Ophedning med Salpeter gav langt livligere Forbrændingsfænomener end i Luften. Det er vel ogsaa tvivlsomt, om man ved Ophedning af Metaller i Vanddamp har faaet lignende Metalilter som dem, man

¹⁾ Sur les connaissances chimiques des Chinois dans le VIII^e siècle. Mém. de l'Acad. de St. Petersbourg 2. 476 (1810).

²⁾ Betydningen af disse Ord kendes ikke mere. Thi, siger KLAPROTH, intet forandrer sig i Kina — undtagen Navnene paa Naturprodukter.

lik ved at ophede dem i Luft. Paa anden Maade har man i alt Fald næppe paa- vist, at Luftens Ht ogsaa findes som en Bestanddel af Vand. Men at man saa tidlig har erkjendt, at Luften indeholder to Bestanddele, hvoraf den ene forbinder sig med Svovl, Kul og Metaller og i sidste Tilfælde mister Luftformen, saa at den forsaavidt ikke er en saa fuldkommen Luftart som Atmosfærens anden Bestanddel, er tilvisse i høj Grad mærkeligt. I Europa erklærede først LIONARDO DA VINCI (1452—1519), at Luften ikke kunde være et Element, men maatte indeholde to Bestanddele, fordi den vel forteredes ved Forbrænding og Aandedrag, men ikke helt.

Den Første, hos hvem vi finde denne Forestilling udførligere udviklet, er ROBERT HOOKE, der, rigtignok i et Værk, hvor man ikke skulde vente det¹⁾, har fremsat en temmelig fuldstændig Forbrændingstheori, om end kun i almindelige Træk. Hooke betragter Luften som et almindeligt Oplosningsmiddel for alle brændbare (sulphurous) Legemer. Dens oplosende Virkning finder dog først Sted ved tilstrækkelig Opvarmning, som det er Tilfældet med mange andre Oplosningsmidler. Oplosningen sker ved en Bestanddel af Luften, der er den samme som eller dog meget lig den, som i fast Form findes i Salpeter²⁾, men Luften bestaaer hovedsagelig af et uvirksomt Stof, hvori der kun findes forholdsvis lidt af hin oplosende Bestanddel, som snart mættes³⁾; derfor maa der stadig føres ny Luft til, naar Forbrændingen skal fortsættes, medens smeltet og rødglødende Salpeter er langt rigere paa den oplosende Bestanddel⁴⁾. Ligesom derfor en ringe Mængde Salpeter vil opløse en stor Mængde brændbart Stof, saaledes vil Oplosningen ske med stor Hurtighed og Voldsomhed. Og ligesom ellers selv et svagt Oplosningsmiddel kan virke hurtigt, naar det anvendes rigeligt og hyppig fornyes, saaledes kan ogsaa Luften ved Blæsebølge eller lign. virke ligesaa kraftigt som det stærke Oplosningsmiddel, Salpeter⁵⁾. Hooke mener, at denne Opfattelse, som han finder, understøttes af mange lagttager og Forsøg, forklarer alle Ildens Fænomener.

Den Idee, som ligger til Grund for Hooke's originale Forbrændingstheori, nemlig at Luften ved Siden af en uvirksom Bestanddel, indeholder en forholdsvis ringe Mængde af en anden Bestanddel, som ved høj Temperatur virker paa de brændbare Stoffer, blev snart efter med en mærkvaerdig Klarhed udviklet og gennemført

¹⁾ Micrographia, London, 1665, en Beskrivelse og Gjengivelse af smaa Gjenstande, sete under Mikroskopet.

²⁾ The dissolution of sulphureous bodies is made by a substance inherent, and mixt with the Air, that is like, if not the very same, with that which is fixt in Salt-peter. Micr. p. 103.

³⁾ The dissolving parts of the Air are but few, that is, it seems of the nature of those menstruums, or spirits, that have very much flegme mixt with the spirits, and therefore a small parcel of it is quickly glutted and will dissolve no more; and therefore unless some fresh part of this menstruum be apply'd to the body to be dissolv'd, the action ceases.

⁴⁾ That abounds more with those Dissolvent particules.

⁵⁾ That, as in other solutions, if a copious and quick supply of fresh menstruum, though but weak, be poured on, or applied to the dissolvable body, it quickly consumes it: So this menstruum of the Air, if by Bellows, or any other such contrivance, it be copiously apply'd to the shining body, is found to dissolve it as soon, and as violently as the more strong menstruum of melted Nitre. Micr. p. 105—6.

af den unge engelske Læge JONS MAYOW (1645—1677), af hvis eneste Skrift: *Tractatus quinque physico-medici*, som han i sit 24. Aar udgav 1669 i Oxford¹⁾, især de to første Afhandlinger: *De sale nitro et spiritu nitro-aëreo* og *De respiratione* komme i Betragtning her. MAYOW's Spiritus nitro-aëreus, som han kalder saaledes, fordi den findes baade i Salpeter og i atmosfærisk Luft, er i Virkeligheden *H₂*. Undertiden kalder han den ogsaa Spiritus vitalis eller aër vitalis (ligesom CONDORCET²⁾) og derpaa en kortere Tid LAVOISIER kaldte Ilten „air vital“ eller Spiritus igneus, ligesom SCHEELE kaldte Ilten „Fenerluft“ og ØRSTED³⁾ af samme Grund dannede Navnet *H₂*. MAYOW's Anskuelse ere i den Grad forud for hans Tid, at jeg finder det rigtigst at belægge følgende Fremstilling af dem med hans egne Ord.

Spiritus nitro-aëreus er en Luftart⁴⁾, som er nødvendig til Forbrændingen⁵⁾. Den findes i Luften; thi i Vakuum er allerede efter BOYLE'S Forsøg Forbrænding umulig⁶⁾. Dog er Luftens ildnærende Stof⁷⁾ ikke selve Luften, men kun en mere aktiv Bestanddel deraf⁸⁾, som forbruges ved Forbrændingen, saa at den tilbageblivende Del af Luften er ganske uskikket til at mere ilden⁹⁾. Skjønt Luften sædvanlig holdes for et Element, troer han derfor, at den nødvendig maa være sammensat¹⁰⁾, hvorimod han anser Spiritus nitro-aëreus for et virkeligt Element¹¹⁾. Ja han bestemmer endog *H₂*mængden i Luften ved et højt mærkeligt Forsøg, som er antydnet i Fig. 1, en nøjagtig Gjengivelse af MAYOW's egen Tegning. Klokkeren er fyldt med Luft, som er afspærret med Vand. Paa Tvarstangen er ophængt en lille Krukke med Salpetersyre og ved en Traad over Stangen et lille Knippe Jernsom. Vandet udvendig og indvendig bringes i samme Højde ved et bøjet Rør.

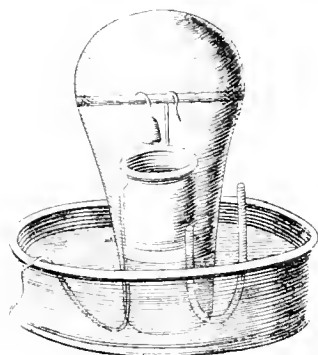


Fig. 1.

Efter at have fjernet dette og øst noget af det ydre Vand ud, indtil Vandet i Klokkeren staaer omtrent 3 Tommer højere end udenfor, og ladet det hele staa hen, indtil den Opvarmning, Berøringen med Haanden har medført, ganske har tabt sig, mærker han Vandstanden i Klokkeren med en Strimmel Papir, sænker Jern-

1) Jeg citerer Haager-Udgaven fra 1681.

2) *Hist. de l'Acad. des Sc.* 1777, 23 (trykt 1780).

3) *Lat. Universitetsprogram, Haanniæ 1811*, p. XII.

4) *Non nihil, quicquid sit, aëreum.* S. 10.

5) *Ad flammam quamcumque conflandam necessarium* S. 10.

6) S. 10, hvor han ogsaa gjendriver VAN HELMONT.

7) *Pabulum ignis* S. 11.

8) *Non ipsum aërem, sed tantum partem ejus magis activam subtilemque* S. 11.

9) *Particulas nitro-aëreas per flammæ deflagrationem ab aëre exhausti absorbi; ita ut idem particulis istis deprivatus in futurum ad ignem sustinendum prorsus inidoneus evadat.* S. 85, Sml. S. 90, 108.

10) *Quamquam particulae aërae pro Elemento simplicissimo vulgò habeantur, mihi tamen necessarium esse videtur, easdem quid compositum statuere* S. 101.

11) *Revera Elementares esse* S. 101.



sommene i Syren, indtil den frembragte Luftudvikling har fyldt Klokken, hæver saa Sommene igjen og ser nu, at Vandet i Klokken stiger betydeligt over Mærket og først bliver staaende, naar omtrent ¹ i af det oprindelige Lufttrumfang er forsvundet¹). Vistnok er det MAYOW umuligt at give en fuldstændig Forklaring af dette Fænomen, men han mener dog, at den Luft, der dannedes ved Salpetersyrens Virkning paa Jernet, har virket paa Luftens Spiritus nitro-aereus paa lignende Maade som Ilden²). Han isolerer endogsaa hin Luftart³) og finder, at den vel er ligesaa elastisk som atmosfærisk Luft⁴), men dog er forskellig fra denne, idet Dyr do deri⁵). MAYOW har altsaa fremstillet Kvælstoftveilte og benyttet den til Analyse af Luften, længe før HALES⁶) 1727 fremstillede den og PRIESTLEY⁷) anvendte den i samme Øjemed.

Luftens ildnærende Bestanddel maa ogsaa være tilstede i Salpeter. Thi blandet med Salpeter brænder Svovl ikke blot i Vakuum, men endogsaa under Vand⁸), og stoppes Krudt fast i et i den ene Ende lukket Rør og antændes, brænder det, selv om Rørets aabne Ende holdes under Vand⁹). I Salpeter findes Spiritus nitro-aereus dog ikke i dets Alkali, men i Syren¹⁰). Vistnok findes Salpeter i Jorden, men dets flygtige Bestanddel hidrører fra Luften¹¹), hvad bl. a. ses af, at udludet Salpeterjord ved at udsættes for Luften efter nogen Tid igjen kommer til at indeholde Salpeter¹²). Det er kun Salpeterets Alkali, som hidrører fra Jorden¹³). Derfor dannes Salpeter rigeligst i Jord, som indeholder fast eller flygtigt Alkali (f. Ex. i Stalde), eller til hvilken man har sat Aske, Kalk eller lign.¹⁴). Naar Salpetersyre selv ikke er ildnærende, ja endog slukker Ild, ligger det i, at det er vandholdig¹⁵), men at den ellers virker ligesom Luftens Spiritus nitro-aereus, ses af, at Antimon baade ved Ophedning i Luft og ved gjentagen Behandling med Salpetersyre gaar

¹) Ita, ut pars circiter quarta spatii, quod in vitro eo antea ab aere occupatum est, nunc ab aqua intus assurgente teneatur, S. 122.

²) Partienae aerae in aestu praedicto, haud multo secus, ac in igne vim suam elasticam amittere videntur, S. 126.

³) S. 112.

⁴) S. 146.

⁵) S. 150.

⁶) HALES: Vegetable staticks. 2. Udg. London. 1731. S. 221, 224.

⁷) Experiments and Observations on different kinds of Air, I. 112. London, 1772.

⁸) Nitro sulphuri admixtum, in vitro aere vacuo, item subter aquas, satis prompte deflagrare, S. 11.

⁹) S. 11 - 12.

¹⁰) Pars nitri aerea in Spiritu ejus acido existat, non vero in sale fixo, S. 15 - 16. Sal fixum betyder her aabenbart Alkali (sm). ogsaa Anm. 13 og 14). I en senere Tid brugtes Udtrykket om Chlorcalcium.

¹¹) Partem ejus magis volatilem subtilemque ab aere provenire, S. 4.

¹²) Si terra e qua nitrum omne elixivatur, aeri exponetur, ea demum post aliquod temporis Nitro abundabit, S. 4.

¹³) Sal fixum quo Nitrum ex parte constat, e terra provenire, S. 6.

¹⁴) E terra sale fixo aut volatili impregnatâ, veluti e jumentorum Stabulis, item solo, calce viva aut cineribus imbuta, sal nitrum copiosius, quam e terra quavis alia elixivatur, S. 6.

¹⁵) Particulas nitro aeras in spiritu nitri existentes in statu humido esse, easque, particulis liquoris acidi obvolatas, impedire, quo minus motum igneum incant.

over til Antimonilte¹⁾. At Antimonet herved tiltager i Vægt²⁾, beroer paa, at det forener sig med Spiritus nitro-aereus³⁾. Ved lignende Processer omdannes fugtige Jernspaaner til Rust⁴⁾ og Marchasit, hvoraf man ved Varme kan uddrive almindeligt Svovl, til Jernvitriol⁵⁾, Svovl til Svovlsyre⁶⁾, og det samme synes at være Tilfældet, naar Vin og Æl gaar over til Eddike⁷⁾. Der er overhovedet stor Lighed mellem alle Syrer, de dannes alle ved Spiritus nitro-aereus, og af dem alle synes denne Luftart at udgjøre en Bestanddel⁸⁾.

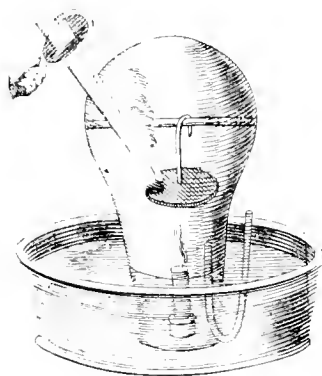


Fig. 2.

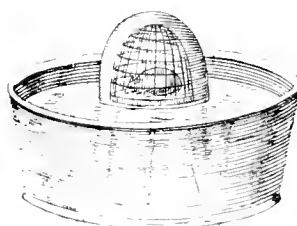


Fig. 3.

Til Forbrænding er det nødvendigt, at Spiritus nitro-aereus enten findes i det Stof, som skal brænde (f. Ex. Krudt), eller at den tilføres fra Luften (f. Ex. ved Svovl), eller at begge Dele finder Sted (f. Ex. ved Plantestoffer⁹⁾).

Ved Dyrenes Aandedrag optages Spiritus nitro-aereus i Blodet¹⁰⁾. MAYOW lader et Lys brænde i et over Vand afspærret Rumfang Luft. Naar Lyset

ikke kan brænde længer, paaviser han, at lidt Kamfer, anbragt paa en lille Plade i Klokkeren, ikke kan tændes med et Brændeglas (Fig. 2). Han foretager det samme Forsøg med en Mus (Fig. 3). Efter nogen Tids Forløb dør Dyret. Han gjør et Kontrollforsøg med begge Dele samtidig og finder, at Lyset her kun brænder og Musen kun lever omtrent halvt saa længe som før. Han slutter heraf, at Ilden og Livet næres ved den samme Bestanddel af Luften¹¹⁾. Det arterielle Blods lyserøde Farve hidrører fra Spiritus nitro-aereus. Thi det venose Blod bliver i Luften rodt

¹⁾ S. 25.

²⁾ *Haud parum in pondere augetur*, S. 25.

³⁾ *Vix concipi potest, unde augmentum illud Antimonii, nisi à particulis nitro-aereis, ei inter calcinationem infixis, praecedat*, S. 25.

⁴⁾ S. 9.

⁵⁾ *Nimirum Spiritus nitro-aereus cum sulphure Marchasitarum effervescens partem earum fixiorem in liqorem acidum convertit, qui mox ab ortu suo particulas metallicas lapidis dicti adoritur evocatque; tandemque cum iisdem in vitriolum coalescit*, S. 35.

⁶⁾ S. 30.

⁷⁾ S. 36.

⁸⁾ *In iis omnibus particulae nitro-aereae igneaeque, veluti in subjecto idoneo, hospitantur*, S. 39, sml. S. 56.

⁹⁾ *Ad rerum dellagationem necesse sit, ut particulae nitro-aereae aut ipsi rei dellagranti innatae sunt, aut ab aere suggerantur. Pulvis pyrius particulis nitro-aereis, sibi insitis, satis prompte accenditur: vegetabilia particulis nitro-aereis partim sibi innatis, partim ab aere advenientibus dellagranti: materia autem sulphurea pura puta non nisi particulis nitro-aereis, ab aere suppeditatis, accendi potest*, S. 52-53.

¹⁰⁾ *In animalium sanguinem respirationis ope transit*, S. 9.

¹¹⁾ *Ignis et vita iisdem particulis aeris sustententur*, S. 95.

fra Overfladen af¹⁾, og desuden ser man, at naar det lyserøde arterielle Blod endnu varmt bringes under Luftpumpen, saa skummer det og afgiver en stor Mængde Luft²⁾. MAYOW antager, at Luftens Virkning paa Blodet nærmest maa sammenlignes med en Gæring, thi ogsaa ved andre Gæringer forbruges Spiritus nitro-aëreus. Og herpaa beroer den dyriske Varme, idet Luftens ildnærende Bestanddel forener sig med Blodets brændbare, ligesom Marchasit og lignende Mineralier, naar de i frisk brndt Tilstand udsættes for fugtig Luft, efter kort Tids Forløb udvikle en betydelig Varme³⁾. Al Varme hidrører overhovedet fra Spiritus nitro-aëreus⁴⁾, og i det hele mener han at kunne sige, at denne Luftart er det vigtigste af Naturens Elementer⁵⁾.

Naturligvis er der væsentlige Punkter, hvor han ikke kan gjøre Rede for Fænomenerne med sin Theori. At Kulsyre er et Forbrændingsprodukt af Kulstof og kulstoffoldige Legemer, opdagedes først af LAVOISIER; at et Lys slukkes i en Blanding af 8 Rf. Luft og 1 Rf. Kulsyre, først af CAVENDISH; Plantevæxtens Betydning for Luftens konstante Iltindhold først af PRIESTLEY. MAYOW forstaaer derfor ikke, at Luften formindskes saa lidt og saa variabelt, naar et Lys brænder eller en Mus aander i et over Vand afspærret Rumfang Luft, eller hvorledes Atmosfærens Iltindhold bestandig fornyes, og indvikler sig derved i uholdbare og besynderlige Hypotheser. Men bortset herfra, vil man af ovenstaaende Uddrag af hans Skrift have faaet et Indtryk af den geniale Sikkerhed, hvormed han forudsaa Iltens Existens; af det glimrende Skarpsyn, hvormed han udviklede dens kemiske og fysiologiske Betydning, og af de for den Tid højst mærkelige Forsøg, hvormed han stottede sine Anskuelser.

Imidlertid synes MAYOW's Arbejder ikke at have vakt større Opmærksomhed hos hans Samtidige. Det er meget faa, som slutte sig til hans Anskuelser. En af de bekendteste er den berømte Læge TH. WILLIS⁶⁾, som i Overensstemmelse med MAYOW erklærede, at Luften indeholdt et „pabulum nitrosum“, der var nødvendigt til enhver Forbrænding⁷⁾, og at det var fra dette, at Blodets Varme og røde Farve hidrørte⁸⁾. BOYLE nævner, saa vidt mig bekendt, intet Steds MAYOW's Navn. Dog

¹⁾ Etenim sanguinis venosi, in vase excepti, superficies summa, quæ aeri exposita est, colorem coccineum floridumque acquirit: cum tamen sanguis iste in fundo vasis sub colore atropurpureo apparet S. 131.

²⁾ Si sanguis arteriosus, adhuc incalescens, in loco aere vacuo positus fuerit, idem mirum in modum expandetur, & in bullulas penè infinitas elevabitur S. 132.

³⁾ Quemadmodum sanguinis fermentationem, ita etiam illius Incalescentiam à particulis nitro-aëreis cum particulis cruoris salino-sulphureis exæstantibus, oriri existimo. Etenim si . . . Marchasitæ vitriolicæ idque genus aliæ recens effossæ, aeri humido exponantur, eadem brevi æstum caloremque intensum concipient: in quantum sc. particule aereæ cum particulis minere salino-sulphureis congressæ, effervescentiam insignem excitant . . . Quanto ergo major sanguinis æstus fervorque erit, qui particulis salino-sulphureis ritè evecitis abundat; quibus particule nitro-aereæ confertim, & quoad minima, pulmonum ministerio admisceantur? S. 133 - 34.

⁴⁾ Calorem quemcumque à particulis iisdem . . . dependere, S. 55.

⁵⁾ Inter principia rerum naturalium principem locum obtinet Spiritus nitro-aëreus, S. 41.

⁶⁾ Exercitatio phys. med. de sanguinis incalentia sive accensione. Lugd. Bat. 1671.

⁷⁾ Pabulum nitrosum, propter ejusvis rei incendium necessario requisitum, ab aëre suppeditur.

⁸⁾ Licet durus videatur sermo sanguinem accendi, attamen cum nulli præterea possumus, quid

sigter han utvivlsomt til ham, naar han udtaler, at der i Luften maa findes et ubekjendt Noget, som er nødvendigt til Liv og Forbrænding, uden at dog den resterende Lufts Elasticitet formindskes ved disse Processer¹⁾. Han har Sympathi med den Anskuelse, at dette Stof er salpeteragtigt, men føler sig ingenlunde overbevist derom, fordi de, som forfægte denne Mening, aldeles ikke ved Forsøg har godtgjort, at der findes et saadant flygtigt Salpeter i Luften²⁾.

Man maa indrømme, at det er besynderligt, at MAYOW ikke har prøvet, hvorledes Salpeter, som jo efter hans Theori skulde indeholde en saa rigelig Mængde Spiritus nitro-aëreus, forholdt sig ved Ophedning. Men han synes at have anset det for afgjort, at det ved tør Destillation gav Salpetersyre i Forlaget, medens Alkali blev tilbage i Retorten³⁾. At Forholdet er et helt andet, viste OLE BORCH. Skjønt dette aldrig for er fremdraget, er han i Virkeligheden den, som først har isoleret Ilten, netop ved Ophedning af Salpeter, om han end ikke forstod at opsamle den.

I en Afhandling fra 1678: „Nitrum non inflammari¹⁾ udtaler BORCH den samme Anskuelse som MAYOW, at Salpeter i sig selv ikke er brændbart. Kastes det paa glødende Kul, saa sker vel en livlig Forbrænding, dog ikke fordi Salpeteret tændes, men fordi det virker som en Blæsebælg²⁾, hvad nøksom ses af, at naar man kaster et mindre Stykke Kul i en glødende Digel med smeltet Salpeter, saa kastes det ud igjen med stor Kraft. BORCH betragter derfor Salpeter som et Salt, der indeholder en Luftart³⁾, eller som en spændt Blæsebælg, der ved Ildens Magt pludselig aabnes og spreder sin Blæst til alle Sider. Hvor nær BORCH her er ved at indse Salpeterets sande Virkning ved Forbrændingen, er klart, men af det følgende fremgaaer, at han endogsaa har isoleret den Luft, som fremkaldte Blæsten. Han anfører nemlig, at Sølvsmedene, for at rense meget urent Sølvy, bringe det i Form af tynde Plader sammen med Salpeter i en Digel og derover anbringe en anden omvendt Digel med et lille Hul i Bunden, og som kittes til den nederste. Ophedes nu dette Apparat stærkt, saa bryder en kraftig Luftstrøm frem af den

vetat hinc causæ incalescentiam ejus adtribuere . . . mutatio [ab atropurpureo] in coccineum ibidem loci incipit, ubi sanguis aëris accessu maxime potitur.

¹⁾ Suspicion about the hidden qualities of the air. 1674 (Works Ed. 1744, 3, 467): And this undestroyed springness of the air seems to make the necessity of fresh air to the life of hot animals . . . suggest a great suspicion of some vital substance, if I may so call it, diffused through the air, whether it be a volatile nitre, or (rather) some yet anonymous substance, sydereal or subterranean, but not improbable of kin to that, which I lately noted to be so necessary to the maintenance of other flames.

²⁾ The general history of the air, ndgivet 1692 efter BOYLE'S Død (Works. Ed. 1744, 5, 117): But though I agree with them, in thinking, that the air is in many places impregnated with corpuscles of a nitrous nature, yet I confess I have not been hitherto convinced of all, that is wont to be delivered about the plenty and quality of the nitre in the air: for I have not found, that those, that build so much upon this volatile nitre, have made out by any competent experiment, that there is such a volatile nitre abounding in the air.

³⁾ Si nitri Analysis per distillationem instituat, Spiritus Acidus in receptaculum prohibet, relicto in retorto Nitro Fixo, Sali Alkali simillimo. Tractatus quinque & c. S. 2 Sml. ogsaa og især S 206.

¹⁾ TH. BARTHOLINI: Acta medica 5, 213–216.

²⁾ Quia follis vicem sustinet.

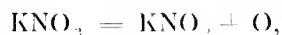
³⁾ Salem infinitis flabelliferis particulis prægnantem.

snevre Aabning og kan naa flere Fods Højde¹⁾. Vel brænder den ofte, men det hidrører fra brændbare Urenheder, og det hele har meget mere Karakter af en voldsom Luftudvikling end af en Flamme²⁾. Og er der kun Salpeter i Diglen, fremkommer der kun Luft, men ingen Flamme³⁾. Borch har ogsaa ophedet Salpeter meget stærkt i en Retort og fundet, at den Luft, der saaledes udvikledes, ikke var brændbar⁴⁾. Han er altsaa den første, som har vist, at Salpeter ved Glødning afgiver en stor Mængde Luft, som er ilduærende, men ikke brændbar. Men som sædvanligt, vil han ikke inllade sig paa theoretiske Spekulationer, som gaa udover hvad selve Forsøget har vist, og navnlig ikke afgjøre, om denne Luft er almindelig Luft eller en særegen Luftart⁵⁾, hvorved han mulig netop sigter til Mavow's Spiritus nitro-aëreus.

Men Borch forstod som sagt ikke at opsamle den Luft, han fik ved Glødning af Salpeter. At opsamle Luftarter over Vand eller Kvægsølv blev først senere opfundet, det første 1727 af HALE⁶⁾, det sidste 1766 af CAVENDISH⁷⁾. HALE underkastede en Mængde organiske og norganiske Stoffer en tør Destillation og opsamlede de derved udviklede Luftarter over Vand, men han ansaa alle disse, som i Virkeligheden for den langt overvejende Del var Blandinger af højst forskjellig Art, for at være atmosfærisk Luft med forskjellige Indblandinger. Imidlertid er han den første, som har opsamlet den ved Glødning af Salpeter udviklede Hl. Ved Ophedning af en Blanding af Benaske med 211 grains Salpeter fik han 90 cubic inches Luft⁸⁾. Da nu 1 engelsk grain = 0,065 g. og 1 cubic inche = 16,386 cm.³, gav

$$13,72 \text{ g. Salpeter ham: } 1474,7 \text{ cm.}^3 \text{ Hl,}$$

maalt ved almindelig Temperatur over Vand. Efter Ligningen:



som dog ikke er ganske nøjagtig, idet der efter J. LANG⁹⁾ altid forbliver noget Salpeter udekomponeret, skal 13,72 g. Salpeter give 1520,7 cm.³ tør Hl ved 0° og et Kvægsolvtryk af 760 mm. Hvis Benasken har været fri for Kiselsyre, kan den næppe have paavirket Resultatet, og det er sandsynligt, da Hlmængden ellers vilde være bleven stærkt formindsket. Kulsyre kan den maalte Luft næppe have indeholdt, da HALE, for han maalte sine Luftarter, lod dem staa et eller flere Døgn hen over Vand. HALE har altsaa virkelig ved Glødning af Salpeter faaet udviklet

¹⁾ Ad aliquot pedes in altum assurgit

²⁾ In hac operatione multo plus flatuum violentissimorum quam flamma erumpit.

³⁾ In flammam non abeat, solo nitro ibi presente.

⁴⁾ Hinc particulae ignis in nitrum retorto vitreo contentum ab arena valde calente impulsae, nihil accendunt, sed si nitro illi aliquid sulphuris miscueris, accendunt & quidem alacriter.

⁵⁾ Utrum autem partes illae flatuum generatrices constant ex intercepto inter laminulas aëre, an ex aliter atque aliter figuratis corpusculis, ii ulterius despiciant, quibus otium et volupe.

⁶⁾ Veget. Stat. 2. Ed. 1731, I, Chap. VI.

⁷⁾ Phil. Trans. 1766, 161.

⁸⁾ Veget. Stat. I, 183.

⁹⁾ Pogg. Ann. 118, 282 (1862).

og opsamlet næsten den theoretisk mulige Iltmængde. Men naget han kjendte MAYOW'S Bog og citerer den i det mindste to Steder, falder det ham ikke ind, at den store Mængde Luft, han saaledes havde faaet af Salpeter, mulig kunde være selve MAYOW'S Spiritus nitro-aëreus og derfor forskjellig fra almindelig Luft. Tvertimod forkastede han den Antagelse, at Luften skulde indeholde en egen „vivifying spirit of air“ (Spiritus vitalis), der forbrugtes ved Forbrænding og Aandedrag, og mente, at disse Processer kun formindskede Luftens Elasticitet¹⁾.

Den første, som erkjendte den ved Ophedning af Salpeter udviklede Luftarts eminent ildnærende Egenskaber, var SCHEELE. Vistnok udkom hans „Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer“, hvori han først offentliggjorde sin Opdagelse af Iltten og dens Betydning, ved Forsømmelighed af hans Forklægger, SVEDERUS, først i August 1777²⁾, men Bogen var allerede færdig til Trykning fra Slutningen af 1775, hvad baade BERGMAN bemærker i sin Fortale dertil³⁾, og hvad direkte bevises ved et Brev af 22. Dec. 1775 fra SCHEELE til J. G. GANN⁴⁾. Den forelaa altsaa fuldendt samtidig med PRIESTLEY'S Experiments and Observations Vol. II, hvori denne offentliggjør sin Opdagelse af Iltten. Thi Dedikationen af dette Bind er dateret: Nov. 1775, og det sidste Appendix deri: 29. Nov. 1775. Men af SCHEELE'S Laboratorieoptegnelser, som NORDENSKIÖLD har fremdraget og for en stor Del gjengivet, fremgaaer med Sikkerhed, at han har fremstillet Iltten og erkjendt den som en særegen Luftart allerede før 16. Nov. 1772⁵⁾. SCHEELE betegner den i sine Optegnelser: $\oplus \triangle$ eller $\triangle \oplus$, hvilket efter den Tids Tegnsprog maa gjængives ved Vitriolluft. Efter NORDENSKIÖLD'S Formodning⁶⁾ kaldte han den saaledes, enten fordi fædlet Svovljern ved at optage Ilt omdannes til Jernvitriol, eller fordi han havde faaet den af Brunsten og Vitriololie. Det første forekommer mig mindre sandsynligt: SCHEELE var næppe dengang klar over Iltens almindelige Betydning. Derimod er NORDENSKIÖLD'S anden Formodning vistnok rigtig. Ganske vist findes denne Fremgangsmaade til Fremstilling af Ilt ikke i de offentliggjorte Laboratorieoptegnelser og heller ikke i Afhandlingen om Brunsten, som netop skriver sig fra disse Aar⁷⁾, men jeg skal dog gjøre opmærksom paa, at det i „Ueber Luft und Feuer“ i § 31⁸⁾ hedder, at han „bereits seit einigen Jahren“ har lagt Mærke til, at naar man ophedede Brunsten med Vitriololie i en aaben Digel og Kulstøv ved Lufttrækket blev ført hen over Diglen, saa tændtes de fine Kuldele øjeblikkelig med stor Glands. I umiddelbar Fortsættelse heraf beskriver han nu,

¹⁾ Veget. Stat. Ed. 1731, I, 250, 258, 275.

²⁾ Nordenskiöld, S. 199.

³⁾ Scheele's Werke, udg. af Hermbstädt, I, 26.

⁴⁾ Nordenskiöld, S. 168.

⁵⁾ Ib. S. 466 Anm. Begge de her under 2:0 nævnte Opdagelser (og ikke blot den sidste, som NORDENSKIÖLD mener) meddeltes GANN i Brev af 16. Nov. 1772. Se Nord. S. 102 og 104.

⁶⁾ Nord. S. 458, Note.

⁷⁾ Forsøgene til den fuldendtes efter et Brev til GANN (Nordensk. S. 95) i Slutningen af 1771 eller Begyndelsen af 1772.

⁸⁾ Werke I, 95.

hvorledes III kan fremstilles paa denne Maade, og det er den første af de mange Metoder, han nævner. Naar man nu erindrer, at SCHEELE af Saltsyre og Brunsten fik Chlor, som han kaldte deflogisticeret Saltsyre, vilde det være naturligt nok at kalde den Luft, han fik af Vitriololie og Brunsten, og hvori Kul brændte med stor Glands, deflogisticeret Vitriololie eller, for ikke at foregribe noget, Vitriolluft. Dog maa han snart være kommen bort fra denne Opfattelse, thi i Afhandlingen om Brunsten, beviser han udtrykkelig i § 17¹⁾, at Brunsten, naar den opløses i Vitriololie, ikke kan have faaet det dertil nødvendige Flogiston fra Vitriololien. Den maa have faaet det fra Varmen, ganske i Overensstemmelse med den Anskuelse, han senere udvikler i „Ueber Luft und Feuer“, at Varmen bestaaer af Flogiston og III. Men denne anden Bestanddel af Varmen nævnes slet ikke i Afhandlingen om Brunsten: den skulde aabenbart gjemmes til „Ueber Luft und Feuer“.

Det Sted i SCHEELES Laboratorieoptegnelser fra 1771—72, som omhandler Iltens Fremstilling ved Glodning af Salpeter, lyder i sin Sammenhæng saaledes²⁾:

„Als magnesia alba mit Spiritu nitri saturirt und destillirt wurde, ging auf die Letzte das acidum nitri von der magn. alba in eine mit mixt. calcis vivæ angefeuchtete Blase, und eine gute Quantitet Luft, welche der Vitriolluft in allem gleich war. Das Feuer brannte sehr schön in selbiger. Und eben so ging es, als zwei Drachmen Salpeter in einer Retorte und Blase destillirt wurden, denn so lange das nitrum nicht recht glühte, ging nichts, als aber die Hitze vermehrt wurde, kam er in Kochen, und eine reine Vitriolluft ging über, ohne acido nitri oder aere fixo“.

SCHEELE har altsaa, som NORDENSKIÖLD³⁾ fremhæver, allerede 1771—72 isoleret Iltten og fundet, at den livlig nærede Forbrændingen. Naar N. tilføjer, at han vidste, at den var uden Lugt og Smag, og at den indgik som en Bestanddel af atmosfærisk Luft, saa er dette vel meget troligt, eftersom SCHEELE allerede dengang vidste, at Kobberforilteammoniak absorberede omtrent $\frac{1}{3}$ af atmosfærisk Luft, at Resten ikke mere kunde underholde Forbrændingen⁴⁾, og tillige at andre phlogisticerende Midler (Aandedraget⁵⁾, Linolie⁶⁾, friskt Blod⁷⁾, virkede paa lignende Maade: men at disse Forhold skyldtes en Absorption af Luftens III, nævnes ikke i Laboratorieoptegnelserne. Derimod fremgaar det med Sikkerhed af disse, at SCHEELE allerede da vidste, at Iltten kun i ringe Grad var opløselig i Vand og kunde befries for Kulsyre og Salpetersyre med Kalkmælk; at han betragtede den som en egen Luftart og derfor gav den et eget Navn, og at han allerede dengang ogsaa har fremstillet den ved Ophedning af Kvægsolvtveitte, af Solvcarbonat (samtidig med Kulsyre), af Brunsten med Arsensyre og sandsynligvis ogsaa, efter hvad jeg ovenfor har anført, af Brunsten og Vitriololie.

¹⁾ Werte 2, 50.

²⁾ Nordensk. S. 465

³⁾ Nord. S. 466, Anm.

⁴⁾ Ib. S. 58.

⁵⁾ Ib. S. 447—49.

⁶⁾ Ib. S. 488.

⁷⁾ Ib. S. 454.

Vistnok har G. W. A. KAHLBAUM¹⁾ søgt at hævde, at ogsaa PRIESTLEY allerede 1771 har opdaget Ilten og allerede da har erkjendt dens Egenskab at underholde Liv og Forbrænding, og han tilføjer: SCHEELE er maaske PRIESTLEY overlegen deri, at han som ovet Kemiker havde Kjendskab til et større Antal Fremstillingsmaader: „eine Priorität der Entdeckung ist ihm jedoch nicht zuzuschreiben“. Heri tager KAHLBAUM dog sikkert fejl.

Grunden til hans Fejltagelse er bl. a. den, at han udelukkende har holdt sig til PRIESTLEY's Afhandling: „Experiments and Observations on different kinds of air“ saaledes som den foreligger i Phil. Trans. 1772²⁾, men overset nogle Ændringer, som PRIESTLEY foretog deri, da han snart efter udgav Afhandlingen i Bogform.

I det nævnte Bind af Phil. Trans. hedder det nemlig S. 245: „All the kinds of factitious air on which I have yet made the experiment are highly noxious to animals, except that which is extracted from Saltpetre, or alum, but in this even a candle burned just as in common air. In a quantity which I got from saltpetre³⁾ a candle not only burned but the flame was increased, and something was heard like a hissing, similar to the decrepation of nitre in an open fire. This experiment was made when the air was fresh made, and while it probably contained some particles of nitre, which would have been deposited afterwards“.

Men i den samme Afhandling i Bogform⁴⁾ har PRIESTLEY strøget det ovenfor fremhævede „to animals“ og ved „in common air“ tilføjet følgende Anmærkning, som slet ikke findes i Phil. Trans.: „Experiments of which an account will be given in the second part of this work, made it probable, that though a candle burned more than well in this air, an animal would not have lived in it. At the time of this first publication (nemlig i Phil. Trans.), however, I had not idea of this being possible in nature“. Det Sted, PRIESTLEY her sigter til, er Exp. a. Obs. Vol. 1, Part II, S. 215, hvor han beskriver den Forandring, der foregaaer med Kvælstofveilde, naar den henstaaer længere Tid med Jernsom over Kvægsølv: „it (NO) was transformed into a species of air with properties which, at the time of my first publication on the subject⁵⁾, I should not have hesitated to pronounce impossible viz. air in which a candle burns quite naturally and freely, and which is yet in the highest degree noxious to animals“. Og for at der ikke skal være ringeste Tvivl om PRIESTLEY's Mening, siger han, efter at han har opdaget Ilten, om den Luft, han havde faaet af Salpeter⁶⁾: „At the time of my last publication I conjectured, that this air was phlogisticated nitrous air“ (∴ Kvælstofforille),

¹⁾ Chemiker Zeit. 1897, Nr. 30, S. 283.

²⁾ Medens Hovedafhandlingen er læst i Royal Society 12., 19. og 26. Marts 1772, maa det her omhandlede Afsnit: Miscellaneous Observations skrive sig fra Slutningen af Aaret eller fra Begyndelsen af 1773; thi der omtales heri Forsøg fra 6. Nov. 1772. Det paagjældende Bind af Phil. Trans. er først udkommet 1773.

³⁾ For Nov. 1771; sml. nedenfor S. 21.

⁴⁾ Exp. a. Obs. Vol. 1, 155, London, 1774.

⁵⁾ I Phil. Trans. 1772, 210.

⁶⁾ Exp. a. Obs. Vol. 2, 87, London, 1775.

„but now“ (c: efter 18. April 1775) „I think it must have been dephlogisticated air“ (c: III).

Det fremgaar heraf, som det synes mig, med fuld Sikkerhed, at PRIESTLEY 1771 har betragtet den Luft, han fik ved Glødning af Salpeter, som almindelig Luft, hvori der endnu svævede nogle Salpeterpartikler. Men saasnart han havde opdaget Kvalstofforilte, mente han, at hin Luft af Salpeter var identisk med dette, og først efter 18. April 1775 forstod han, at den maatte have været III.

Iovrigt glødede PRIESTLEY 1771 Salpeteret i et Bosseløb, som blev stærkt angrebet derved: den III, han fik, maa derfor have været meget uren, og i Virkeligheden lykkedes det ham ikke senere paa den Maade at faa en Luft, hvori et Lys kunde brænde. Det var først meget senere, i 1775, at han som BORCH, HALES og SCHEELE anvendte en Glasretort til Glødning af Salpeteret og da ogsaa fik ren III deraf¹⁾.

Men ogsaa af følgende Forsøg slutter KAHNBAUM, at PRIESTLEY har opdaget Ilten samtidig med SCHEELE. Den 6. Nov. 1772 fandt P. nemlig, den Luft, han, over et Aar tidligere, havde faaet af Salpeter (altsaa den, hvorefter der ovenfor har være Tale) i højeste Grad fordærvet, men kunde ved at vadske den med Regnvand igjen gøre den ligesaa god som tidligere²⁾, saa at bl. a. et Lys brændte meget godt deri. Dette gjengiver KAHNBAUM saaledes: „Diese Luft fand er dann verdorben, konnte sie aber durch Umschütteln mit Wasser wieder in gute, d. h. dephlogisticirte Luft, gleich Sauerstoff, verwandeln, so dass auch ein Licht darin fortbrannte“. Denne KAHNBAUM's Definition af „gute“ ved „dephlogisticirte Luft, gleich Sauerstoff“ findes der selvfølgelig ikke et Ord om hos PRIESTLEY, og det vilde jo ogsaa være umuligt, da P. først bruger Udtrykket „dephlogisticated air“ om Ilten efter 8. Marts 1775³⁾.

Hele den paagjældende Udtalelse af PRIESTLEY fra 6. Nov. 1772 er desuden ganske uklar. Det er ligesaa uforstaaeligt, at den Luft, han havde faaet ved Glødning af Salpeter, og som strax var „perfectly wholesome“, ved et Aars Henstand kunde blive „in the highest degree noxious“, som at han ved at vaske den i Regnvand „quite ten minutes“ kunde faa den „restored to its former perfectly wholesome state“. Og det synes ganske ubegribeligt, at hans Tilføjelse til disse uforstaaelige Angivelser: „This series of facts relating to air extracted from nitre appear

¹⁾ Exp. a. Obs. 2, 88-89.

²⁾ At Rystning med luftfrit Vand (agitation in a trough of water, deprived of its air) gjør alle Slags fordærvet Luft god, betragter P. (Exp. a. Obs. 1, 95) som et ganske almindeligt Faktum: „I shall observe once for all, that this proees has never failed to restore any kind of noxious air, on which I have tried it“. Denne besynderlige Fejltagelse imødegaaer SCHEELE strax: „Genom skakning med vatten har aldrig skämt luft kunnat gores god, saasom PRIESTLEY uppgifver“ (Nov. 1775; Nordensk. S. 82). Se ogsaa „Ueber Luft und Feuer § 93 (Werke 1, 215). Mopsomt nok bemærker KIRWAN i sine Anmærkninger til SCHEELE's Bog, at naar det ikke lykkedes SCHEELE, var det, fordi han rystede med Vand, som ikke var i Berøring med den atmosferiske Luft. „Beobachtet man aber diesen Umstand, so geht der Versuch allezeit gut von statten“ (Scheele's Werke 1, 217).

³⁾ Exp. a. Obs. 2, 49

to me to be very extraordinary and important, and, in able hands, may lead to considerable discoveries" af KAHLBAUM aabenbart, men tydelig nok ganske med Urette, betragtes som en Forudanelse om Iltens store Betydning. Den Mand, som endnu 1. Marts 1775 var fuldt overbevist om, at der ikke var nogen Luft, som var bedre end den almindelige¹⁾, kan ikke i 1772 have forudanelt Iltens Betydning, end sige da opdaget den 1771.

For jeg gaar over til Iltens Fremstilling af det røde Kvægsolvilte, skal jeg erindre om, at man allerede forlængst havde fremstillet denne Forbindelse ved lang Tids Ophedning af Kvægsolv i Luften. Forsøget omtales allerede e. 1300 i det berømte Skrift: *Summa perfectionis magisterii*²⁾. Forfatteren af dette Skrift mener, at Kvægsolv bestaaer af Jord og Vand, hvilket sidste er Grunden til, at det er flydende. Det er vel vanskeligt, siger han, at uddrive dette Vand, saa at Kvægsolvets Jord (det røde Kvægsolvilte) bliver tilbage, men det lader sig dog gjøre ved lang Tids Opvarmning af Kvægsolvet i en langhalset Kolbe, og han fremhæver udtrykkelig, at denne skal være aaben, for at Fugtigheden kan slippe bort³⁾.

I et lille Skrift, *Clavis philosophorum*, der selv angiver sig at være fra 1489, men først vides at være trykt 1613⁴⁾, meddeler Forfatteren, den ellers næsten ubekjendte PAUL ECK fra Sultzbach, at Kvægsolvets Kalcination foregaar lettere, naar man anvender Solv amalgam. Paa min Anmodning har Cand. polyt. FARSÖE opvarmet to langhalsede Kolber, hvoraf den ene, A, indeholdt 10 g. Kvægsolv og 5 g. Soly, den anden, B, derimod alene 10 g. Kvægsolv, i længere Tid ved Siden af hinanden i et Bad paa 280° til 310°. Efter omtrent 3 Dogn viste Vægtforøgelsen, at i A over Halvdelen, i B næppe 1/11 af Kvægsolyet var iltet. For saa vidt har den gamle Forfatter altsaa fuldkommen Ret. Men naar HÖEFER⁵⁾, mener, at PAUL ECK har iagttaget denne Vægtforøgelse, og KOPP⁶⁾, sandsynligvis efter HÖEFER, gjentager, at ECK bestemt taler om, at Metallerne blive tungere ved Forkalkningen, saa beroer dette paa en Misforstaaelse. Og det samme gjælder i endnu højere

¹⁾ Exp. a. Obs. 2, 41.

²⁾ Summa betragtedes længe som en latinsk Oversættelse af et arabisk Værk af GEBER (Djaber), men har efter BERNELOT (*La chimie au moyen âge* I, 293, Paris 1893) en helt anden Karakter end den virkelige DIABERS Arbejder og indeholder overhovedet intet, som tyder paa, at den er en Oversættelse fra arabisk. Bogen citeres ikke af ALBERTUS MAGNUS eller VINCENT fra Beauvais; den kjendtes derfor næppe i Midten af 13. Aarh., hvorimod man fra e. 1300 har talrige Haandskrifter af den.

³⁾ Uniformis est substantia argenti vivi. quare non est possibile in brevi spatio temporis per conservationem illius in igne aequitatem removere suam (*Summa* II cap. XVI). Coagulationem ex diuturna retentione in suo igne cum vase vitreo, ejus collum sit magne longitudinis et in ventre figuram ampullae habeat cum continua colli ejus apertione, ut possit humiditas ejus evanescere (cap. XVII). MANGETI bibl. chem. I, 539. Geneve 1702.

⁴⁾ I *Theatrum chemicum*, Argentorati 1613, Vol. IV, 1134—46.

⁵⁾ F. HÖEFER: *Histoire de la Chimie* I, 446, Paris 1842.

⁶⁾ H. KOPP: *Gesch. d. Chemie* 3, 119. Braunschweig 1845.

Grad, naar HOEFER, og efter ham JAGNAUX¹⁾, mener, at ECK ikke blot har antaget, at Vægtforøgelsen hidrorer fra, at en Luftart har forenet sig med Metallet, men endogsaa bevist det ved, at den dannede Metalkalk ved Destillation udvikler en Luftart. En saa tidlig og saa bestemt Meddelelse om Itens Fremstilling ved Ophedning af rødt Kvægsølville maa allerede paa Forhaand synes lidet trolig, naar man erindrer, at Begrebet Luftart først er opstillet af VAN HELMONT omtrent halvandet hundrede Aar efter ECK. Men desuden vække de to eneste Citater, HOEFER anfører som Beviser, af forskjellige Grunde stærk Mistanke om, at Meningen maa være en anden, end den, HOEFER anlager: Det første: „Quatuor vasa comprehendunt sex libras, quæ in diebus octo augmentantur tribus libris“ ved den aldeles urimelige Vægtforøgelse, her skulde være Tale om; det andet: „spiritus unitur corpori“, fordi man paa den Tid sikkert aldrig har brugt Ordet spiritus i Betydning af en Luftart.

Seer man PAUL ECK's Skrift efter²⁾, kommer man da ogsaa til et helt andet Resultat. Den anførte Passus om de 6 Pund, der forøges med 3, findes i et Afsnit, som hedder: *Augmentatio cinerum*. Men den Forøgelse, Forfatteren her omtaler, hidrorer fra, at han blander 52 Lod Kvægsølvkalk, som han oprindeligt har faaet ved Kalcination af et Sølvamalgam, med 26 Lod destilleret Kvægsølv, derpaa kalcinerer Blandingen, hvorved han faaer 2 Pund 1 Lod Kvægsølvaske (altsaa taber 13 Lod), paa ny blander denne Aske med omtrent Halvdelen af dens Vægt Kvægsølv osv., indtil han tilsidst faaer 9 Pund af 6. Her er altsaa slet ikke Tale om, at Kvægsølvets Vægt forøges ved Kalcinationen, men om at Kvægsølvkalkens Vægt forøges ved, at den blandes med Kvægsølv og Blandingen paa ny kalcineres.

Ikke bedre stiller det sig med HOEFER's andet Bevissted: „spiritus unitur corpori“. Det findes p. 1143. Men der er her slet ikke Tale om nogen Luftart. I den Tids alkemistiske Sprogbrug er Spiritus = Mercurius, Corpus = Kvægsølvkalk, hvad der kan sees af flere af den Tids Skrifter³⁾. Meningen er altsaa blot, i Overensstemmelse med hele Skriftets Indhold, at Kvægsølvet blander sig med Kvægsølvkalken, hvad ogsaa tydeligt fremgaaer af selve Stedet: „spiritus unitur corpori: Imponatur primo mercurius, postea cineres; mercurius primo incorporatur illis, postea levatur“. At ECK overhovedet udtaler, at Kvægsølvkalken afgiver en Luftart ved Ophedning, anfører HOEFER intet Bevissted for, og jeg har ikke i hele *Clavis philosophorum* kunnet finde noget, der kunde tydes saaledes. Hele HOEFER's Angivelse beroer saaledes paa en Misforstaaelse.

Det faktiske i Pseudo-GEBER's Iagttagelse (S. 218) stadfæstedes 1675 af BOYLE⁴⁾, idet han fandt, at metallisk Kvægsølv ved fem til sex Ugers eller længere Ophedning i Luft omdannedes til rød Kvægsølvkalk, „mercurius præcipitatus per se“. Allerede et Par Aar tidligere havde han⁵⁾ af sine Forsøg med Kalcination af Bly og Tin i

¹⁾ R. JAGNAUX: *Hist. de la Chimie* I, 395. Paris 1891.

²⁾ *Theatr. chem.* findes paa det kongelige Bibliothek, ovenikjøbet i begge Udgaver.

³⁾ I samme Bind af *Theatr. chem.* p. 817 hedder det f. Ex.: quod Mercurius est siccus, vocatur spiritus; quando per majorem decoctionem est fixus, vocatur corpus. Se ogsaa Libavii *Alchemia* passim.

⁴⁾ *Exper. notes of the mechan. origine a. product of fixednes.* 1675. BOYLE'S Works, Ed. 1714, 3, 620.

⁵⁾ *New exper. to made fire a flame stable and ponderable.* 1673. Works, Ed. 1714, 3, 35t.

lukkede Kar draget den Slutning, at naar Metallerne ved denne Proces tiltog i Vægt, hidrorte det fra, at Glasset var gjennemtrængeligt for vejelige Dele af Flammen¹⁾. Dette mener han nu, ogsaa er Tilfældet her, idet han formoder, at strængt taget kan dette Kvægsolvpræcipitat ikke være dannet „per se“, men at Ildpartikler maa have forenet sig med Kvægsolvets Smaadele („that in philosophical strictness this præcipitate may not be made per se, but that some penetrating igneous particles, especially salines, may have associated themselves with the mercurial corpuscles“²⁾).

Men BOYLE viste tillige, at dette s. k. Præcipitatum per se ved højere Temperatur uden Tilsætning af noget andet Stof let igjen reduceredes til metallisk Kvægsolv. Hvad der skete ved denne sidste Proces var selv for Flogistontheorien, der dog paa saa mange Maader bragte Sammenhæng i tidligere Tidens Erfaringer, højst gaadefuldt. Thi til Gjendannelse af Metallet af en Metalkalk krævedes jo ellers altid flogistonholdige Stoffer. BARMÉ³⁾ hævdede endogsaa 1773, at dette ogsaa var nødvendigt her, og at den røde Kvægsolvkalk ved simpel Ophedning sublimerede uforandret i rubinrøde Krystaller. CADET fastholdt derimod Rigtigheden af BOYLE'S Iagttagelse. Striden mellem dem herom skrev sig allerede fra 28. Juli 1774. For at afgjøre denne Uenighed om et saa bekjendt Stof nedsatte Académie des Sciences d. 3. Sept. s. A. en Kommission, som skulde prøve begges Præparater. Den afgav 19. Nov. 1774 en Betænkning, som er undertegnet af BRISSON, LAVOISIER og SAGE og forfattet af denne sidste, medens MACQUER, LE ROY og BOSSUT havde overværet Forsøgene⁴⁾. Comitéen havde overbevist sig om, at begge Præparater under samme Forhold sonderdeltes ved simpel Ophedning uden noget fremmed Stofs Nærværelse og gav 91,7 til 92,3 Proc. flydende Kvægsolv (rigtigt: 92,6). Men hvad de 8 manglende Procent bestod af, derom udtalte man sig ikke. CADET selv var af den Mening, at Præcip. per se ikke var en Metalkalk, men at det blot bestod af Kvægsolv, hvis Dele vare ordnede paa en egen Maade („je le regarde comme le mercure lui-même, dont l'aggrégation des parties a été dérangée, divisée et changée par le feu, au point de le reconnoître; mais qui, exposé ensuite à un feu beaucoup plus vif,

¹⁾ At den Vægtforøgelse, BOYLE iagttog ved disse Forsøg, rimeligvis hidrorte fra, at han efter Ophedningen aabnede sine Retorter, for han vejede dem, blev allerede paapeget af Fader CHÉRUBIN 1679 i en „Dissertation sur la perméabilité du verre“ (citeret i Encyclopédie méthodique Chimie 3, 350. Paris. L'an IV). Og i en meget interessant Essay i OSTWALD'S Ann. d. Naturphilosophie 4, 204 (1905), hvori MENSCHUTKIN paaviser den russiske Kemiker MICHAÏLO WASSILIEWITSCH LOMONOSSOW'S (1711-65) store Fortjænst, oplyser han ogsaa, at denne var paa det rene med, at Vægtforøgelsen ved Metallerne Forkalkning hidrorte fra en Forbindelse mellem Metallerne og Luftens Partikler. Der er ingen Tvivl om, skriver L. i et Brev til EULER af 5. Juli 1748, at Luftens Partikler, som stadig svæver over det reducerende Legeme, forene sig dermed og forøge dets Vægt. Ja i 1756 har L. gjentaget BOYLE'S Forsøg fra 1673: „Jeg gjorde Forsøgene i lufttæt tilmeldede Kar for at undersøge, om Metallerne tiltage i Vægt ved den rene Varme. Forsøgene viste, at den berømte BOYLE'S Mening ikke er rigtig. Thi naar den ydre Luft ikke kom til, forblev Vægten uforandret“. Han vilde beskrive Forsøgene udførligt i en Dissertation: „De incremento ponderis per calcinationem“, men om denne nogensinde er blevet skrevet, vides ikke.

²⁾ BOYLE: Works Ed. 1744, 3, 621.

³⁾ B. Chymie exp. & raisonnée 2, 390 (1773).

⁴⁾ ROZIER: Observ. s. la phys. et l'hist. nat. (fra 1794: Journal de physique) 6, 61 (1775).

reparoit sous sa forme naturelle¹⁾. Men Grunden til Vægfforandringen berorer han ikke.

Man anede dengang ikke i Frankrig, at SCHEELE allerede flere Aar tidligere, allerede 1771--72, havde fremstillet Ilten af rødt Kvægsølville. I sine Laboratorie-oplegninger fra disse Aar meddelel han Forsøget saaledes²⁾:

☿ ☽ rubr. \curvearrowright gab viel $\oplus \triangle$, kein \triangle fix., sehr wenig $\underline{\triangle}$ gelbröthlich, und ☿ viv.

eller, efter den Tids Tegnsprog, i Ord: Mercurius præcipitatus ruber destillirt gab viel ærem vitriolicum³⁾, keinen ærem fixum, sehr wenig Sublimat, gelbröthlich, und Mercurium vivum.

Af „Ueber Luft und Feuer“⁴⁾, hvor Forsøget beskrives noget udførligere, ses, at det her omtalte røde Præcipitat var fremstillet af Kvægsølv ved Inddampning med Salpetersyre. Først senere⁵⁾ gjentog han Forsøget med „dem für sich calcinirten Mercurio“ med ganske samme Resultat, ligesom alle Kemikere paa den Tid ansaa Præcipitatum per se og det ved Inddampning af Kvægsølvets Oplosning i Salpetersyre og Ophedning af Resten fremstillede, allerede fra 14. Aarh. bekjendte⁶⁾ Mercurius præcipitatus ruber for identiske⁷⁾.

SCHEELES Opdagelse kom imidlertid, som ovenfor omtalt, først til Offentlig-

¹⁾ Ib. 57.

²⁾ NORDENSK. S. 458 og Bilag 6. Spalte 1.

³⁾ Sml. ovenfor S. 214.

⁴⁾ Werke 1, 109.

⁵⁾ Ib. S. 178--79; altsaa senest 1775; sml. ovenfor S. 214.

⁶⁾ Methoden findes angivet i et Skrift: Experimenta, som tillægges RAMON LULL (se MANGETI Bibl. chem. I, 835), men vistnok er noget yngre.

⁷⁾ Se BAUMÉ: Chymie expér. 2, 410 (1773). Først langt senere antog nogle tyske Kemikere, at de to røde Kvægsølvkalker vare væsentlig forskellige. F. A. C. GRÉN (CRELL'S Chem. Ann. 1790, I, 432; GRÉN'S Journ. der Physik 3, 480 (1791)) nægtede bestemt, at Merc. præc. per se ved Ophedning gav Ilt. Man maatte, mente han (J. der Phys. 5, 274 [1792]), til dette Forsøg have anvendt det med Salpetersyre fremstillede Merc. præc. ruber, og den Ilt, man havde faaet, hidrørte fra en vedhængende Rest af Salpetersyre. SCHEELE og PRIESTLEY havde vel ment at arbejde med Merc. præc. per se, men ingen af dem havde selv fremstillet deres Præparat. PRIESTLEY havde faaet sit fra CADET, SCHEELE sit fra GAHN. Det virkelige Merc. præc. per se gav ingen Ilt, og herved faldt Hovedbeviset for hele LAVOISIER'S System sammen (GRÉN'S Journ. der Phys. 6, 31). WESTRUMB sluttede sig i et og alt til GRÉN (Ib. 5, 46 [1791], 6, 32, 212 [1792]). Han havde ophedet 500 Gran Merc. præc. per se, som han selv havde fremstillet, i en Retort, og derved faaet Vanddamp, som fordraabedes i Forlaget. „Gleich nach diesem Dunst folgte das Quecksilber in laufender Gestalt, ohne dass auch nur eine einzige Luftblase zum Vorschein gekommen wäre“ (CRELL'S Ch. Ann. 1792, II, 7). Han gjentog Forsøget 7. Juni 1792 og siger i den Anledning: „Ich hoffe, dies soll, so wie der 1. Aug. 1774 der Geburtstag der antiphlogistischen Chemie war, ihr Todtestag seyn“ (J. der Phys. 6, 212 [1792]). Flere Kemikere fik samme Resultater f. Ex. J. B. TROMSDORFF og WIEGLEB, andre som GIRTANNER, HERBSTÄDT og KLEPROTH fandt ingen Forskjel paa de to røde Kvægsølvkalker. Begge Parter ndstedte Dokumenter, der underskrevet af Kolleger, som havde overværet Forsøgene. Striden fortsattes til Slutningen af 1793 (se især Journ. der Phys. Bd. 5, 6 og 7), indtil GRÉN (Ib. 8, 16), overbevist ved Forsøg af VAN MONS (Ib. 8, 4), og ligeledes WESTRUMB (CRELL'S Ch. Ann. 1793, II, 344) endelig erkjendte, at de, ved at gløde Merc. præc. per se i aaben Digel før at fjerne alt Vand, tillige havde uddrevet næsten al dets Ilt, og at de to røde Kvægsølvkalker i Virkeligheden var identiske.

hedens Kundskab 1777, og PRIESTLEY'S Forsøg fra 1. Aug. 1774 er derfor ganske afhængig af den. Om PRIESTLEY derimod har været ubekjendt med de Forsøg, den franske Militærapotheker PIERRE BAYEN allerede offentliggjorde i April 1774, og hvorved han bl. a. fremstillede Ht af rødt Kvægsolvilte, synes mere tvivlsomt, som det nedenfor vil sees. BAYEN'S Forsøg sluttede sig, som han selv fremhæver, til de Undersøgelser, LAVOISIER i Begyndelsen af 1774 havde offentliggjort¹⁾ over den Vægtforøgelse af Metaller, som fremkommer, naar man opløser dem i Salpetersyre, udfælder dem med Kridt eller Kalk og udvasker og tørrer Bundfaldene. LAVOISIER havde fundet, at disse veje betydeligt mere end det anvendte Metal; at Vægtforøgelsen var større for Jern end for Kvægsolv, og for begge større, naar man anvendte Kridt, end naar man anvendte Kalk som Fældningsmiddel: at der derimod ingen Vægtforøgelse fandt Sted, naar Metallet udskiltes af Opløsningen ved Hjælp af et andet Metal²⁾. Sammenholdtes nu hermed den Vægtforøgelse, som finder Sted, naar Metallerne calcineres i Luften³⁾, saa maatte man antage, at Vægtforøgelsen ogsaa ved Fældninger maa hidrøre fra, at en Luftart er indgaaet i Forbindelsen. Ogsaa naar Fældningen skete med Kalk, maatte dette antages, idet Kalk rimeligvis indeholder en Luftart, som ikke kan uddrives ved Varme⁴⁾.

Dette bringer ham til at formode, at den almindelige Luft eller en eller anden Luftart, som indeholdes i Luften⁵⁾, under mange Omstændigheder er i Stand til at antage fast Form og forene sig med Metallerne. Han reducerer Monie paa forskjellig Maade ved Ophedning med Kul og finder, at 111 D. Monie give 100 D. Bly (rigtigt 100,7) samt en betydelig Mængde Luft, som væsentlig bestaaer af Kulsyre⁶⁾. Denne kan hverken hidrøre fra Kullet alene eller fra Monien alene, men kun fra en Vexelvirkning mellem begge. Han er nærmest tilbøjelig til at antage, at alle Luftarter bestaa af et eller andet fast eller flydende Stof, som er forbundet med et brændbart Princip eller maaskee med rent Ildstof⁷⁾, og at Luftformen berører paa denne Forbindelse. Han anseer det end ikke for umuligt, at Kullet ved Metalreduktioner virker paa to Maader, idet det dels gjengiver Metalkalken det brændbare Princip (Flogiston), som Metallet har tabt ved at gaa over til Kalk, dels og især gjengiver Luftarten i Metalkalken dens Elasticitet⁸⁾.

Han foretager desuden en Del Metalkalcinationer i et over Kvægsolv afspærret

¹⁾ I 2. Afdeling af *Opuscules physiques et chimiques*. Bogen var allerede forelagt Akademiet i 1773, og den nedsatte Kommission havde afgivet sin Betænkning over den 7. Dec. s. Aar.

²⁾ *Op. ph. ch.* S. 253 (*Oeuvres* I, 596).

³⁾ Allerede 1. Nov. 1772 havde L. overgivet Akademiets Sekretær en forsegleet Skrivelse, i Følge hvilken den Vægtforøgelse, som finder Sted ved Forbrænding af Svovl eller Fosfor og ved Calcinationen af Metaller, hidrører fra en overordentlig stor Mængde Luft, som forener sig med de brændbare Stoffer. „Cette découverte me paraissant une des plus intéressantes de celles qui aient été faites depuis STRAL, j'ai cru devoir m'en assurer la propriété“. (*Oeuvres* 2, 103).

⁴⁾ *Op. ph. ch.* S. 253; *Oeuvres* I, 596).

⁵⁾ Ou un fluide élastique quelconque contenu dans l'air. *Op. ph. ch.* S. 254 (*Oeuvres* I, 598).

⁶⁾ Hvis Bestanddele dengang ikke kjendtes.

⁷⁾ La matière du feu pur. *Op. ph. ch.* S. 280 (*Oeuvres* I, 612).

⁸⁾ *Ib.*

Rumfang Luft. Tin og Bly forkalkedes ved Hjælp af et meget stort Brændeglas, Jern, vædet med Vand, ved almindelig Temperatur. Han finder, at Kalcinationen i afspærret Luft sker meget vanskeligere end ellers, at den har ganske bestemte Grændser, at der forsvinder en vis Mængde af Luften (i Forsøget med Jern efter to Maaneder omtrent ¹), som meget nær svarer til Metallernes Vægtforøgelse, og at den resterende Luft er ganske forskjellig fra den, der opstaaer ved Metalreduktioner med Kul, idet den ikke fældes af Kalkvand. Og han mener af disse Forsøg at kunne slutte, at det ikke er den atmosfæriske Luft som Helhed, der indgaaer i fast Forbindelse med Metaller og danner Metalkalke, men at der i atmosfærisk Luft findes en særegen Luftart, og naar denne er opbrugt, finder der ingen videre Kalcination Sted¹). Af ganske særlig Interesse ere de Forsøg, hvorved han forbrænder en vejet Mængde Fosfor i et over Kvægsolv afspærret Rumfang Luft ved Hjælp af et Brændeglas. Der forsvinder herved omtrent $\frac{1}{5}$ af Luftens Rumfang, og LAVOISIER slutter deraf, at Fosforets Vægtforøgelse maa hidrøre enten fra Luften selv eller fra en anden Luftart, som i bestemt Forhold²) indeholdes i den Luft, vi aande. Dette stadfæstes ved, at Svovl og Fosfor ikke kunne brænde i Vakuum, og ved, at den Luft, hvori Fosfor er brændt, er uskikket til at underholde Forbrænding³).

Af det her anførte ses det, at LAVOISIER allerede i Slutningen af 1773 betragtede Luften som noget sammensat, og antog, at det var en af dens Bestanddele, der forenede sig med de brændbare Stoffer ved Forkalkning og Forbrænding. For os med vore Forudsætninger kan det maaske endog synes sikkert, at han allerede dengang har forudset Iltens Existents. Men det forholder sig ikke saaledes. Af mange Steder i hans Laboratorieoptegnelser⁴) fremgaar det, at han dengang nærmest mente, at det var den fixe Luft (Kulsyre), som spillede en saadan Rolle. Selv hvor han mener, at Kalk rimeligvis indeholder en Luftart, som ikke kan uddrives ved Varme (se ovenfor S. 222), viser hans Begrundelse heraf, ved Henviisning til Op. ph. ch. 2. Partie, Chap. 1, Exp. VI, tydelig nok, at han ikke herved har tænkt paa nogen anden Luftart end Kulsyre. Særlig betegnende i saa Henseende er ogsaa det sidste Forsøg, han anfører i Op. ph. ch. Han ved, at den fixe Luft slukker Lys; han ved, at den Luft, hvori Fosfor har brændt, er uskikket til at nære Forbrænding, men dog blander han sidstnævnte med $\frac{1}{3}$ Rumfang fix Luft og forsøger, om ikke et Lys skulde brænde i denne Blanding⁵).

¹) Qu'il existe dans l'atmosphère un fluide élastique particulier qui se trouve mêlé avec l'air, et que c'est au moment où la quantité de ce fluide contenue sous la cloche est épuisée, que la calcination ne peut plus avoir lieu. Op. ph. ch. S. 293 (Oeuvres I, 620). Allerede 29. Marts 1773 har han, som det fremgaaer af hans Laboratorieoptegnelser (BERTHELOT Revolution chim., S. 237. Paris, 1890), havt denne Tanke, men dengang dog ogsaa tænkt sig den Mulighed, at den Kalk, som bedækkede Metallets Overflade, forhindrede en videre Forkalkning.

²) Dans une certaine proportion. Op. ph. ch. S. 316 (Oeuvres I, 651).

³) Op. ph. ch. S. 351. (Oeuvres I, 654).

⁴) BERTHELOT: Révol. chim. S. 234-246.

⁵) Si le mélange d'un tiers de fluide élastique des effervescences corrigerait l'air qui avait servi à la combustion du phosphore, et lui rendrait la propriété d'entretenir les corps enflammés. Op. ph. ch. S. 351 (Oeuvres I, 655).

Ogsaa i den berømte Afhandling, som LAVOISIER læste i Akademiet d. 12. Nov. 1774, og hvori han beskriver sine Forsøg med Kalcination af Bly og Tin i tilsmeltede Kar og derved beviste, at Vægtforøgelsen ved Forkalkningen hidrører, ikke, som BOYLE havde ment, fra Hlpartikler, som trænge gennem Glassets Porer, men fra Luft, som forener sig med Metallet¹⁾, bruger han Udtryk, som direkte sigte paa Kulsyre (air fixe). Luften, siger han, er ved Forkalkningen bleven berøvet „la partie fixable“, jeg kunde næsten sige „la partie acide“, som den indeholder²⁾. Og man kan ikke sige, at disse Udtryk jo ligesaa godt kunde passe paa en formodet Hl. Thi endnu i Marts 1775, da L. fremstillede Hl af rødt Kvægsolville, ses det af hans Laboratorieoptegnelser, at han ventede, at den Luft, der udviklede sig, skulde være Kulsyre³⁾.

I Sammenhæng hermed er det interessant at se, hvorledes PRÆSTLEY opfattede Luftens Rolle ved en Række Hlningsprocesser. Allerede 1772 og før havde han foretaget en stor Række Forsøg med Luft⁴⁾ og fundet, at et over Vand eller Kalkvand afspærret Rumfang Luft formindskedes ved, at et Lys eller Svovl eller Kul brændte deri, ved Dyrs Aandedrag, ved Forkalkning af Tin eller Bly deri, ved Kvælstoftvillie, ved Henstand deri af en Blanding af Jernfilspaan, Svovl og Vand eller af frisk Oliefarve og paa flere andre Maader. Flere af disse Forsøg vare allerede, som nævnt i det foregaaende, udførte af HALEs og allerede af MAYOW, hvilken sidste PRÆSTLEY dog ikke nævner i hele sin Afhandling, skjønt han kjender hans Bog, idet han f. Ex. benægter, at Luften indeholder et pabulum vite⁵⁾. Da han i alle Forsøgene finder, at Luftens Rumfang formindskes omtrent $\frac{1}{4}$ til $\frac{1}{5}$, og da i alle Tilfælde den resterende Luft viser sig uskikket til Forbrænding og Aandedrag, slutter han, at Aarsagen til Formindskelsen maa være den samme, nemlig at den tilbageblivende Luft er bleven mættet med Flogiston⁶⁾, og han udvikler med stor Skarpsindighed Konsekventserne af denne Hypothese⁷⁾. Men senere⁸⁾, efter at LAVOISIER's Opusc. phys. chim. var udkommet, mener PRÆSTLEY, at Luftens Rumfangsformindskelse ved de nævnte Processer dog ikke alene berøer paa, at den forener sig med Flogiston, men at der tillige sker en virkelig Dekomposition af

¹⁾ Sml. ovenfor S. 220 Anm. 1.

²⁾ ROZIER: Observat. 4, 448. Dec. 1774. Den fuldstændige Afhandling (Oeuvres 2, 105) findes i Hist. de l'Acad. for 1774, som først udkom 1778. Men her er der aabenbart i Mellemtiden gjort væsentlige Forandringer. Thi her hedder det, at det kun er den respirable Del af Luften, som forener sig med Metallerne ved denne Forkalkning; at det, der bliver tilbage efter denne, hverken kan underholde Forbrænding eller Aandedrag, og at han bestemt maa antage, at Luften bestaaer af to forskjellige Luftarter.

³⁾ „On était bien persuadé que cet air ainsi dégagé d'une espèce de chaux métallique était de l'air fixe et on lui a fait subir l'épreuve de l'eau de chaux. Il l'a rendu un peu opale sans en occasionner la précipitation“. Se BERTHOLLET: Revol. chim. S. 264.

⁴⁾ Exp. a. Obs. Part I; Phil. Trans. 1772, 147-252.

⁵⁾ Exp. a. Obs. I, 71, 194, London 1774.

⁶⁾ Phil. Trans. 1772. Han kalder den derfor (noget senere. Exp. a. Obs. I, 178, Note) phlogisticated air, hvad siden i længere Tid blev det almindelige Navn paa Kvælstof.

⁷⁾ Exp. a. Obs. I, 140-141.

⁸⁾ Ib. I, Part II, 181, 187.

Luften, idet denne som konstant Bestanddel indeholder fix Luft, som udskilles deraf ved Flogiston, der har større Affinitet til Luftens øvrige Bestanddele end den fixe Luft. Dette viser sig ogsaa ved, at næsten i alle Tilfælde, hvor Luftens Rumfang formindskes, bliver det afspærrende Kalkvand uklart. Naar dette ikke sker ved Forkalkning af Metaller i Luften, ligger det i, at Metalkalkene have større Affinitet til fix Luft end Kalk¹⁾. Ogsaa naar Kvælstoftveitte blandes med almindelig Luft over Kalkvand, mener han, at der fremkommer Bundfald²⁾.

Saaledes var altsaa de Anskuelse, de to berømte Forskere i Begyndelsen af 1774 havde om, hvad der skete ved Forbrænding, Forkalkning og andre Iltningsprocesser under Luftens Medvirkning. At begge Anskuelse var urigtige, fremgik nu af de Undersøgelser, som BAYEN fra Begyndelsen af 1774 offentliggjorde om Kvægsølvkalkens Reduktion til Metal med eller uden Tilsætning af Kul. De fremkom i Frankrigs eneste Tidsskrift for Naturvidenskab, Abbé ROZIER's Observations, og det er derfor ret besynderligt, at de slet ikke nævnes hverken af LAVOISIER eller af PRIESTLEY i de Afhandlinger om samme Emne, de publicerede i 1775, skjønt der næppe synes at kunne være nogen Tvivl om, at de begge have kjendt dem³⁾.

Allerede Februarheftet for 1774 af det nævnte Tidsskrift indeholder en Afhandling⁴⁾ af BAYEN, hvori han erindrer om en Iagttagelse, han tidligere har gjort: Naar man blander Kvægsølvkalk (fældet af en salpetersur Kvægsølvopløsning eller af Sublimatopløsning med kaustisk Alkali) med Svovlblomster og opheder Blandingen i en Retort, saa sker der en Explosion med Knald som et Bøsseskud, og Retorten springer i Stykker, som kastes 7 til 8 Fod bort. Foretages Ophedningen i en Jernske, er Explosionen svagere, og der dannes Cinnober. Han undersøger nu forskellige Kvægsølvbundfald (af forskellige Kvægsølvsalte med Alkalier, Kalkvand eller kulsure Alkalier) og tillige det farmaceutiske s. k. røde Præcipitat (fremstillet ved Opløsning af Kvægsølv i Salpetersyre, Iddampning og Ophedning af Resten, indtil al Salpetersyre er gaaet bort). De forholdt sig alle væsentlig paa samme Maade overfor Svovl; de reduceredes fuldstændig ved Ophedning med flogistonholdige Stoffer; især de, som var dannede ved Fældning med Kalkvand og Kvægsølvnitrat eller -Chlorid reduceredes ogsaa ved simpel Ophedning uden Tilsætning af Flogiston, og de vejede alle betydelig mere end det metalliske Kvægsølv, de indeholde. Denne Vægtforøgelse hidrørte dels fra vedhængende Dele af den Syre, hvori Metallet havde været opløst, og af Fældningsmidlet, dels fra den hidtil ubekjendte Aarsag til, at Metallerne tiltage i Vægt ved at gaa over til Kalk. I sidstnævnte Henseende finder han, at Kvægsølvkalken, naar den ved simpel Ophedning gaer over

¹⁾ Ib. S. 187. Sml. S. 265, 267.

²⁾ Ib. S. 182

³⁾ BAYEN's 3. Afhandling, hvori henvises til de 2 første, er trykt i samme Bind af Roz. Obs. 5, 147 som LAVOISIER's Mémoire om den røde Kvægsølvkalks Sonderdeling (Ib. 429); og i 2. Bind af PRIESTLEY's Exp. a. Obs., hvori han beskriver sin Opdagelse af Iltten, kritiserer han (S. 313, 322) denne Mémoire af LAVOISIER.

⁴⁾ Roz. Obs. 3, 129.

til Metal, taber omtrent $\frac{1}{3}$ i Vægt¹⁾. Med Hensyn til den Explosion, Bundfaldene give med Svovl, finder han det ret naturligt at hidlede den fra, at flere af dem indeholdt en ringe Mængde Salpetersyre. Men hans Forsøg viste ham, at dette ikke kunde være Grunden. Thi Explosionen var stærkest, naar de af salpetersur Oplosning udskille, vaskede og tørrede Bundfald ved passende Opvarmning var blevne fuldstændig befriede for Salpetersyre, og det af Sublimat med Kalkvand fremstillede exploderede ligesaa stærkt, uagtet det slet ikke kunde indeholde Salpetersyre.

Man skulde synes, at Konsekvensen heraf maatte være, at Aarsagen til Explosionen maatte søges i det, der var Grunden til Vægtforøgelsen ved Forkalkningen. Men noget saadant faldt slet ikke BAYEN ind: han antager, at Explosionen hidrører fra Forbindelsen af Kvægsolv med Svovl. Det var ikke fra den Side, han blev ledet til Hens Opdagelse. Han fæster derimod sin Opmærksomhed paa Vægtforøgelsen selv. Han er, i Overensstemmelse med LAVOISIER, hvis Opuseules phys. & chim. allerede da var ham bekjendt, paa det rene med, at Vægtforøgelsen maatte skyldes „un fluide élastique“ en Luftart. Men at denne ikke var Kulsyre, hvad LAVOISIER jo dengang var nærmest tilbøjelig til at antage, beviser han i Fortsættelsen af sit Arbejde, som udkom i April 1774²⁾. Her gjentager han først sine tidligere Forsøg over Reduktion af Kvægsolvkalk med Kul, der vare ganske analoge med LAVOISIER's Forsøg med Blyille og Kul (s. ovenfor S. 222), hvad BAYEN selv fremhæver. De give samme Resultat som før og kunne ligesom de ovennævnte Explosionsfenomener, som Kvægsolvkalken giver med Svovl, forklares ved STAIN's Lære, at Flogiston er nødvendigt til enhver Metalkalks Reduktion. Man kunde nemlig antage, at Flogiston i de nævnte Forsøg enten nødte en Luftart, som i Kvægsolvkalken var i fast Forbindelse med Metallet, til at give Plads for sig efter Affinitetens Love, eller at Flogiston tillige indgik i denne Luftarts Sammensætning. Men de Forsøg, han nu vil anføre, vise, at dette Raisonnement er falskt. Han opheder nemlig forskjellige fældede, udvaskede og tørrede Kvægsolvkalke uden nogen Tilsætning i en Retort med Forlag, som er forbundet med et Apparat, hvori han kan samle den udviklede Luft over Vand og maale dens Rumfang, og finder da, at i Gjennemsnit give 1 ounce ÷ 6 grains³⁾ Kvægsolvkalk 7 gros 8 grains metallisk Kvægsolv (90 %; beregnet 92,6) og desuden saa meget Luft som svarer til 40 ounces Vand (d. e. 1224 cm³; beregnet 1570 cm³ for tør Ht ved Normalomstændighederne).

Om denne Luftarts nærmere Beskaffenhed vil han ikke udtale sig. Hans Mening om den nærmer sig — siger han — meget den (MEYER har om sin Acidum

¹⁾ BAYMÉ havde, som BAYEN meddeler, fundet $\frac{1}{10}$; den ovenfor (S. 220) nævnte Kommission fandt senere i Gjennemsnit $\frac{1}{12,5}$ (beregnet $\frac{1}{13,5}$). Fejlen hidrører naturligvis fra Vanskeligheden ved at fortætte Kvægsöldampen fuldstændigt.

²⁾ Roz. Obs 3, 280.

³⁾ 1 ounce = 30,59 g. 8 gros; 1 gros = 3,82 g. = 72 grains; 1 grain = 0,053 g.

pingue¹⁾. At BAYEN antog sin Luftart forskjellig fra Kulsyre, fremgaaer af, at han fremhæver, at den ikke som denne er opløselig i Vand. At han ogsaa antog den forskjellig fra almindelig Luft, følger af, at de manglende 58 grains efter hans Mæning paa det nærmeste repræsenterede Vægten af de udviklede 40 Oncemaal Luft. Thi denne, siger han, kan meget vel veje en eller to Gange mere end atmosfærisk Luft, uden at vi have Ret til at undre os derover.

Den Slutning, han drager af sine Forsøg, udtrykker han overordentlig klart. Naar Kvægsolv gaaer over til Kalk, ligger det ikke i, at det taber Flogiston, men i, at det forbinder sig med en Luftart, hvis Vægt er Grunden til den Vægtforøgelse, som finder Sted ved Forkalkningen. Hans Forsøg lade sig ikke bringe i Overensstemmelse med STAHL's Lære om Flogiston, og han vil derfor ikke længere bruge samme Udtryksmaade som Flogistikerne.

Forst i Febr. 1775 offentliggjør BAYEN sine Undersøgelser over Mercurius præc. per se²⁾, der give ham ganske samme Resultater som de Kvægsolvkalke, han tidligere har undersøgt. Dog nærme hans kvantitative Resultater sig endnu mere til Virkeligheden: 1 ounce Mere. præc. per se giver ham 7 gros 18 grains Kvægsolv (= 90,5^o0; ber. 92,6) og 45 Oncemaal Luft (= 1377 cm³; ber. 1586); 100 Dele Kvægsolv, opløst i Salpetersyre, afdampet osv. give ham 106,4^o0 rød Kvægsolvkalk (ber. 108). Han fremhæver nu, at Kvægsolvkalkene have vist sig identiske, hvad enten de fremstilledes ved Fældning med kaustiske Alkalier, ved Inddampning med Salpetersyre eller ved simpel Kalcination. De give alle tilnærmelsesvis samme Mængde fluide élastique, de opløses alle i fortyndede Syrer uden Brusning, og i dem alle har Kvægsolvets mistet sin Evne til at amalgamere Guld.

Han forkaster nu ikke blot STAHL's Lære, men ogsaa MEYER's Acidum pingue. Ilden er kun en cause instrumentale, som bringer Metallet til at gaa i Forbindelse med le fluide élastique. Dette maa, især efter de Forsøg, LAVOISIER nylig³⁾ har meddelt over Kalcination af Metaller i lukkede Kar, utvivlsomt hidrøre fra Luften⁴⁾.

¹⁾ Disse originale Anskuelser, som dengang, ikke uden Grund, vakte stor Opsigt, havde JON. FR. MEYER udviklet i sine „Chym. Versuche z. näh. Erkenntn. d. ungelöschten Kalks“, Hannover og Leipzig, 1764. Jeg citerer 2. Udg. Hannover 1770. Naar Kalksten brændes, mener M., at den af Ilden optager en egen Syre, Causticum eller Acidum pingue, som gjør den kaustisk, og som kan overføres paa (kulsure) Alkalier, der derved selv bliver kaustiske (S. 51). Naar Kvægsolv fældes af sine Opløsninger med kaustiske Alkalier, skilles Acidum pingue sig fra Alkaliet og gaaer over paa Kvægsolvets, som derved tiltager i Vægt (S. 220) og faaer den Egenskab at lade sig opløse selv i Eddike og de svageste Syrer (S. 231). Acidum pingue forener sig ogsaa med Metaller ved deres Kalcination i Luften og er Aarsag til den Vægtforøgelse, som derved finder Sted (S. 220). Saadanne Metalkalke f. Ex. Sølvglød gjøre ligeledes (kulsure) Alkalier kaustiske, idet de afgive deres Acid. pingue til dem (S. 169). „Wenn das Causticum an das Quecksilber gebracht ist, und mit dem Feuer sehr stark getrieben wird, so sublimirt es sich nicht zusammen: das Causticum gehet davon, und das Quecksilber wird wieder lebendig“ (S. 201). „Das Causticum ist eine schwefelähnliche Mischung, die von allen andern Körpern in der Welt unterschieden ist, die unzertrennlich und unzerstörlich ist“ (S. 194). „Man hat wohl vieles auf Rechnung der Luft geschrieben, woran das in ihr vorhandene elastische Causticum den meisten Antheil haben mag“ (S. 195).

²⁾ Roz. Obs. 5, 155.

³⁾ 12. Nov. 1774 (sml S. 224 ovenfor).

⁴⁾ Allerede i Jan. 1775 havde BAYEN henledet Opmærksomheden paa en Bog, som ganske var gaaet

Men hvilken af Luftens Bestanddele det er, er uvist. Særlig tilstaaer han, at de Forsøg, han selv har foretaget med denne Luftart, ere for faa, til at han tør udtale sig nærmere om dens Natur. Dog anser han det for i høj Grad sandsynligt, at naar man opløser Kvægsolv i Salpetersyre og ved Ophedning befrier Kvægsolvnitratet for al Salpetersyre, saa hidrører den Luftart, den saaledes dannede røde Kvægsolvkalk indeholder, fra Salpetersyren. Imidlertid er hans Udtalelser om dette vigtige Punkt ikke ganske klare: det synes næsten, som om han mener, at det er den samme Luftart, der udvikles ved Metallets Opløsning i Syren, som omdanner Kvægsølvet til Kalk. BAYEN kjendte aabenbart dengang ikke det ringeste til PRIESTLEY'S Forsøg med Ilten, der ogsaa først blev offentliggjorte lige i Slutningen af 1775 (sml. S. 214). Men selv havde han, som vi have set, allerede fremstillet denne Luftart for April 1774 og publiceret sine Resultater i Frankrigs eneste Tidsskrift for Kemi. Da der nu paa den Tid, i Begyndelsen af Halvfjerdserne, hvad LAVOISIER i en anden Anledning oplyser¹⁾, var et livligt videnskabeligt Samkvem mellem England og Frankrig, da PRIESTLEY altid er vel underrettet om LAVOISIER'S Arbejder, da han oftere citerer „ROZIER'S Journal“ og derfor rimeligvis læste den, synes det ret forunderligt, at en hel Række Afhandlinger, som BAYEN'S om Kvægsolvkalk, ganske ere undgaaede hans Opmærksomhed, for han selv begyndte sine Undersøgelser over samme Emne. Men det ser virkelig saaledes ud.

Hvorom alting er, den 1. Aug. 1774 ophedede PRIESTLEY Mercurius præc. per se over Kvægsolv med et stort Brændeglas og fik en Luftart udviklet²⁾. Han, som altid prøvede sine Luftarter med et brændende Lys, gjorde det naturligvis ogsaa her og fandt, at Lyset brændte med en overordentlig kraftig Flamme, som meget lignede den forstorrede Flamme, hvormed et Lys brænder i Kvælstofforilte. Paa samme Maade forholdt sig ogsaa den Luftart, han fik af almindeligt rodt Præcipitat. Da dette fremstilles ved Hjælp af Salpetersyre, antog han, at hin Egenskab hidrørte fra eller stod i Forbindelse med den anvendte Salpetersyre, og da Mercurius calcinatus fremstilles ved Ophedning af Kvægsolv i Luften, antog han, at ogsaa dette ved sin Calcination havde optaget noget salpeteragtigt af Luften³⁾. Ogsaa af Monie, der jo tilberedtes paa lignende Maade, fik han samme Luftart, dog maatte den her først befries for Kulsyre med Vand⁴⁾.

i Glemme, nemlig: Essais de JEAN REY, Docteur en Médecine, sur la recherche de la cause pour laquelle l'Estain & le Plomb augmentent de poids quand on les calcine, Bazas, 1630. og givet et meget interessant Uddrag af den. (Roz. Obs. 5, 47). Men naar han mener, at REY hidleder Vægtførelsen fra en Forbindelse af selve Metallerne med Luft, tager han fejl. REY siger, at Luften forener sig med Metalkalkene: „lequel air se mesle avecques la chaux & s'attache à ses plus menuës parties: non autrement que l'eau appesantit le sable que vous jettez & agitez dans icelle, par l'amoitir & adhéner au moindre de ses grains“.

¹⁾ Oeuvres 2, 103.

²⁾ Exp. a. Obs. 2, 34, London 1775.

³⁾ Since the mercurius calcinatus is produced by exposing mercury to a certain degree of heat, when common air has access to it, I likewise concluded that this substance had collected something of nitre, in that state of heat, from the atmosphere. Ib. S. 35.

⁴⁾ Allerede HALES havde faaet 34 cubick inches Luft ved stærk Opvarmning af 1922 grains Monie (Veg. Stat., Exp. CXIX), hvilket PRIESTLEY dog ikke nævner.

Saa vidt, men heller ikke videre, var PRIESTLEY kommet i sine Forsøg med *H*, da han i Oct. 1774 ledsagede Lord SHELburnE til Paris. Han var her i Selskab hos LAVOISIER sammen med LE ROY, MACQUER og flere franske Kemikere og fortalte da ved Bordet¹⁾, at der var en Luftart, hvori et Lys brændte meget bedre end i almindelig Luft, men at han endnu ikke havde givet den Navn. Herover udtrykte hele Selskabet, og ikke mindst Hr. og Fru LAVOISIER, stor Overraskelse. Han fortalte dem, at han havde faaet den af Præcipitatum per se og af Monie.

Det tør vistnok siges, at det ikke har været den Omstændighed, at der var en Luftart, hvori et Lys brændte bedre end i almindelig Luft, som fremkaldte LAVOISIER's Overraskelse. Thi at PRIESTLEY allerede 1773 havde fremstillet Kvælstofforille, som jo netop viste dette Forhold, var ham vel bekjendt, hvad bl. a. ses af hans Laboratorieoptegnelser²⁾. Overraskelsen hidrørte sikkert fra, at en Luftart med disse Egenskaber kunde frigjøres ved Ophedning af den røde Kvægsølvkalk, at det m. a. O. var BAYEN's fluide élastique, som viste dette mærkelige Forhold. Det synes da aldeles utroligt, at dette ikke skulde være blevet fremhævet i et Selskab af franske Kemikere, og at BAYEN's Forsøg ikke herved skulde være komne til PRIESTLEY's Kundskab³⁾. I Virkeligheden er jo nemlig Forholdet dette: BAYEN fremstiller *H*ten for April 1774, paaviser, at det er den, som omdanner Kvægsølv til rød Kvægsølvkalk, hvoraf den udgjør en væsentlig Bestanddel, indser Vigtigheden heraf, idet han paa Basis af disse Forsøg forkaster hele Phlogistontheorien. PRIESTLEY fremstiller *H*ten ad selv samme Vej 4 Maaneder senere og finder, at et Lys brænder meget klarere deri end i almindelig Luft, men da han 2—3 Maaneder efter er i Paris, ved han efter eget Sigende endnu slet ikke, hvad han egentlig havde opdaget; han antog, at det var en lignende Luftart som Kvælstofforille, hvori et Lys vel kunde brænde med stor Flamme, men som alligevel var højst skadelig⁴⁾. Først efter sin Hjemkomst fra Paris, først 19. Nov., finder han, at der er den Forskjel mellem Kvælstofforille og *H*ten, at denne ikke som den førstnævnte ved Rystning med Vand taber Evnen til at nære Forbrændingen. Men skjönt han ikke betvivlede, at Luften af Mercurius calcinatus lod sig aande efter Rystning med

¹⁾ Efter hans egen Beretning i hans sidste Skrift: *The doctrine of Phlogiston established etc* 1800. Hans Ytringer om Scenen i Paris ere ordret gjengivne i Kopp's *Gesch. d. Ch.* 3, 206. Anm.

²⁾ *Révol. chim.* S. 265.

³⁾ Det er i alt Fald paafaldende, at han netop m. H. t. Opdagelsen af dellogisticeret Luft finder Anledning til at forsikre, at han ikke er sig bevidst, at hans Forsøg herover ere fremkaldte ved nogen- somhelst Foranledning fra anden Side: „I am not conscious to myself of having concealed the least hint that was suggested to me by any person whatever, any kind of assistance that has been given me, or any views or hypotheses by which the experiments were directed, whether they were verified by the result, or not“. Fortalen til *Exp. a. Obs.* 2, IX X.

⁴⁾ At the same time (mens han var i Paris) I had no suspicion that the air which I had got from the mercurius calcinatus was even wholesome, so far was I from knowing what it was that I had really found; taking it for granted, that it was nothing more than such kind of air as I had brought nitrous air to be by the processes above mentioned (d. e. ved at lade den paavirkes af Jern eller Svovl-lever); and in this air I have observed that a candle would burn sometimes quite naturally, and sometimes with a beautiful enlarged flame, and yet remain perfectly noxious. *Exp. a. Obs.* 2, 37.

Vand, da det var Tilfældet med enhver Luft uden Undtagelse, han havde prøvet paa den Maade¹⁾, saa havde han dog ingen Formodning om, at den allerede fra først af var skikket til at indaandes. Paa dette Stadium stod hans Kjendskab til Iften lige til 1. Marts 1775²⁾. Men paa dette Tidspunkt var LAVOISIER, som vi strax skulle se, kommet langt videre end PRIESTLEY i Kundskab om Iftens Egenskaber, Natur og Betydning.

Det er interessant, at SCHEELE samtidig med og maaske allerede for PRIESTLEY, men riglig nok mere indirekte, har givet LAVOISIER Underretning om Iften og dens Natur. I et Brev af 30. Sept. 1774, som er fundet mellem LAVOISIER'S Papirer³⁾, og hvortil Koncepten er fundet mellem SCHEELE'S Papirer⁴⁾, takker SCHEELE LAVOISIER for Tilsendelsen af Opuscles phys. & chim. og beder ham tillige, da han ikke selv har noget stort Brændeglas, ved Hjælp af sit at ophede Sølvcarbonat. Men da den Luft, som saaledes udvikler sig, indeholder fix Luft, maa den befries for denne ved at lade Klokken, hvori den samles, staa i Kalkvand. „C'est par ce moyen que j'espère que vous verrés combien d'air se produit pendant cette réduction, et si une chandelle allumée pouvait soutenir la flamme et les animaux vivre là dedans. Je vous serai infiniment obligé, si vous me faites savoir le résultat de cet expérience“. Da vi nu af SCHEELE'S Laboratoricoptegnelser⁵⁾ vide, at han allerede 1771 – 72 havde underkastet Sølvcarbonat en tør Destillation og derved faaet „ærem fixum und die Hälfte Vitriolluft“ (altsaa ganske, hvad Ligningen: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = 2\text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{O}$ fordrer), medens der blev reduceret Sølv tilbage i Retorten⁶⁾, er det tydeligt nok, at SCHEELE ved dette Brev gav LAVOISIER Anvisning til at fremstille ren Ift og til at overbevise sig baade om dennes overordentlig ildnærende Egenskaber og om, at Dyr levede fortræffeligt deri. Men LAVOISIER vides ikke nogensinde at have gjort Forsøget, og det er, idetmindste paa det Tidspunkt, ikke rimeligt, at han har forstaaet dets Vigtighed, ogsaa for hans egne Undersøgelser.

PRIESTLEY'S Meddelelse om de ualmindelig ildnærende Egenskaber, BAYEN'S Luftart havde vist, har derimod sikkert gjort et stærkt Indtryk paa ham. Han har anet, at der herved aabnedes Udsigt til Løsningen af det store Problem, han saa lang Tid havde tumlet med, Luftens Betydning for Forkalkning, Forbrænding og Aandedrag. Allerede i Nov. 1774 foretog han derfor nogle foreløbige Forsøg med Præcipitatum per se ved Hjælp af et Brændeglas. Den fuldstændige Undersøgelse af Problemet skete dog først 28. Febr., 1. og 2. Marts 1775 i TRUDAINE'S⁷⁾ Privat-

¹⁾ Sml. ovenfor S. 217.

²⁾ Exp. a. Obs. 2, S. 40.

³⁾ Offentliggjort 1890 i Revue gén. des sciences pures et appliquées I, 1.

⁴⁾ NORDENSK. S. 406.

⁵⁾ Ib. S. 460.

⁶⁾ Forsøget beskrives ogsaa i „Ueber Luft u. Feuer“ § 38 (Werke I, 102) og i et Excerpt deraf, som GAUK allerede har gjort i Nov. 1775 (Nordensk. S. 80).

⁷⁾ J. C. P. TRUDAINE DE MONTIGNY, Generalintendant for Frankrigs Finantsvæsen og Æresmedlem af Académie des Sciences, interesserede sig levende for Naturvidenskaberne og havde bl. a. paa egen Bekostning ladet forfærdige en Høllinse paa 4 Fods Diameter, som blev opstillet i Jardin de l'Infant i Oct 1771. Se Hist. de l'Acad. 1782, S. 62. LAVOISIER'S Opusc. ph. & chim. ere dedicerede til ham.

laboratorium i Montigny og i Overværelse af TRUDAINE selv. Resultaterne offentliggjordes i den berømte Afhandling „om Naturen af det Princip, som forener sig med Metallerne ved deres Forkalkning, og som forøger deres Vægt“. Denne Afhandling læste LAVOISIER i Académie des Sciences 26. April 1775, og den blev trykt i Majheftet af Roz. Observ. s. A. S. 429.

BAYEN havde vel fundet den Luftart, som dannedes ved Reduktion af Kvægsølvkalk med Kul, forskjellig fra den, som opstod ved simpel Ophedning af Kvægsølvkalken, for saa vidt som den første var opløselig, den sidste uopløselig eller tungt opløselig i Vand, men dette var ogsaa den eneste Egenskab, han angav ved Hten. LAVOISIER giver derimod først det virkelige experimentelle Bevis for, at de to Luftarter ere totalt forskellige, idet han gjentager BAYEN'S Forsøg, men med den udmærkede Nøjagtighed, som karakteriserer alle LAVOISIER'S Arbejder. Ophedningen foretoges i ganske smaa Retorter med meget lang smal Hals, og Luftarterne opsamledes over Vand. For Kulsyrens Vedkommende kunde Rumfanget altsaa ikke angives med nogen Sikkerhed; men ved at ophede 1 ounce af Kvægsølvkalken uden nogen Tilsætning lik han 7 gros 18 grains Kvægsølv (90,7 %; ber. 92,6) og 78 pouces cubiques¹⁾ III (= 1548 cm³; ber. for tør III ved Normalomstændighederne 1585 cm³). Den Luftart, der dannedes ved Reduktion med Kul, var opløselig i Vand, som herved antog Mineralvandenes Egenskaber; den kunde ikke underholde hverken Forbrænding eller Aandedrag; den fældede Kalkvand; den forbandt sig med største Lethed med Alkalier og berovede dem deres kaustiske Egenskaber. Det var altsaa den samme, som dannes ved Reduktion af alle Metalkalke med Kul, hvoraf man med Sikkerhed kunde slutte, at Mercur. præc. per se var en virkelig Metalkalk, „comme l'ont déjà avoué quelques Auteurs“ — dette er den eneste Allusion til BAYEN, som findes i Afhandlingen! Den Luftart, som dannedes ved simpel Ophedning af Kvægsølvkalken, var derimod uopløselig i Vand; den fældede ikke Kalkvand; den forenede sig ikke med Alkalier og berovede dem ikke deres kaustiske Egenskaber; den kunde paany forkalke Metaller, som ophededes deri; dens Rumfang formindskedes ligesom almindelig Lufts ved Tilsætning af $\frac{1}{2}$ Rf. Kvælstoftveilte; den underholdt baade Aandedrag og Forbrænding bedre end almindelig Luft, saa at et Lys brændte deri med større Flamme og stærkere Lys. Af Forsøgene drager LAVOISIER den Slutning, at den Luft, som forener sig med Metallerne ved deres Forkalkning, og som forøger deres Vægt, ikke er noget andet end den reneste Del af selve den Luft, som omgiver os, og som vi indaande. I denne Afhandling tager L. tydeligt nok Afstand fra Flogistontheorien ved Udtryk som følgende: et Stof, som indeholder „det, som man kalder Flogiston“ eller „Flogiston for at betjene mig af det traditionelle Udtryk“. Men det fremgaar ligeledes af mange Udtryk, saa underligt det end kan synes efter hans Udtalelser i Opuscules phys. et chim. (sml. ovenfor S. 222—223), at hans Standpunkt nu, i April 1775, er dette, at det er atmosfærisk Luft som Helhed, men i den renest mulige Tilstand, der virker ved Forkalkning, Forbrænding og Aandedrag. Dette viser sig ikke

¹⁾ En gammel fransk Kubiktomme = 19,81 cm³.

mindst ved de Forandringer, han har foretaget i Afhandlingen, da den 1778 blev trykt i Hist. de l'Acad. for 1775. I det følgende sætter jeg disse Forandringer i kantet Parenthes.

Det, der forener sig med Metallerne ved deres Kalcination, „n'est ni une des parties constituantes de l'air, ni un acide particulier répandu dans l'atmosphère, c'est l'air lui-même, en entier, sans altération, sans décomposition“ [n'est autre chose que la portion de l'air la plus salubre et la plus pure].

Bemærkningen om, at Luften af Merc. præc. per se formindskes ligesom almindelig Luft ved Tilsætning af $\frac{1}{2}$ Rumlang Kvälstofveilde, er helt udeladt i Afhandlingen af 1778.

Hvis alle Metalkalke kunde reduceres uden Tilsætning ligesom Merc. præc. per se, vilde de alle give „de l'air commun“ [de l'air éminemment respirable].

Den Luft, som findes i fast Form i Salpeter, er „de l'air commun, de l'air atmosphérique“ [la portion respirable de l'air de l'atmosphère].

Ved Krudtets Detonation sker der en Omdannelse „de l'air commun en air fixe“ [l'air fixe est le résultat de la combinaison de la partie éminemment respirable de l'air avec le charbon].

Ovenfor (S. 228) har jeg paavist, hvor usikre PRIESTLEY's Forestillinger om Iltten vare lige til 1. Marts 1775. Men fra denne Dag begynder han at undersøge den nøjere. Han finder, at den ligesaa godt som almindelig Luft formindskes af $\frac{1}{2}$ Rf. Kvälstofveilde under Dannelse af røde Dampe, som absorberedes af Vand. Men saa overbevist var han om, at ingen Luft kunde være bedre end almindelig atmosfærisk Luft¹⁾, at det kun var, fordi han tilfældigvis havde et tændt Lys staaende, at han prøvede, om et Lys kunde brænde i det resterende Luftrumfang, og til sin store Forbavselse fandt, at det ikke blot brændte deri, men brændte bedre end i almindelig Luft. Men endnu betragter han dog dette som noget mere tilfældigt (adventitious), og selv da han d. 8. Marts for første Gang lod en Mus aande i et Glas med Ilt og fandt, at den levede dobbelt saa længe deri som i almindelig Luft, var han ikke sikker paa, at Iltten var bedre (any better) end denne. Thi Forsøg med Mus vare meget usikre. Nu begynder han dog at faa en Anelse om, at den nemlig kunde være bedre, og overbeviser sig endelig ved Kvälstofveildeproven om, at den nye Luftart maatte være mindst 4 til 5 Gange saa god som almindelig Luft. Han kalder den nu deflogisticeret Luft²⁾, fordi den aabenbart indeholder langt mindre Flogiston end almindelig Luft, idet den kunde optage langt mere Flogiston af Kvälstofveilde, og han meddeler nu en stor Mængde vigtige Oplysninger om den dellogisticerede Luft. Han finder Kvälstof mindre, Iltten mere vægtfyldig end almindelig Luft³⁾ i Forholdet 0,98:1:1,02 (det rigtige er 0,97:1:1,105). Han finder, om end Sagen er ham uklar, at Ilt er lettere opløselig i Vand end almindelig Luft⁴⁾;

¹⁾ Fully possessed by the notion of there being no air better than common air⁶. Exp. a. Obs. 2, 41.

²⁾ Ib. 49.

³⁾ Ib. 94.

⁴⁾ Ib. 96 - 97.

at Brint exploderer meget stærkere med Ilt end med Luft, og at det heldigste Forhold er 2 Rf. Brint: 1 Rf. Ilt¹⁾. Han foreslaaer allerede at anvende Ilt til at forbedre Luften i Værelser, hvor mange Mennesker ere samlede²⁾, og til at frembringe høje Temperaturer; han antyder, at den vil kunne anvendes til Smeltning af Platin, og tænker sig, at den kan bruges til Indaanding i visse Sygdomme: han har selv indaanded den og følt sit Aandedrag friere og lettere derved³⁾. Han mener nu ogsaa, at den Luft, han i 1771 en enkelt Gang fik udviklet ved Glødning af Salpeter (se ovenfor S. 216—217), og som han dengang ansaa for Kvælstofforille, maa have været Ilt, og fremstiller nu ogsaa ren Ilt ad denne Vej⁴⁾.

Det 2. Bind af PRIESTLEY'S Exp. a. Obs., hvori han meddeler ovennævnte Oplysninger om Iltens Existens og Egenskaber, udkom i Slutningen af 1775. Samtidig forelaa SCHEELE'S „Chem. Abhandlung von der Luft u. dem Feuer“ færdig til Trykning, som det ovenfor S. 214 nærmere er paavist. Men at SCHEELE allerede 1771—72 har fremstillet Iltten paa mange Maader, som dengang og for største Delen endnu 1777, da hans Bog udkom, var ganske ubekjendte for den videnskabelige Verden, har ikke blot NORDENSKIÖLD uimodsigelig godtgjort ved at fremdrage hans Laboratorieoptegnelser; men det fremgaaer ogsaa med Sikkerhed af den Rigdom paa nye, uventede og vigtige lagttagelser, som „Ueber Luft und Feuer“ indeholder. Thi denne Rigdom er altfor overvældende til at være en kort Tids Værk. Og i de nærmest foregaaende Aar var han dels sysselsat med at redigere Afhandlingen om Brunsten, dels levede hans Arbejde i Apotheket i Upsala ham kun liden Tid til at experimentere, hvorover han jævnlige beklager sig i Breve til GAHN⁵⁾.

Jeg skal nu forsøge af SCHEELE'S Bog om Luft og Ild, et af de vigtigste kemiske Arbejder, som nogensinde er fremkommet, — og som LAVOISIER i selve den Afhandling⁶⁾, hvori han med sin skarpe Logik gjennemskjærer SCHEELE'S Theori, tilkjender „le plus grand mérite . . . par la multitude d'expériences intéressantes, par la simplicité des appareils, par la précision des résultats, qu'il a obtenus“ — at fremdrage det, som mere direkte vedrører Iltten. Da Bogen først udkom 1777, var adskillige af dens lagttagelser allerede gjorte og offentliggjorte af BAYEN, PRIESTLEY og LAVOISIER. Men der bliver nok tilbage.

SCHEELE'S første Hovedsætning er, at Luften (bortset fra Kulsyre og Vanddamp) bestaaer af to forskellige Luftarter, og han beviser den baade indirekte og direkte. Han begynder med at udsætte et over Vand afspærret Rumfang Luft for Indvirkningen af en hel Række reducerende Stoffer: opløst Svovllever, Kaliumsulfid, Kvælstoftveilt, Terpentintolie, Ferrohydroxyd, Ferroacetat, Jernfilspaan, vådet med Vand, Cuproklorid, opløst i Saltsyre, og finder i alle Tilfælde, at $\frac{1}{2}$ til $\frac{1}{3}$ af Luften forsvinder, og at Resten slukker et brændende Lys. I alle Tilfælde var det tydeligt,

¹⁾ Ib. 98—99.

²⁾ Ib. 98.

³⁾ Ib. 100—102.

⁴⁾ Ib. 87, 89.

⁵⁾ Ib. 98, 127, 132.

⁶⁾ Hist. de l'Acad. 1781, 396 (trykt 1784) (Oeuvres II, 402).

at en vis Mængde Flogiston kun kunde forene sig med en vis Mængde Luft. Men Spørgsmaalet var, om det forsvundne Flogiston findes i den resterende Luft, eller om den forsvundne Luft har forenet sig med de flogistonholdige Stoffer. Det første Alternativ forkaster SCHÆELE, fordi han ved at veje den resterende Luft i en tyndvægget Kolbe¹⁾ fandt dens Vægtfylde mindre end Luftens. Thi Flogiston er dog i ethvert Tilfælde noget materielt og maa derfor have Tyngde. Paa den anden Side lykkes det ham ikke at finde den forsvundne Luft i de flogisticerende Substantser, efter at de vare paavirkede af Luften. Men saa meget er ham klart, at almindelig Luft bestaaer af to Luftarter, af hvilke den ene, som udgjør omtrent $\frac{1}{3}$ eller $\frac{1}{4}$ af Luften, er særlig skikket til at tiltrække Flogiston, den anden derimod slet ikke. Ved egentlige Forbrændingsfænomener finder han, at der forsvinder et ganske lignende Rumfang Luft. Han opvarmer Fosfor i en lukket Flaske, hvorved det tændes og danner et hvidt Pulver af tør Fosforsyre; han lader Fosfor ligge hen i en vel tillukket Flaske. I begge Tilfælde viser det sig, naar Flaskerne aabnes under Vand, at der er forsvundet $\frac{1}{3}$ til $\frac{1}{4}$ af Luften. I et overordentlig elegant Forsøg finder han, at naar Brint brænder i et over Vand afspærret Rumfang Luft, slukkes Flammen, naar $\frac{1}{5}$ af Luften er forbrugt. Naar et Lys brænder i et med en blød Blanding af Harpax, Vox og Terpentin afspærret Rumfang Luft, er Formindskelsen vel kun ganske ubetydelig; men dette viser sig at hidrøre fra, at den forsvundne Luft erstattes af samme Rumfang Kulsyre. Naar denne fjernes med Kalkmælk, viser Rumfanget sig formindsket $\frac{1}{10}$. At Formindskelsen her er saa ringe, ligger i, at „som bekjendt“²⁾ allerede $\frac{1}{10}$ Rumfang Kulsyre blandet til almindelig Luft, slukker Ild. Ved brændende Svovl er Forholdet det samme. Luften formindskes tilsyneladende kun $\frac{1}{30}$, men efter Rystning med Kalkvand $\frac{1}{6}$. Her er det Svovlsyrling, som indtager den forsvundne Lufts Rumfang; derfor fældes Kalkvandet her ikke. Af alle disse Forsøg er det klart, at Flogiston, enten det forener sig med Luft med eller uden Ildfænomener, altid frembringer en anselig Formindskelse af Luften.

Men hvad det er for en Forbindelse, der dannes af Flogiston med den Bestanddel af Luften, som udgjør $\frac{1}{3}$ til $\frac{1}{5}$ af dennes Rumfang, og hvor den bliver af ved alle den Slags Processer, det er Spørgsmaal, som maa afgjøres ved Forsøg. Og han mener nu at kunne godtgjøre, at hin Forbindelse er „ein so zartes Compositum“, at den kan trænge gennem Glassets Porer og sprede sig i Luften. Han antager nemlig, at Flogiston og H₂ forene sig til Varme.

Ligesaa uholdbar som denne Anskuelse viste sig at være, ligesaa vigtige og betydningsfulde var den glimrende Række af Forsøg, som bevægede ham til, skjont modstræbende, at betragte den som rigtig.

Han stiller for første Gang Kvalstoffets Iler i det rigtige Forhold til hverandre. Deres Forskjellighed heroer paa den forskjellige „Proportion“ Flogiston, de indeholde. Med meget Flogiston giver Salpetersyre den farveløse Luftart Kvalstof-

¹⁾ PRIESTLEY brugte i samme Ojemed en Blære.

²⁾ Iagttagelsen hidrører fra CAVENDISH (Phil. Trans. 1766. 166).

tveilte¹⁾, som ikke forener sig med Alkalier, og som afgiver Flogiston til Luften og derved farves rød. Med mindre Flogiston giver Salpetersyre Salpetersyrling, som forener sig med Alkalier til virkelige Salte, hvoraf den dog uddrives allerede af Plantesyre. Denne Luftart giver med Vand efter Omstændighederne en blaa, grøn eller gul Opløsning. Med endnu mindre Flogiston danner Salpetersyre en mørkerød Luftart, og i den er Flogiston saa stærkt bundet, at end ikke Luften formaaer at forene sig med det. Ved Destillation af rød Salpetersyre gaaer i Begyndelsen rød Syre over, derpaa bliver Destillatet farveløst og indeholder nu efter SCHEELE ren Salpetersyre, men tilsidst, ved stærkere Varme, fyldes baade Retort og Forlag med mørkerøde Damp, og i disse brænder et Lys med langt klarere Flamme end i almindelig Luft. Han opsamler disse røde Damp i en Blære med Kalkmælk, som absorberer de røde Damp, medens ren Ilt eller, som SCHEELE kalder den, „Feuerluft“, bliver tilbage. Hvorfra kommer nu det Flogiston, der omdanner den farveløse Salpetersyre til de røde Damp, og hvorfra kommer Ilt? Intet andet Stof er kommet til end Varme, som jo trænger igjennem alt, og han slutter af dette Forsøg, at Varmen bestaaer af Flogiston og Ilt, og at det er den, som har afgivet Flogiston til Salpetersyren, hvorved da Varmens Ilt er blevet frigjort. Mangfoldige andre Forsøg stadfæstede denne Slutning. Brunsten er uopløselig i Syrer, med mindre der tilsættes Flogiston, og har, efter hvad han tidligere har fundet, endnu større Affinitet til Flogiston end Salpetersyre. Han opvarmer derfor Brunsten med Svovlsyre og faaer udviklet ren Ilt. Atter her dekomponeres altsaa Varmen til Flogiston og Ilt. Flogiston gaaer til Brunstenen, som derfor opløses, medens Ilt frigjøres. Sml. S. 215. Med Brunsten og Fosforsyre sker ganske det samme. Ved Ophedning af Magniumnitrat i en Retort faaes samtidig mørkerøde Damp og Ilt. Kvægsolvsalpetet forholder sig paa samme Maade ved en saa lav Temperatur, at det røde Præcipitat bliver tilbage. Salpetet selv dekomponerer Varmen i dens Bestanddele. Ved stærk Opvarmning i en Retort udvikles Ilt, og det tilbageblivende Salt er ikke længer Salpetet; thi det flyder hen i Luften, og selv vegetabiliske Syrer uddriver flogisticeret Salpetersyre deraf. At Sølvsølvs og Kvægsølvs afgive deres Flogiston til Salpetersyre, at Guld forholder sig paa samme Maade overfor Kongevand, er bekjendt nok. Men ellers holde de ædle Metaller deres Flogiston saa stærkt bundet, at de ikke kunne forkalkes ved Ophedning i Luften. Deres Kalke have altsaa en overordentlig stærk Affinitet til Flogiston, og det er derfor forstaaeligt, dels, at disse Metalleres Kalke, men ikke de uædle Metaller, kunne sonderdele Varmen i dens Bestanddele, dels, at de ædle Metaller ikke kunne forkalkes ved Ophedning i Luften, thi dersom der gaaer noget Flogiston bort, erstattes det strax igjen ved at Varmen dekomponeres. I Overensstemmelse hermed finder han, at Sølvsølvs, (ogsaa Sølvsølvs) Guldkalk og Kvægsølvsølvs ved Ophedning forene sig med Varmens Flogiston til Metaller og frigjøre dens Ilt. Arseniksyre forholder sig paa lignende Maade: den optager Flogiston af Varmen, danner hvid Arsenik og frigjør Ilt.

¹⁾ At PRIESTLEY havde forbundet denne Forbindelse med endnu mere Flogiston til det, vi kalde Kvalstofforille, nævner han ikke.

Han blander nu 3 Rf. af den ved ovennævnte Iltningsprocesser tilbageblivende „verdorbene Luft“ med 1 Rf. Ilt og faaer saaledes en Blanding, der i et og alt viser samme Forhold som atmosfærisk Luft. At det er Iltten, som forsvinder ved de flogistonholdige Substanters Virkning paa Luften, enten herved fremkaldes Ildfænomener eller ej, godtgjør han med mange simple, men slaaende Forsøg. Naar et Glas, fyldt med ren Ilt, stilles omvendt i en Oplosning af Svovllever, stiger denne og fylder i Løbet af to Dage Glasset fuldstændig. Forsøget gjentages med almindelig Luft; af den herved tilbageblivende fordærvede Luft blandes 14 Rumfang med 4 Rf. Ilt; Glasset med denne Blanding stilles omvendt i en Svovleverboplosning; efter 14 Dage ere de 4 Rf. Ilt forsvundne. I en lukket Flaske med Ilt forbrændtes et Stykke Fosfor ved svag Opvarmning. Efter Afkøling kunde Proppen ikke tages ud; han trykker den derfor op i Glasset under Vand, og dette fylder næsten hele Flasken. Gjentages Forsøget med $\frac{2}{3}$ Rumfang fordærvet Luft og $\frac{1}{3}$ Rf. Ilt, fylder Vandet kun Iltens Rumfang. Lignende Forsøg, hvorved han lod Brint, Kul eller Svovl brænde i Ilt, viste ham ligeledes dennes stærkt ildnærende Virkning.

Der kunde efter alt dette ingen Tvivl være om, at almindelig Luft bestaaer af omtrent 1 Rumfang Ilt og 3—4 Rumfang fordærvet Luft. Da han nu, som ovenfor anført, havde fundet, at den sidste er noget lettere end almindelig Luft, sluttede han, at Iltten maatte være noget tungere end denne, og fandt i Virkeligheden, at 20 svenske Unzemaal Ilt vejede næsten 2 Gran (= 0,123 g.) mere end samme Rumfang Luft (beregnet for de tørre Luftarter ved Normalomstændighederne 0,080 g.¹⁾).

At der ogsaa i de Forsøg, hvori Iltten forsvinder uden Ildfænomener, dannes Varme, som kan paavises ved Thermometret, godtgjør han ved sindrige Variationer af Forsøgene og finder naturligvis herved sin Theori om Varmens Natur bestyrket. Men det store og mærkelige Afsnit af Bogen, som omhandler Varme og Lys, og hvori han i mange Retninger viser sig forud for sin Tid, har i denne Sammenhæng mindre Interesse.

Af SCHEELE's Forsøg over Luftens og Iltens Betydning for Aandedraget skal jeg kun anfore, at han lader Fluor og Bier leve i Glas med Luft og med ren Ilt og finder, at i første Tillælde omtrent $\frac{1}{4}$ af Luften, i sidste næsten al Iltten erstat-tes af Kulsyre. Han paaviser, at Vand har den Egenskab at skille den atmosfæriske Luft i dens Bestanddele, idet udkogt og afkølet Vand absorberer Ilt, men næppe Kvælstof. Han prøver Beskaffenheden af den absorberede Luft ved paa en yderst simpel Maade at udkoge den af Vandet og finder, at et Lys brænder klarere deri end i almindelig Luft. Han slutter heraf, at den i Vandet opløste Ilt maa være lige saa nødvendig for Vanddyrene som Luftens Ilt for andre Dyr, og finder sin Slutnings Rigtighed stadfæstet ved Forsøg med Blodigler.

Luftens Betydning ved Førkalkningen af Metaller skildrer han i det mærkelige Afsnit (§ 95), som har til Overskrift: „Die Hitze ist ein Bestandtheil unterschiedlicher Körper“. Han mener i det foregaaende at have bevist, at Varme er en Forbindelse af Flogiston og Ilt, og betragter nu her Varmen som en Syre i den Forstand,

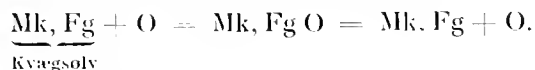
¹⁾ 1 svensk Unze = 29,69 g. = 480 Gran. BERZELIUS' Lærbok 3, 393 f. Stockholm, 1818.

hvori LAVOISIER senere brugte Ordet, altsaa som en Flogistonsyre ad modum Svovlsyre, Kulsyre. Han mener, at Varmen, opfattet paa denne Maade, forener sig med de rene Alkalier, Jordarter, Metalkalke til virkelige Salte, og at herpaa Vægtforøgelsen beroer, naar et Metal gaaer over til Kalk. SCHEELE's rene Metalkalke er derfor noget ganske andet end STAHL's. Disse, de almindelige Metalkalke, ere efter SCHEELE Forbindelser af de rene Kalke med Flogistonsyre. De rene Kalke, hvis Forbindelser med Flogiston ere selve Metallerne, kjendes ikke: „ich sage nicht zu viel, dass noch niemand eine reine Erde, ein reines Alkali gesehen“¹⁾. Betegnes den rene Metalkalk ved Mk, Flogiston ved Fg, Ilt ved O, saa kan hans Mening om Metallernes Kalcination udtrykkes i følgende Ligning:



Saaledes lyde hans egne Ord: „Enten have nu Metallerne under Kalcinationen ved Hjælp af deres Flogiston tiltrukket Ilt og dannet Varme, eller de have afgivet deres Flogiston til Luftens Ilt og tiltrukket Varme af Ilden: nok er det, disse Kalke indeholde Ilt, som maa være Grunden til deres Vægtforøgelse“²⁾. Da Metalkalkene, som de virkelig foreligge, saaledes ere en Slags Salte af den svage Syre Varme, maa de udvikle Varme, saasnaart de forene sig med et andet Stof, hvortil de have stærkere Affinitet. Alle Slags Syrer, selv Kulsyre, og undertiden allerede Vand kunne fremkalde en saadan Sonderdeling, eftersom Varmen er mere eller mindre stærkt bunden. Tager man neutrale Salte af den Slags, som ved simpel Ophedning afgive deres Syre, f. Ex. Salpetersyresalte af Baryt, Kalk, Metalkalke, eller Salte som Kalkspat, Magnesia alba og opheder dem til fuld Glødning et Par Timer, saa har man en Række Kalke, som i Steden for Salpetersyre eller Kulsyre indeholde Varme. Nogle indeholde mere, andre mindre, og derefter ere deres Egenskaber forskjellige, ligesom flere Jordarters kulsure Salte ere forskjellige, eftersom de indeholde mere eller mindre Kulsyre. De, som indeholde mest Varme, afgive Varme allerede med Vand, f. Ex. Kalk og Baryt, og ere desuden opløselige i Vand, noget som er karakteristisk for mange sure Salte af svagere Syrer f. Ex. Fosforsyre, Arsensyre, Flussyre, Kulsyre. Sættes Syrer til de glødede Metalkalke, saa opløses de under stor Varmendvikling, fordi Syrerne uddrive Varmen af dennes neutrale Salte.

Ovenstaaende almindelige Ligning gjælder naturligvis ogsaa for den røde Kvægsolvkalk, skjont han for „Mercurius præcipitatus per se“ synes mest tilbøjelig til at anlage den simpleste Opfattelsesmaade:



„Det er noget ejendommeligt“, siger han³⁾, „at Ilden, som først ved en langsom Kalcination berøver Kvægsølvet dets Flogiston, igjen afgiver dette til Kalken

¹⁾ Ueb. Luft u. F. § 95 (Werke I, 229).

²⁾ Ib. (Werke I, 226).

³⁾ Ueb. Luft u. F. § 80 (Werke I, 179).

ved Glødhede; men vi have flere saadanne Tilfælde, hvor Temperaturen paa samme Maade forandrer Stoffernes Affinitet¹⁾.

SCHEELE's Theori var altsaa, i Modsætning til den gamle Flogistontheori, i Stand til at forklare Metallernes Vægtforøgelse ved Forkalkningen og ligeledes, at de kun delvis forkalkedes i et begrænset Rumfang Luft, „thi kun saa meget Ht, som findes under Klokken, kan forene sig med Flogiston“¹⁾).

Der vilde ikke have været noget i Vejen for, at han ogsaa kunde have anvendt sin Theori paa Syrerne, at han f. Ex. kunde have betragtet Fosfor som en Forbindelse af en radikal Fosforsyre med Flogiston og den ved Forbrænding af Fosfor dannede Fosforsyre som en Forbindelse af den radikale med Varme. Adskilligt tyder paa, at noget saadant har foresvævet ham, saaledes, naar han finder det „sandsynligt, at alle Syrer have deres Oprindelse fra Ht“²⁾, naar han fremhæver, at alle Syrer have Tilbøjelighed til at optage Varme i stor Mængde³⁾, og naar han erindrer om, hvor vanskeligt det er at faa en Syre eller en Jordart i virkelig ren Tilstand⁴⁾. Men at han ikke har været sig denne Konsekvens af sin Theori fuldt bevidst, ses af, at da LAVOISIER⁵⁾ just angriber den paa dette Punkt og viser, at Fosforsyren netop vejer saa meget mere end Fosforet som Vægten af den forsvundne Ht, saa indrømmer SCHEELE⁶⁾ strax, at det aldrig var faldet ham ind, at Fosforsyren kunde veje mere end Fosforet, fordi der var gaet saa megen Varme bort. Alligevel frembyder SCHEELE's Opfattelse af Metalkalkenes Natur en ikke ringe historisk Interesse. Thi det var den, der senere, da man identificerede Flogiston med Brint, og da det havde vist sig, at Flogiston i denne Betydning forbandt sig med Ht, ikke til Varme, men til Vand, blev gjort gjældende, især af CAVENDISH⁷⁾. Selv i Begyndelsen af 19. Aarh. have DAVY⁸⁾, DÖBEREINER⁹⁾ og VAN MONS¹⁰⁾ ment, at en saadan Opfattelse, hvorefter de brændbare Stoffer bestod af ubekjendte Grundbestanddele og Brint, og Hterne af de samme Grundbestanddele og Vand, ingenlunde var udelukket. Ogsaa ØRSTED har sikkert delt denne Anskuelse. I sin aandelige Bog: „Ansicht der chemischen Naturgesetze“¹¹⁾ baserer han den kemiske Proces paa, at Stoffer med overvejende „Brændkraft“ og Stoffer med overvejende „Tændkraft“ paavirke hinanden; han betegner Metallernes Sonderdeling og S sammensætning som Kemiens Hovedproblem; han fremhæver, at Metallerne ligne hinanden saa meget, og at deres Egenskaber i saa mange Nuancer gaa over i hinanden, at de sikkert maa være analogt sammensatte, og da rimeligvis analogt med det nylig

¹⁾ Ueb. L. n. F. § 66 (Werke I. 142).

²⁾ Ib. § 93 (Werke I. 211).

³⁾ Ib. § 95 (Werke I. 227).

⁴⁾ Ib. § 95 (Werke I. 229).

⁵⁾ Hist. de l'Acad. 1781, 396 (publiceret 1784).

⁶⁾ CRELL's Chem. Ann. 1785, I, 230.

⁷⁾ Phil. Trans. 1784, 143 ff.

⁸⁾ Ib. 1810 (Works, Ed. 1840, 5, 275).

⁹⁾ SCHWEIGG. Journ. 5, 364 (1812).

¹⁰⁾ I hans franske Oversættelse af Davy's Chem. Philosophy. Paris 1813-1816.

¹¹⁾ Berlin, 1812; især S. 114 og 289.

opdagede Ammoniakmetal (det senere Ammonium, hvis ene Bestanddel jo netop var Brint) — ja endnu kunde mulig en Theori for Valensen udvikles paa Grundlag af hin Forestilling.

Hvad selve Iltens Beskaffenhed angaaer, antager SCHEELE i „Ueber Luft u. Feuer“¹⁾, at Ilt bestaaer „aus einem zarten Sauerwesen mit Phlogiston verbunden“. Dette kunde synes ret utydeligt, men da alle Flogistikere dengang antog, at et Indhold af Flogiston var Betingelsen for Luftform (sml. nedenfor), er hans Mening sikkert ikke meget forskjellig fra den, at Ilt er et luftformigt Grundstof. At Ilt skulde være tør Salpetersyredamp, er en Formodning, han ganske forkaster. Thi i saa Fald maatte den være ætsende og forene sig med Kali til Salpeter. Men ingen af Delene er Tilfældet²⁾. PRIESTLEY's Opfattelse var, idetmindste tilsyneladende, en helt anden. Allerede ved sine første Forsøg over Iltens Fremstilling var han tilbøjelig til at tro, at naar Kvægsølv forkalkedes i Luften, optog det noget salpeteragtigt af denne (se S. 228 n.). Heri bestyrkedes han ved sine videre Forsøg³⁾, idet Monie, som ved Ophedning havde afgivet Ilt, efter derpaa at være vædet med Salpetersyre og indtørret, ved Ophedning gav en stor Mængde Luft, som samledes over Kvægsølv. Vel var denne Luft mørkerod, men dette tilskriver han Salpetersyredampens Virkning paa Kvægsølvet. Han samler derfor den udviklede Luft over Vand. Dette indsuger vel Storstedelen, som han derfor betragter som fix Luft, men det tilbageblivende er ægte deflogisticeret Luft. Han kan nu gjentage dette Forsøg ved i Steden for Monie at anvende Zinkhvidt, Kridt, læsket og ulæsket Kalk, Blyhvidt, Blyglands, Rust, hvid Arsenik, Marmor, Magnesia, Potaske, Stenkulsaske, Pibeler, Gibs, Flint, Marienglas, og i de fleste Tilfælde faa en mere eller mindre ren deflogisticeret Luft. I de Tilfælde, hvor dette ikke lykkes, mener han, at Substanten, skjont man ikke skulde vente det, indeholder Flogiston, hvoraf overordentlig lidt maa være i Stand til at fordærve den rene deflogisticerede Luft. Da nu alle de anvendte Stoffer ere jordagtige, nærer han ingen Tvivl om, at den atmosfæriske Luft bestaaer af Salpetersyre og Jord med saa meget Flogiston, som er nødvendigt til dens Elasticitet, og desuden med saa meget, som behoves for at bringe den fra dens fuldkommen rene Tilstand (altsaa som Ilt) til den Middeltilstand, hvori vi finde den⁴⁾. Især bestyrkes han i denne Mening ved, at den samme Jord, hvoraf nu alt Flogiston maa være uddrevet, ved igjen at behandles med Salpetersyre paa ny kan give lige saa meget deflogisticeret Luft som første Gang. Og dette — siger han — kan formodentlig gjentages, indtil alt det jordagtige Stof er fortæret⁵⁾. Af denne Opfattelse af Atmosfærens Sammensætning forklarer han nu ogsaa Dannelsen af Sal-

¹⁾ § 93 (Werke I, 211).

²⁾ Ib. § 31 (Werke I, 93).

³⁾ Exp. a. Obs. 2. Section III & IV.

⁴⁾ That the atmospherical air consist of the nitrous acid and earth with so much phlogiston as is necessary to its elasticity and likewise so much more as is required to bring it from its state of perfect purity to the mean condition in which we find it. Exp. a. Obs. 2, 55.

⁵⁾ This may be repeated till all the earthy matter be exhausted. Ib. S. 56.

peter i Jorden, idet denne formodentlig har større Affinitet til Salpetersyren end den Grundjord, hvormed denne er forbunden i Luften.

PRIESTLEY antog altsaa dengang, at Ilten bestod af Phlogiston, Salpetersyre og Jord. Den sidste Bestanddel skulde sikkert forklare, at Salpetersyre i Luften slet ikke viste sig ætsende eller egentlig sur, idet den her var neutraliseret. PRIESTLEY'S og SCHEELE'S Anskuelse om Ilten's Natur ere derfor maaske ikke saa forskjellige, som det kunde synes. Thi Salpetersyre betragtedes dengang af næsten alle Flogistikere noget nær som et Element, nemlig som en Modifikation af den acidum primigenium, der antoges at være Grundbestanddelen i alle Syrer. Dog har SCHEELE'S Opfattelse det Fortrin, at være holdt i langt større Almindelighed.

Vi skulle nu se, hvorledes LAVOISIER i 1776 betragtede Ilten i dens Forhold til Salpetersyre. Han forstaaer at bruge PRIESTLEY'S lagtlagelser (SCHEELE'S kjendte han dengang endnu ikke); de blive af afgjørende Betydning for hele hans System, hvad der især fremgaaer af hans Afhandling: „Sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux & sur les moyens de décomposer & recomposer cet acide“, som han læste i Akademiet d. 20. April 1776. Afhandlingen angives almindelig¹⁾ først at være trykt 1779 (i hvilket Aar Histoire de l'Acad. for 1776 først udkom). Dette maa dog være en Fejllagelse. Thi i Fortalen til Vol. 3 af PRIESTLEY'S Exp. a. Observ., som udkom i 1777, og vistnok i Begyndelsen af Aaret²⁾, omtaler han denne Afhandling af LAVOISIER som trykt i „Recueil des Mémoires sur la formation et fabrication de Salpêtre, par les Commissaires nommés par l'Académie pour le jugement du prix du Salpêtre“. Bogen haves paa Universitetsbibliotheket, er et Bind i 8^o paa 622 Sider, trykt 1776 og indeholder LAVOISIER'S ovennævnte Afhandling S. 601—617. De Ændringer, han har foretaget i den, da den tryktes 1779 i Hist. de l'Acad. for 1776, ere ganske ubetydelige og dreje sig mest om nogle nu om Stunder ret uvæsentlige Talstørrelser.

I dette Arbejde udtrykker LAVOISIER sig nu meget bestemtere og tydeligere om Luftens Sammensætning end i den ovenfor (S. 231 n.) analyserede Afhandling over det røde Kvægsolville. Nu henholder han sig til sine Forsøg i Op. phys. & chim. med Forbrænding af Fosfor i et afspærret Rumfang Luft (s. ovenfor S. 223), hvorved dennes Rumfang formindskedes omtrent $\frac{1}{5}$, medens Forbrændingsproduktet vejede ligesaa meget mere end Fosforet, som Luften havde tabt i Vægt. Han fremhæver, at han allerede dengang havde sluttet, at Fosforsyren indeholder Luft eller dog en Luftart, som fandtes i Luften. Nu gaaer han videre og udstrækker denne Opfattelsesmaade til alle Syrer. De indeholde alle en og samme Luftart og ere kun forskjellige ved de forskjellige Elementer (principes), som ere forbundne med denne Luftart. Denne er den reneste Bestanddel af den almindelige Luft, og det er den, som giver Forbindelserne Karakter af Syrer. Her vil han nu nærmest omtale Salpetersyren. Han begynder med at udtale, at en Del af de Forsøg, som inde-

¹⁾ Saaledes i KOPP: Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit. München 1873, S. 168, Note. — GRIMAUX: Lavoisier, Paris 1888, S. 391. — BERTHELOT: Revolution chim. Paris 1890, S. 73, Note 2.

²⁾ Sidste Appendix er dateret Jan. 1777 og Dedikationen 3. Febr. 1777.

holdes i denne Afhandling, ikke ere hans egne. Strængt taget er der maaske ikke et eneste, som ikke PRIESTLEY har havt den første Ide til; men — siger han — „da de samme Fakta have ledet os til stik modsatte Slutninger, saa haaber jeg, man ikke vil nægte, at, om jeg end har laant Beviserne af denne udmærkede Fysikers Værker, ere de Slutninger, jeg drager af dem, mine egne“.

Som bekjendt udvikles der forskjellige Luftarter, naar man opløser Metaller i forskjellige Syrer. Disse Luftarter ere forskjellige efter Syrens Beskaffenhed: de hidrøre ikke fra Metallet, men ere Sønderdelingsprodukter af Syrerne. Naar man derfor f. Ex. opløser Kvægsølv i Salpetersyre, opsamler de herved udviklede Luftarter, omhyggelig følger Fænomenerne fra Opløsningens første Øjeblik, indtil Kvægsølvet, som efterhaanden gaar over til Kvægsølvnitrat og rød Kvægsølvkalk, igjen bliver til Metal, maa man nødvendig faa Oplysning om de Bestanddele, der indgaa i Salpetersyrens Sammensætning. Han udfører nu dette Forsøg med en vejet Mængde Kvægsølv og finder, at der først udvikles rent Kvælstofveilde. Derpaa kommer et Punkt, hvor der udvikles røde Damp, medens samtidig det hvide Kvægsølvsalt gaar over til rødt Præcipitat. Han forklarer Dannelsen af disse røde Damp ved, at Kvælstofveilde og Ilt udvikle sig samtidig, og da de røde Damp næsten fuldstændig absorberes af Vand, antager han, at Kvælstofveilde og Ilt kan forene sig til Salpetersyre. Ved fortsat Ophedning faar han nu en betydelig Mængde ren Luft (Ilt), hvori et Lys brænder med meget større Glands end i Luften, og paa et Par grains nær den samme Mængde Kvægsølv, hvorfra han gik ud. Da der ved dette Forsøg ikke kan faaes rene Resultater, idet der samtidig opstaaer Mercuro- og Mercuridnitrat, og der desuden sker flere Sidevirkninger, have de omhyggelig angivne kvantitative Resultater her kun ringe Interesse, hvad der er sjældent ved et Arbejde af LAVOISIER. Men da han finder, at Kvælstofveilde ligesaa lidt som Ilt paa nogen Maade kan siges at have sure Egenskaber, idet den ikke forener sig med Alkalier, er det ham tydeligt, at Salpetersyren ved at paavirkes af Kvægsølv er bleven spaltet i to Luftarter, som hver for sig ikke er Syrer. Han forsøger nu, om man igjen kan forene disse Luftarter og saaledes gjendanne Salpetersyren. Og han finder da, at naar man blander 22 Rumfang Kvælstofveilde med 12 Rumfang Ilt, saa dannes der røde Damp, som næsten momentant absorberes af Vand, saa at der kun bliver 1 Rumfang tilbage. Herved dannes i Virkeligheden Kvælstofdioxyd, som han her nødvendig kommer til at betragte som Salpetersyre. Thi han finder, at Opløsningen er stærkt sur, og at den ved Neutralisation med Kali danner virkeligt Salpeter, som udskilles ved Inddampning. Han viser fremdeles, at det ligeledes er Salpetersyre, som dannes, naar man i Steden for Ilt bringer almindelig Luft sammen med Kvælstofveilde, men at man maa bruge omtr. 4 Gange saa megen Luft som Ilt. Alt Kvælstofveilde bliver i dette Forsøg ligesom i det foregaaende tilintetgjort eller rettere kondenseret; men Luften forholder sig for saa vidt aldeles forskjelligt fra Ilt, som der af Luften kun forsvinder $\frac{1}{4}$ til $\frac{1}{5}$ og den Del, som bliver tilbage, ikke mere er i Stand til at underholde Forbrænding eller Aandedrag. Herefter mener LAVOISIER det bevist, at den Luft, vi aande, kun inde-

holder omtr. $\frac{1}{4}$ virkelig Luft (véritable air), der i Atmosfæren er blandet med 3 eller 4 Rumfang af en skadelig Luftart, en Slags „Mofette“, som vilde dræbe de fleste Dyr, hvis den var tilstede i noget større Mængde. Fremdeles slutter han af sine Forsøg, at naar man opløser Kvægsolv i Salpetersyre, saa forener Metallet sig med den (rene) Luft, som indeholdes i Salpetersyren og giver den Karakter af Syre. Idet Metallet forener sig med denne Luft, gaaer det over til Metalkalk; idet Syren taber denne Luft, gaaer den over til en Luftart Kvælstoftveilte. Og at Forholdet virkelig er dette, bevises ved, at de to Luftarter igjen kunne forene sig til Salpetersyre. Denne Syre bestaaer af omtr. 2 Rumfang Kvælstoftveilte og 1 Rumfang af den reneste Luft samt af en temmelig betydelig Mængde Vand¹⁾. Kvælstoftveilte er derimod Salpetersyre, som har afgivet Luft (H) og Vand. Om Flogiston spiller nogen Rolle ved denne Proces, vil han ikke indlade sig paa at afgjøre, men da Kvægsolvets gaaer ud af Forsøget nøjagtig som det gik ind, er der intet, som tyder paa, at det har afgivet eller optaget Flogiston. Han vil slutte denne Afhandling, som han begynde den, nemlig med at give PRIESTLEY Æren for det meste af det interessante, den kan indeholde. Men han føler sig forpligtet til at rette en Fejl, som PRIESTLEY har begaaet, og som det vilde være farligt at lade blive staaende. Da PRIESTLEY altid, naar han indtørker Salpetersyre med en hvilkensomhelst Jordart, ved Ophedning af Resten faaer Luft, som er bedre end den almindelige, saa troer han at kunne slutte, at Luften indeholder Salpetersyre, forbundet med Jord. Denne dristige Slutning gjendrives tilstrækkelig ved de i denne Afhandling meddelte Forsøg. Det er indlysende, at det ikke er Luften, som indeholder Salpetersyre, men tvertimod Salpetersyren, som indeholder Luft, og — saaledes slutter han — „denne ene Bemærkning giver Nøglen til en stor Mængde af de Forsøg, som findes anførte i Kap. 3, 4 og 5 i 2. Bind af PRIESTLEY'S Exp. and Observ.“.

Denne Afhandling af LAVOISIER kom allerede 1776 til PRIESTLEY'S Kundskab (se ovenfor S. 240), og han forsøgte strax at imødegaa den deri udviklede Oplfattelse, som jo var lige den modsatte af hans egen. Allerede i Fortalen til 3. Bind af Exp. a. Observ.²⁾ meddeler han, at han har gjentaget LAVOISIER'S Forsøg med Anvendelse af omtr. 27 g. Kvægsolv, men at han derved har havt et Tab af lidt over 7 Proc. Kvægsolv. Han indrømmer, at saadanne Forsøg efter de Betingelser, hvorunder de foretages, kunne medføre større eller mindre Tab. Imidlertid er det muligt, at der i Itten kan være mere Salpetersyre og mindre Jord, end han oprindeligt antog. Det, han nu lægger Vægt paa, er, at den reneste Luft faaes ved at afdestillere en Blanding af Jord og Salpetersyre til Tørhed. I den Slutning, han har draget heraf, nemlig, at Itten bestaaer af Jord og Salpetersyre, kan han have taget fejl. Andre kunne maaske ræsonnere bedre over de Kjendsgjerninger, han forsyner dem med. Spekulation er en billig Vare. Men LAVOISIER maa med sin Oplfattelse nægte, at Kvægsolvets Flogiston bidrager til Dannelsen af den udviklede Salpeter-

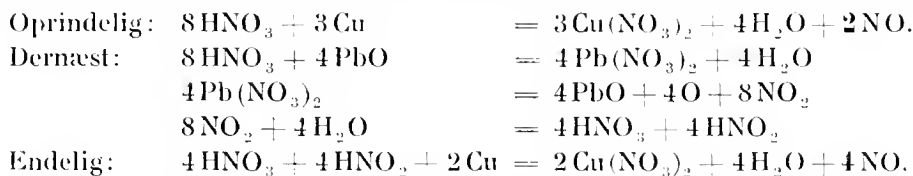
¹⁾ LAVOISIER mente altsaa dengang, at Salpetersyreanhydrid var NO_2 , CAVENDISH fandt 1785, at det var $\text{NO}_{2,3,3}$, og først BERZELIUS præviste 1814, at dets virkelige Sammensætning var $\text{NO}_{2,5}$.

²⁾ S. XXVII f.

luft (Kvælstofveille). Thi da alt Kvægsolv gjenvindes, kan det ikke have afgivet nogen af sine væsentlige Bestanddele. Efter LAVOISIER er Salpeterluft derfor Salpetersyre, som har afgivet Ilt og Vand. Men er der nogen Anskuelse i den nyere Lære om Luften, som er urokkelig begrundet, saa er det den, at Salpeterluft indeholder Flogiston, og at det udelukkende er af den Grund, at den fordærver almindelig Luft. Den virker jo nemlig paa denne paa selv samme Maade, som alle andre flogisticerende Processer og særlig som den ganske simple: Forkalkning af Metallerne.

Men PRIESTLEY søger ikke blot at imodegaa Lavoisier ved Ræsonnementer. Han forsøger ogsaa at bevise, at Ilten indeholder Salpetersyre, ja at bestemme, hvor megen Salpetersyre den indeholder¹⁾.

I dette Ojemed behandler han fuldt udglødet Monie, altsaa Blyilte, med en bestemt Mængde Salpetersyre, opheder det dannede Blynitrat, leder de udviklede Luftarter gjennem Vand, maaler Ilten og bestemmer den Mængde Salpetersyre, som findes i Vaskevandet. Differentsten mellem denne og den oprindelig anvendte Mængde Salpetersyre skulde da være den Salpetersyre, som fandtes i den maalte Ilt. Men da PRIESTLEY bestemmer Salpetersyremængden ved at maale den Mængde Kvælstofveille, den udvikler ved Opvarmning med Kobber, finder han til sin største Forbavselse, til Trods for de uundgaaelige Tab, meget mere Salpetersyre i den vandige Opløsning, end han oprindelig havde anvendt. Forholdet er jo nemlig dette:



Da denne Methode aabenbart ikke forte til noget brugeligt Resultat, anvendte han en Syre, som han fremstillede ved at lede røde nitrose Dampene i Vand. Han fandt nu, at en vis Mængde af denne Syre gav ham 34 Rumfang Kvælstofveille, og at Monie, efter at være behandlet med samme Mængde af samme Syre paa samme Maade som ovenfor, gav 42 Rumfang Ilt, medens Vaskevandet kun indeholdt saa megen Salpetersyre, at det gav 24 Rumfang Kvælstofveille. Han mener nu paa Grund af de uundgaaelige Tab at maatte lægge 6 Rumfang Kvælstofveille til, og at de 42 Rf. Ilt altsaa indeholdt saa megen Salpetersyre, som kan give 4 Rf. Kvælstofveille. Det er jo tydeligt nok, at dette Resultat er aldeles vilkaarligt, og han betragter det selv med nogen Mistro, en Mistro, der unægtelig var vel begrundet.

Allerede i Dec. 1775 havde saaledes BAYEN²⁾ ved Ophedning af Turpeth minerale uden Tilsætning faaet metallisk Kvægsolv og samtidig Svovlsyrning og en i Vand uoploselig Luftart, men ogsaa her (sml. ovenfor S. 226—227) uden nærmere at undersøge dens Beskaffenhed. Nogle Aar efter gjentog LAVOISIER³⁾ Forsøget og

¹⁾ Exp. a. Observ. 3, 41—54.

²⁾ Roz. Observ. 6, 487.

³⁾ Mém. de l'Acad. 1777, 324 (trykt 1780).

paaviste, at denne Luftart var *H*. Han sluttede heraf ligesom ved Salpetersyre, at da der kun er anvendt Svovlsyre og Kvægsølv, og da dette sidste gjenvindes uforandret, maa Svovlsyre bestaa af *H* og Svovlsyrling, og da man vidste, at denne dannes ved Forbrænding af Svovl i *H*, maa den indeholde mindre *H* end Svovlsyre. Det er klart, at man ved at anvende PRIESTLEY's ovenanførte Ræsonnement, her vilde kunne slutte, at *H*ten indeholdt Svovlsyre.

Section V af PRIESTLEY's *Exp. a. Observ.* 3. Bd. har en særegen Interesse. Det er en Afhandling, som han allerede har læst 25. Jan. 1776 i Royal Society¹⁾, og som omhandler Luftens Virkning ved Aandedraget. Efter at have anført²⁾ de mange Meninger, der ere udtalte om Aandedragets Betydning lige fra HIPPOKRATES til hans egen Tid, udtrykker han sin Forundring over, at mellem saa mange forskellige Anskuelser den ene rigtige ikke engang er fremkommet som en Formodning. Respirationen er efter PRIESTLEY en rent flogisticerende Proces, den virker paa Luften som alle andre flogisticerende Processer, f. Ex. som den allersimpleste, Metallernes Forkalkning. Den formindsker Luftens Rumfang i et bestemt Forhold og gjør den uskikket til Indaanding og Forbrænding. PRIESTLEY slutter heraf, at Lungerne ere bestemte til at bortskaffe det Flogiston, som med Føden er gaaet ind i Systemet og blevet ubrugeligt, og at den Luft, vi indaande, tjener som Oplosningsmiddel for dette Flogiston. Blodet er en Vædske, som er særlig skikket til at optage Flogiston. Dets Rolle er den, at det ved sit Kredsløb optager Legemets overflodige Flogiston og derpaa i Lungerne afgiver det til Luften, som ved Udaandingen skaffer det bort. Naar Blodet er mættet med Flogiston, er det sort; naar det har afgivet sit Flogiston, er det rodt. Han finder nu ogsaa, at sort Blod bliver rodt i almindelig, men især i deflogisticeret Luft. Derimod bliver det røde Blod sort i enhver Luftart, der er uskikket til at indaandes, f. Ex. Kulsyre, Brint, Kvælstoftveilte og Kvælstof. Han bringer sort Blod i *H* og finder, at denne efter 24 Timer var blevet fordærvet; det var altsaa klart, at Blodet havde afgivet Flogiston. Omvendt frembragte rodt Blod en Formindskelse baade i Brint og Kvælstoftveilte. Brinten vedblev vel at være brændbar, men var dog efter Forsøget i Stand til at formindskes af Kvælstoftveilte. Paa den anden Side tabte Kvælstoftveilte ved det røde Blods Indvirkning tildels sin Evne til at reagere paa atmosfærisk Luft. Begge havde altsaa afgivet Flogiston. For at imødegaa den Indvending, at Blodet i Lungerne jo ikke kommer i umiddelbar Berøring med Luften, indeslutter han sort Blod i en Blære, hænger denne op i Luften og finder, at Blodet alligevel bliver rodt. Ogsaa gjennem Serum og Mælk virker Luften paa Blodet, men ikke gjennem Vand.

Den Anskuelse, PRIESTLEY let havde antydet i første Del af sit Værk, har han altsaa her udviklet udførligt og støttet den med en Række værdifulde Forsøg. Aandedragslænomenerne ere her, saa vidt jeg ved, for første Gang bragte i Overensstemmelse med Flogistontheorien. Men det var ikke ad denne Vej, det store Problem skulde løses. MAYOW havde, som vi have set, anvist en anden Retning, og

¹⁾ Og som ogsaa er trykt i *Phil. Trans.* 66, 220.

²⁾ Væsentlig efter A. v. HALLER. *Elementa physiologiae*, Lausanne, 1761, 3, 313–365.

Rigtigheden af hans Anskuelse skulde nu stadfæste sig. Aaret efter at PRIESTLEY havde læst sin Afhandling i Royal Society, kuldcastede LAVOISIER hele hans Theori ved sit berømte Arbejde: „Expériences sur la respiration des animaux“¹⁾. Med al Anerkjendelse af PRIESTLEY's Forsøg finder han hans Theori i Modsigelse med saa mange Fænomener, at han føler sig berettiget til at drage den i Tvivl. Selv har han arbejdet efter en anden Plan og er kommet til lige de modsatte Resultater.

Han viser nu først, at naar man opheder Kvægsolv i 12 Døgn i et med Kvægsolv afspærret Rumfang atmosfærisk Luft, saa forsvinder omtrent $\frac{1}{6}$ af denne, og Resten er uskikket til Indaanding og Forbrænding og paavirkes næppe af Kvælstoftveilte. Dernæst isolerer han den dannede røde Kvægsolvkalk og finder, at den ved Glødning giver paa det nærmeste samme Rumfang H₂ som det, der for var forsvundet. Endelig blander han denne H₂ med den Rest af Luften, som var bleven tilbage efter Kvægsolvets Kalcination og faaer nu atmosfærisk Luft gjendannet med alle dets Egenskaber. Det fremgaaer heraf, at Kvægsolvets ved sin Forkalkning absorberer Luftens respirable Bestanddel.

Han anbringer nu en Spurv i et over Kvægsolv afspærret Rumfang Luft. Efter omtrent en Time doer den. Luftens Rumfang formindskes næsten ikke. Men den har alligevel næsten samme Egenskaber som den, hvori Kvægsolv var forkalket. Den nærer ikke Forbrænding eller Aandedrag og paavirkes ikke af Kvælstoftveilte. Men den adskiller sig fra hin ved at fælde Kalkvand og ved, at dens Rumfang ved Tilsætning af kaustisk Alkali formindskes omtr. $\frac{1}{6}$. Resten er aldeles identisk med den, hvori Kvægsolv var forkalket, og ved at tilsætte $\frac{1}{4}$ Rumfang H₂ faaer han ogsaa her en Blanding, der er fuldstændig identisk med atmosfærisk Luft.

Da man nu kan gjendanne atmosfærisk Luft af den, der er bleven fordærvet ved Aandedrag, 1) ved at berøve den sin Kulsyre 2) ved at tilsætte saa megen H₂, som den har tabt, saa maa Aandedraget nødvendig fremkalde det modsatte af disse to Virkninger. Men her er to Muligheder: enten omdannes H₂ til samme Rumfang Kulsyre ved at passere gennem Lungerne; eller der sker en Udveksling af H₂ med paa det nærmeste samme Rumfang Kulsyre. For den første Mulighed taler, at, som han tidligere har vist, Kul ved Ophedning med rødt Kvægsolv vilte forener sig med dets H₂ og danner Kulsyre. Men paa den anden Side ere mange iltede Stoffer røde, f. Ex. rød Kvægsolvkalk, Monie, Jernrust. Var det da ikke muligt, at ogsaa Blodets røde Farve hidrører fra, at det optager H₂? Næsten alle PRIESTLEY's Forsøg synes at bevise det. Da nu tilmed sort Blod i Berøring med H₂ formindsker dennes Rumfang, saa forekommer det ham i høj Grad sandsynligt, at H₂ forener sig med Blodet, og at dets røde Farve skyldes denne Forbindelse. Men hvad enten nu dette er Tilfældet, eller H₂ ved at passere Lungerne omdannes til Kulsyre, eller — hvad han er mest tilbøjelig til at tro — begge Dele finde Sted samtidig, saa kan man betragte det som bevist 1) at Respirationen kun virker paa Luftens H₂, medens dens anden Bestanddel er et fuldstændig passivt Medium, der træder ind i

¹⁾ Læst i Académie des Sciences 3. Maj 1777; trykt i Mém. de l'Acad. for 1777 p. 185, som dog først udkom 1780 (Oeuvres 2. 174).

og ud af Lungerne uden Forandring; 2) at et Metal kun forkalkes i et afspærret Rumfang Luft, indtil den deri indeholdte Ilt er forbrugt og har forenet sig med Metallet; 3) at Dyr ligeledes dø, naar de have optaget næsten al Ilt af et afspærret Rumfang Luft og omdannet den til Kulsyre, og naar der saaledes kun er blevet den irrespizable Del af Luften tilbage; 4) at denne sidste er den samme, enten den er bleven tilbage ved Metalleres Forkalkning eller ved Aandedraget, kun at den i sidste Tilfælde maa befries fra den utlaandede Kulsyre.

Alle de vigtige Sætninger, som MAYOW havde opstillet, at Forbrænding, Aandedrag, Metallernes Forkalkning og Syrernes Karakter beroede paa en særegen Luftart, som udgjorde en Bestanddel af Atmosfæren, vare nu beviste. Denne Luftart var opdaget, og det vil være unyttigt at strides om, hvem der først opdagede den: SCHEELE, BAYEN, PRIESTLEY og LAVOISIER¹⁾ have hver sin umistelige Del i denne Opdagelse. Men MAYOW har Æren af, for nogen anden ikke blot at have forudset dens Tilværelse, men at have oplattet dens indgribende Betydning i alle de nævnte Forhold, og at have betragtet den som et Grundstof.

¹⁾ Det er interessant, at uagtet LAVOISIER kaldte Ilt en „principe acidifiant“ eller „principe oxygine“, fordi den efter hans Mening udgjorde en væsentlig Bestanddel af alle Syrer, tilføjer han dog et reserverende: „si ce n'est peut-être celui du sel marin“. (Mém. de l'Acad. 1778; Oeuvres 2, 250).

NEW YORK ACADEMY

OF SCIENCES

REVISION

OF

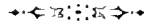
THE AMERICAN SPECIES OF DRYOPTERIS

OF THE GROUP OF *D. OPPOSITA*

BY

CARL CHRISTENSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 4



KOBENHAVN

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

Within the very large genus of ferns *Dryopteris*, there is scarcely any group of species so difficult to unravel as the numerous forms allied to *D. opposita* and *D. Sprengelii*. Although several American species of that group were already described at an earlier period, BAKER in "*Synopsis Filicum*" (1874) enumerated and described hardly more than 10 species, passing in silence a long series of forms that older authors had considered to be good species. The consequence of this treatment in this, the most important handbook of systematic pteridology, has been that a greater part of these older, often good species have been forgotten or described again under new names. "*Synopsis Filicum*", is therefore in this as in many other points, partly to be blamed for the hitherto so chaotic synonymy of the ferns. It will there be necessary to submit most of the genera of ferns to a new and detailed revision, if we wish to succeed in getting a view of the different forms of ferns and of their geographical distribution. The material accumulated in the museums during recent years has been so considerably increased and the descriptive pteridological literature has grown to such an extent, without parallel perhaps in the whole botanical literature, the number of species described as new in recent years running up to more than half of the complete number of species in "*Synopsis Filicum*" (for instance in one year 1906 over 300 species were described), that it will be quite beyond the capacity of one man to prepare a modern "*Synopsis*". It is a work which must necessarily be distributed over many hands, and in recent times much has already been done. Not only have single groups been revised, for instance by CHRIST (*Elaphoglossum*), LINDMAN (*Didymoglossum*), UNDERWOOD (*Danaea*, *Stenochlaena* and others), HIERONYMUS (a group of *Polypodium*) and by myself (*Leptochilus*), but the fern floras of some countries have also been critically dealt with by CHRIST, HIERONYMUS, ROSENSTOCK and others. My work here is intended to be a link in the work of gaining a clearer and more modern idea of the classification and distribution of the ferns.

When preparing my "*Index Filicum*" I never felt how complicated the synonymy may be more than during the elaboration of the genus *Dryopteris*, and it became evident to me that something had to be done as soon as possible to unravel the chaos of names, which I found myself to a great extent compelled to refer as synonyms to the few species accepted in the "*Synopsis Filicum*". Still

at that time I could not venture to undertake the work myself, though after Dr. ROSENSTOCK of Gotha had sent me his Brazilian "*opposita*" forms for examination I felt inclined to make a trial. As further, the Museums of Berlin, Stockholm and Copenhagen and also Dr. CHRIST have on my request most kindly placed their large collections at my disposal, I obtained a material, which has probably never before been collected together. It includes more than 1200 specimens, amongst which are, a few excepted, type specimens of all the hitherto described species of the group of *D. opposita*. I really only want the species described by BAKER and a few described by JENMAN and SODIRO, as authentic specimens of most of the new species of these latter authors are found in Herb. Berol. and Herb. Christ.

For the great kindness shown me by the curators of these museums and the two pteridologists Dr. H. CHRIST and Dr. E. ROSENSTOCK I wish to express here my most sincere thanks. I must also thank Dr. E. BAYER, Curator of the "Museum des Königreiches Böhmen" of Prague for his kindness in sending me two type specimens of species described by PRESL. Lastly it is a special pleasure to thank Prof. HERONYMUS, Berlin, and Prof. LINDMAN, Stockholm, for their help in different ways.

The limitation of the group of species I here take up for monographic treatment is somewhat difficult. Briefly, it includes those species of *Dryopteris* with free veins which have a "lamina bipinnatifida ad basin attenuata" and generally simple veins. This group passes gradually to the group, in which the typical species is *D. patens*. The species belonging to the latter, which also have a "lamina bipinnatifida venis liberis simplicibus", still differ partly by having non-reduced or only a little shortened lower pinnae, but generally a pronounced deltoid lamina, partly in their having the basal pair of veins of a segment running out into the sinus itself between the segments, whereas in the *opposita* forms they reach the edge more or less above the sinus. *D. diplazioides* is here the only exception, but even in this species the ends of the two basal veins do not meet each other, whereas in the group of *D. patens* they often run together. Most often the species of the group of *D. patens* have also a larger, persistent and generally very hairy indusium, while the species allied to *D. opposita* are either exindusiate or furnished with a very small, deciduous indusium, just as the sori generally are small consisting only of a few loosely attached sporangia.

The group of *D. opposita*, according to the above given limitation, thus includes species of the old genera *Lastrea*, *Phegopteris* and *Leptogramma*. In working up these species it has become perfectly clear to me that *Phegopteris* may not only not be considered as a genus, which American pteridologists always maintain, but even not as a subgenus. The species of *Phegopteris* must be placed amongst the other species of *Endryopteris*, as DIELS has already tried in "Die natürlichen Pflanzenfamilien", and which has been done by HERONYMUS, CHRIST and ROSEN-

stock in their more recent papers. We may with CURIST use the generic or subgeneric name of *Phegopteris* for a small group of species of characteristic habit, including our three European species and some others (*D. heaxagonoptera* (Michx.) C. Chr., *D. oyamensis* (Bak.) C. Chr.), although I do not think that it will be natural to do so. The long series of species, which I have referred to § *Phegopteris* in my "*Index Filicum*", can however in no way be distinguished from *Eudryopteris* (*Lastrea*). The presence or absence of an indusium may possibly be a good character of a species, but will always be difficult to use; as character of a genus or group it is not available. To be able to decide whether a species is exindusiate or not, a close examination of the sori of the living plants from their earliest stages will in many cases be necessary, by studying dried material only this is impossible. In some of the species originally described as species of *Phegopteris*, I have found an indusium in the type specimens, in others, generally referred to *Lastrea*, I have only rarely or never seen an indusium.

Nor has the character: round or elongated sori, any value as character of a group, not to speak of genus: the species of *Leptogramma* must naturally be intercalated therefore amongst the species of *Eudryopteris*. A striking example of how unnatural is the separation into two genera is shown by *D. ptarmica*, which can hardly be considered anything but a form of the well known *Gymnogramma asplenioides* Sw. with round sori, which besides are furnished with a small indusium. The Brazilian form of *D. diplazioides* is rather a true *Phegopteris* with round sori, but nobody will deny that its nearest relative is the typical form of *D. diplazioides* with gymnogrammoid sori. Considering that the few species of *Leptogramma* with a downwards narrowing leaf are not to be distinguished in all their architecture, pubescence, venation, etc. from the ordinary forms of *Eudryopteris*, it seems to me very unnatural on account of this, even most variable character, to refer them to a separate genus, as UNDERWOOD¹ like J. SMITH formerly, has done, after METTENIUS had already united these species with *Phegopteris*. It would be far more natural to place these species side by side with the other species of *Eudryopteris*, which they are nearest to in the general structure of the leaf.

Should I now try in a few words to define the whole group, I would ascribe the following characters to it:

Species *Dryopteridis* lamina bipinnatifida ad basin attenuata, pinnis sessilibus, venis liberis, simplicibus vel raro furcatis, basalibus supra sinum marginem attingentibus, soris rotundis vel raro elongatis, exindusiatis vel indusio parvo instructo.

This group, the American species of which are here reviewed, is one of the most prolific in forms within the whole genus. It rivals in this respect the known genera of phanerogams *Hieracium*, *Taraxacum*, *Rubus*, *Euphrasia* and others, and is, like these genera, evidently at present in the most active development, which is shown not only by the great number of well defined, limited groups of forms,

¹ UNDERWOOD: Bull. Torrey Club 29, 1902, pag. 626.

which I here call "species", but also in the great power of variation of the latter in almost all possible directions. This variation within the same species has resulted in a great many forms, which may perhaps be ascribed to numerous mutations quickly following after each other and which in the most different manner pass into one another; I therefore find it of only small importance to give the single forms special names. This might be justified, if one was enabled to study the species and their forms in the field. By studying dried specimens alone one stands on unsafe ground, especially as most collectors give too little information as to the quality of the soil, the humidity, shade, etc., which might possibly explain to us in which direction the evolution proceeds, and to what degree the outer factors are of any significance to the variation. I have, therefore, as a rule desisted from establishing forms and varieties under a species, but have confined myself to indicating in what respects the species mostly vary.

In the following pages I have tried to deline 82 species altogether, specimens of which I have seen; still I have no doubt that several more are to be found in tropical America. Of these 82 species, two (*D. plarnica* and *D. aspidioides*) only doubtfully belong to the group, but are included here because they to a certain extent fall within the above given limitation, differing from all the other species however by having stalked pinnae. The well known *D. deltoidea* (Sw.) O. Ktze. is not included, as it may upon the whole be placed very near to the group of *D. patens*, although its lower pinnae are much reduced yet in a manner unknown within the group of *D. opposita*. More closely allied to this group are such species as *D. Leprieurii* (Hk.) O. Ktze and *D. decussata* (L.) Urban, but because of their having the lower pinnae not at all reduced I have excluded them. With some others these species might be united into a little group connecting the group of *D. opposita* with that of *D. patens*.

In North America our group is represented by three species: *D. noveboracensis* (L.) A. Gray, *D. oregana* C. Chr. (*Aspidium nevadense* Eat.) and the also European *D. oreopteris* (Ehrh.) Maxon. These three as well as the somewhat more distant relatives *D. simulata* Dav. and *D. thelypteris* (L.) A. Gray, which stand rather outside the limits of the group, I have not included, as they are supposed to be so well known that they can hardly be confounded with other species.

In the Old World the group is represented by a long series of species, which to a great extent need revision. That any of them should be identical with the American species is not very probable. Still it is likely that in West Africa forms are to be found, which can only with great difficulty be distinguished from Brazilian ones. I have not had material, however, to undertake such a comparison, but I think that no described African species can be united with any known American one.

A grouping of such closely related species as are being dealt with here, is very difficult. If we have arrived at the conclusion that the characters ascribed to

Phegopteris and *Leptogramma* have indeed no value as characters of groups of really related species within *Endryopteris*, still it becomes necessary to look for others, according to which it may be possible to group related forms in a natural manner. As we have not any safe base for a natural classification in the generative organs, we must seek in the vegetative organs especially the different architecture and structure of the leaf for available characters. It is, however, by no means easy to find such, as there is hardly a character which constantly reappears in even closely related species. By studying a long series of forms, however, it becomes possible to arrange the species in natural groups, the peculiarities of which are not in a single character but in a sum of common features, which is very difficult to express in words alone. That, for instance, *D. opposita* and *D. Sprengelii* each by itself represents a natural group is perfectly clear to me without its being possible to explain in a few words the characteristic difference between them. As, however, from practical reasons it would be desirable to give these groups distinctive marks, I shall here briefly mention two characters which are the basis for the main divisions in the following key; still one must always bear in mind that these two characters like all others are rather vague, though in most cases they will contribute to facilitating the right determination. The two characters are: (1) the number of veins in the segment, and (2) the reduction of the leaf towards its base.

Although the number of veins in a segment is of course partly dependent on its length, yet it is subject to other laws and must be a character inherited by the species, which is not subject to any great variation. It is particularly the distance between the veins themselves which is of importance, and one might possibly by minute measurements of these distances, determine how much they vary within the same species and thus point out an absolute specific character in contrast to other species; but such measurements, where we would have to count with fractions of millimeters, will in reality be difficult to carry out. It may be sufficient to state the length of the segment and the number of its veins, in which manner one can much more easily tell the density of the veins. As *D. tenerrima*, the segments of which are of about the same length as found in *D. Sprengelii*, has only 10 veins to a side, while *D. Sprengelii* has 16–18, and as the forms closely related to these species all show the same difference, it is natural to suppose, that the two species mentioned belong to two different groups, the separation of which is of older date than the separation of the single species of each group. This seems justify us in seeing a character in the number of veins, which may be used when dividing the species into larger natural groups. The distinguishing number 10 as used in the key, is, of course, somewhat arbitrary, and not all species of the two groups have more (or fewer) veins than 10¹.

¹ After having written the above I have seen that Copeland ("The comparative ecology of San Ramon Polypodiaceae", Philippine Journ. of Science Section C. Botany, 2. Jan. 1907, pag 47) has recently measured the distances between the veins of a number of Philippine ferns, and he has arrived at the

The reduction of the leaf downwards varies within the whole group from being nearly 0, as in *D. firma*, to the long and very gradually narrowed leaf of *D. opposita*. Some variation, especially in the number of reduced pinnae, may be found also in the single species; on the other hand the kind of reduction is rather constant and, therefore, a good character of species. If this character, however, were to be extended to mark a group of species, it would be less valid, and it would be difficult by means of it to find out the relationship of species, even though several show a striking likeness as to the shape of lamina, which are otherwise closely allied. In practice, however, one may very well defend using the shape of the leaf as the first consideration, so much the more as some different types can be pointed out to which the great majority of species can be referred.

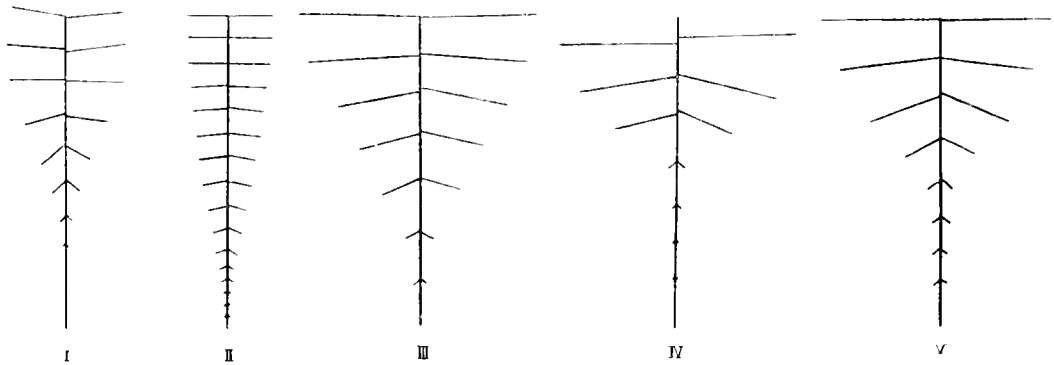


Fig. 1.

- I. Is the type of *D. oligocarpa* and related species. Here the leaf narrows gradually but rather shortly: there are rarely more than 4-5 pair of reduced pinnae, of which the lowermost are auriculiform, though rarely very small. Stem proportionally long. The diagnostic phrase for this type is: lamina brevis et gradatim attenuata.
- II. Is the type of *D. opposita* and its relatives. Here the leaf narrows almost from the middle very gradually through a great number of reduced pinnae nearly to the base of the stem: the lowermost pinnae auriculiform, often very small. Lamina longe et gradatim attenuata.
- III. *D. pachyrachis* and others. Almost as type I, with only few - 3-4 - pair of shortened pinnae, which, however, are very remote and the lowermost not far from the base of the stem, auriculiform. The leaf generally much broader than in the species of types I and II.
- IV. *D. Sprengelii*, *D. rudis* etc. The leaf below 1-2 pair of reflexed, somewhat shortened pinnae suddenly narrows with 3-6, rarely more, pairs of auriculiform (the upper) or glanduliform pinnae; the lower abortive pinnae are reduced to small wart- or tubercle-shaped protuberances without parenchyma on the stem. Lamina abrupte attenuata, pinnis intimis glanduliformibus.
- V. Here a few species, as *D. Moritziana*, *D. Mosenii*, *D. atrovirens*; as in type IV the leaf narrows suddenly, but the lower reduced pinnae are auriculiform, often hastate or bipartite. -- Lamina abrupte attenuata, pinnis intimis auriculiformibus.

result that species of arid habitat have generally denser veins than those of humid habitat. As I can hardly judge of the particular outer conditions under which the species examined by me grow, I cannot refuse to accept it, but I do not think it probable that there is a great difference in the growing-places of such species as *D. pachyrachis* and *D. supina* on one side and *D. Sprengelii* and *D. rudis* on the other.

I give in the accompanying schematic figures an illustration of the most common ways, in which the leaves are found to be narrowed. As even a very detailed diagnosis cannot confer a clear idea of the shape of the lamina, I have in the descriptions of the species referred to the schematic figure, with which the species dealt with best agrees.

A third character, which might be considered to be of some value for a classification of the species into groups, is the rhizome, if erect or creeping. By the term "creeping rhizome" two things, however, may be understood, which must be distinctly distinguished from each other, viz: (1) the long, horizontally creeping, often cord-like rhizome, which bears leaves at greater or shorter intervals, and (2) the short-creeping rhizome, which only bears leaves near its apex, where they are either fasciculated or only have very short intervals between. This latter form of the rhizome is a simple modification of the erect rhizome with fasciculated leaves, often, possibly, caused by the peculiar conditions of the growing-place, as it seems that some species with normally erect rhizome may vary in that direction. On the other hand the long, horizontally creeping rhizome is a peculiarity in some species, which can, therefore, only with difficulty be united with other species into groups of real relatives, even though they very much resemble species with an erect rhizome in the shape of the lamina. Many of these species with wide-creeping rhizomes show the peculiarity that they have most often a greater or less number of furcate veins, while species with erect or ascendent rhizomes nearly always have simple veins only. Whether this correlation can be explained by the fact that the creeping species generally grow in swampy or boggy ground (compare our *D. thelypteris*) may be doubted. It is a well-known fact that plants growing in swampy ground very often have proportionally large assimilating leaf-surfaces, and in connection herewith a more differentiated development of the veins, which will be reached here most easily by a simple furcation of the veins.

These creeping species of ferns belong to the group of *D. opposita*, which like the species related to *D. patens* is characterized by the veins being normally simple, quite different from the species of the group of *D. filix mas* with furcate veins in leaves of the equal size and habit; this different development of the veins in these groups is evidently an inherited peculiarity, of which an explanation is quite out of the question. We have before us here, however, a variation within the group of *D. opposita*, which seems to indicate a connection between the ecology of the species and the development of their veins. A thorough examination of these relations is much to be desired; it might give us an explanation of this correlation between creeping rhizome and furcate veins. Here I shall confine myself to state that it is the rule; it has the advantage that one to a certain extent can conclude from the venation to the shape of rhizome, especially when working with species from Southern Brazil.

Having thus mentioned those natural characters which can be used in grouping the species, I shall add some words on the characters which can most

easily be used for a rapid determination of the species. As mentioned above there is found an abundance of forms, which can be united naturally into smaller limited "groups of forms", which term I prefer to use here for what I have named and treated as "species" in the following pages. Many of these probably include several real species, which are now in process of developing into separate species, but owing to the lack of sufficient material cannot with certainty be recognized as such. Many of these groups of forms are well defined and easily recognizable, while others are only faintly characterized and pass gradually into others. Still I think I am right in separating groups of forms under a special name, when at least a couple of characters, constantly occurring together and by which the forms differ from related ones, can be pointed out, as I have done for instance in separating *D. pilosula* and *D. argentina* from *D. oligocarpa*.

The characters, which are of particular importance for the distinguishing of the species, are: (1) rhizome, (2) shape of lamina, (3) size, (4) number of veins, (5) pubescence, (6) texture, (7) position and shape of the sori, and (8) the sporangia. Of these I have above more explicitly mentioned the two first and the fourth, and it is evident that their importance for the recognition of species is essential.

The size of the leaf is, of course, very variable within the same species, especially as to its length, while the width or, in other words, the length of the middle pinnae is somewhat more constant. Still the breadth of the pinnae is of greater importance, as it rarely varies beyond $\frac{1}{2}$ centim.; in connection with this the number of veins is very nearly constant in segments of normal size. The length of the basal pair of segments, compared to the other, is also of considerable importance. In a great number of species the basal segments are of equal size, in *D. opposita* and its nearest allies they are either both or only one distinctly longer, and in some species (*D. rudis* and its relatives) they are, especially in the larger pinnae, smaller, often even very small. It is remarkable that the length of the basal segments is in correlation to the reduction downwards of the leaf; the leaves of the types I and III (see schematic figures above) have nearly always equal-sized basal segments, leaves of type II nearly always enlarged, of type IV very often reduced basal segments — still exceptions from this general rule may be found.

As to the pubescence of the species, or in a wider sense, its covering of trichomes: hairs, scales and glands, there may be found within the species a great variation in the density of such coating, its kind seems, however, to be a very constant character. Most variable is the coating with glands on the under-surface of the leaf, many species occurring as densely or sparsely or even not glandulose forms. In some species, as *D. pachyrachis* and *D. Sprengelii*, the characteristic large, sessile glands are however an excellent diagnostic mark. The most constant is the presence or the lack of scales on stem and rachis. In the group taken as a whole scales occur only sparsely, still most species bear at the apex of the rhizome and at the base of the stem some few, often finely pubescent, deciduous scales. A thick cluster of scales at the base of the stem, as is seen in

several species of the group of *D. filix mas*, is found only in *D. tablaziensis*. Only in quite few species does the coating of scales extend along the whole length of the stem, in fewer the rachis is also scaly, and finally there is a few species having scales on the underside of the leaf (*D. velata*, *D. Funckii*, *D. Rosenstockii*).

The density of the hairiness of the leaf is very variable, as naturally expected, but on the other hand its kind is a good specific character, which is used to a considerable degree in the key below. Quite glabrous species scarcely exist, as there are nearly always hairs on the midrib of the pinnae above, but there are some species, which apart from these are, practically speaking, glabrous throughout. The kinds of hairs which occur, may generally be referred to three types: (1) very short hairs, often only visible under a strong magnifying glass and with hook-shaped points (*pili hamati*), (2) long, mostly whitish or yellowish, soft hairs, and (3) stiff bristles (*setae*). As a fourth kind may here be mentioned the stellate hairs, which are found in the two species *D. Cañadasii* and *D. Stübelii*.

In numerous species a marked difference in the pubescence of the under- and the upperside is found especially on the costae, which are generally setose above with stiff, forward pointing, subappressed hairs, beneath (but not in all species) with soft, whitish, patent hairs. Some species are furnished on the upperside along the veins with solitary, stiff *setae* (*D. columbiana*, *D. corazonensis*, and others), others have only *pili hamati* (e. g. *D. concinna*), others again all three kinds and then they have *pili hamati* on the parenchyma between the veins, while these and the midribs are furnished with long hairs. The most differentiated pubescence is found in *D. corazonensis*. In order to convince oneself of the kind of the pubescence of a species one must in most cases make use of the microscope.

The texture of the leaf varies considerably and is partly dependent on outer factors and the age of the leaf and is therefore not of great value as a mark of the species excepting the extreme forms: the very thin, almost transparent leaf and the rigid, coriaceous or chartaceous leaf.

The position on the vein of the sori is very constant within the species, therefore of great importance. More variable is their shape, of which I have spoken above; not rarely the sori — especially the basal ones — show as they grow old a tendency to elongation. Their equipment with an indusium should be a constant character, which, however, as already mentioned, is rather difficult to use within this group, most species of which have only a very small, early falling indusium. This is rarely quite glabrous, often glandulose and in many species more or less setose. In some species, as *D. Sprengelii*, *D. pachyrachis*, the indusium is not quite reniform as is otherwise the case in *Eudryopteris*, but oval, a peculiarity which induced FÉE to mark off the species showing this as a separate group *Oochlamys*.

Most species have glabrous, short-stalked sporangia. Only in three (*D. concinna*, *D. Stierii*, *D. firma*) are the sporangia furnished with some few *setae*, which I have, however, recognized in all the numerous specimens examined, whereas in no other species have I ever found a setose sporangia.

In some species, especially belonging to the group of *D. Sprengelii*, a spongy protuberance is to be found at the bases of the pinnae on the underside, which METTENIUS has called an aërophore. In dried specimens the aërophore may be squamiform, tuberculiform, circular or acute. It is generally found only with the larger pinnae and is often very small. Its importance as specific character seems to me not always equally great; thus *D. opposita* is found both with and without aërophore. In other species, e. g. *D. limbata*, its presence and shape is a characteristic peculiarity.

I have found it necessary here to give a review of my experience of the value and stability of the single characters. As the question here is to divide old collective species into smaller species, a minute examination of all the organs of the plants would be needed, if one were to succeed in gaining an idea of the marks which are of essential value for characterizing the single species. The characters mentioned above have certainly all been used by modern pteridologists as CHRIST, HIERONYMUS and ROSENSTOCK, but a test of their value has not been attempted. On the other hand descriptions given by other authors (BAKER, FÉE) are, as a rule, made so briefly and do not at all mention many essential characters, so that in many cases it will be impossible from them alone to form an idea of the peculiarities of the species described. Even in the descriptions of authors as JENMAN and SODIRO, who have given detailed diagnoses of several, partly new species belonging to the group of *D. opposita*, one will very often look in vain for information on essential marks, thus if the leaf bears hairs both on the veins and on the parenchyma.

In the following pages I have tried in my descriptions to take into consideration all the characters, arranged in a form, having mainly made use of the excellent diagnoses given by Dr. ROSENSTOCK as a pattern. Besides the descriptions of the new species I have only given more detailed descriptions of such species, the original diagnosis of which does not give a clear idea of the species; under the remaining species I have confined myself to adding some notes as supplements to the original descriptions, especially such as may throw light upon the differences between the species and its relatives. It is, however, a very difficult, or rather impossible thing to characterize such closely allied species in words alone. I have, therefore, found it very necessary to accompany the descriptions by illustrations, which correctly show the habit and other characteristic peculiarities of the species. An illustration of those species which have already been well figured, was of course unnecessary. The parts figured here are a normal pinna with a part of the rachis, most often of an type specimen, natural size, drawn from a kind of nature-print, and two or more segments seen from the underside and twice magnified. In this manner it has been possible to give in a limited space an illustration of most of the characters of the species.

I have now only to add some words on the geographical distribution of the species. Most of the species belonging to the group here dealt with are

in the handbooks said to have wide ranges, e. g. "tropical America", "from the West-Indies to Chile", "from Mexico to Brazil", etc. I find, however, that the area of most species is much more restricted, and perhaps all grow within limited regions only, beyond which the species does not go. The wide distribution of the species of the handbooks, is, of course, connected with the fact of the accepted species being collective species, each of which in my opinion consists of two or several good species, their right of being species depending not only on their specific characters but gaining besides considerably in force by the demonstration that these specific characters are in close relation to the geographical range.

The experiences I have gained by studying these species are in considerable contrast to the view, that the ferns in their geographical distribution differ from the flowering plants, the single fern-species being supposed not to be so closely confined to limited floras. This view, which may be traced to HOOKER-BAKER's manner of putting together related species in great collective species without attributing even the most different geographical area any importance, pteridologists, such as CHRIST and UNDERWOOD, have latterly proved to be absolutely inconsistent. Especially CHRIST has recently¹ strongly maintained that the ferns as a whole have the same geographical distribution as the phanerogams, and my researches of the limited group here dealt with have quite proved to me, that this view is the right one.

The two regions in tropical America, West-Indies-Andes and South Brazil, in the vegetation of which the ferns form an important feature, have a long series of species peculiar to each, perhaps without one species common to both. If I in the following pages have referred specimens from the West-Indies and Andes as well from Brazil to some species (*D. cheilanthoides*, *D. diplazioides*, *D. oligocarpa*, *D. opposita*, *D. pachyrachis*), this has been done with reservation, as will be learned from the remarks under these species. In these cases, namely, the Brazilian plants do not exactly agree with the andine ones, and even in some cases it might possibly be right to separate them out as belonging to distinct species. The connection between the floras of South Brazil and Andes-Antilles has apparently been interrupted a long time ago, but it is not longer than that the original ancestors have just reached to their separation into, so to speak, geographical subspecies, a separation, which in the aforesaid rare cases has proceeded so slightly that a specific separation is scarcely possible. In other respects the evolution in the two regions has taken a different direction. In the West-Indies and in the Andes from Mexico to Bolivia, the affinity of the floras is very intimate, as a great number of species are common to both regions, which is probably owing mainly to their proportionally late geological separation; in these regions the group, which I call the group of *D. Sprengelii*, has been subjected to an intensive development. The number of species belonging to this group is certainly considerably larger than the 18 species enumerated below. In South Brazil this group is only very sparsely represented, only *D. cheilanthoides* may properly be referred

¹) Denkschr. math.-nat. Klasse d. Kais. Akademie Wien 79; 1906.

here. The other species, *D. achatensis* and *D. siambonensis* — and perhaps *D. Glaziouii* — might form a peculiar little group, characterized by creeping rhizome and without close affinity to the andine species of the group of *D. Sprengelii*. On the other hand South Brazil and neighbouring countries are remarkably rich in species with a wide-creeping rhizome.

This difference between the fern flora of the Andes and South Brazil, so pronounced in a group of such closely related species, may also be observed within other groups of *Dryopteris* and other genera of ferns, and it will no doubt become more evident, when the andine flora has been more thoroughly explored. It will probably be proved that only a very small number of those species, now recorded from the whole tropical America, are common to the two regions.

All species are of terrestrial habitats, as far as known to me none are epiphytic; unfortunately the labels in rare cases inform us about that point. The most fitted growing-places appear to be the banks of rivers and lakes in well-shaded places; several of them are stated to grow in boggy ground. The great majority of species are of a marked mesophilous habit, and none of them grow at a very high level. In the Andes they occur most frequently at a height of 500–2000 m. Species of a more high-andine habit are *D. Funckii* and *D. caucaensis*, which grow in forests 3000–3500 m. above the sea-level. Otherwise I cannot give exact data regarding the vertical distribution of the single species.

I here enumerate the titles of some of the more important works, which — besides the handbooks — deal with several American species of the group of *D. opposita*, referring as to other books to the list of literature in my "*Index Filicum*".

- H. CHRIST: Primitie Florae Costaricensis. Filices IV–V. Bull. L'Herb. Boiss. II. 6: 1906, pp. 57–58, 159–161; 7: 1907, pp. 262–263.
- Pteridophyta in Ergebnisse der botanischen Expedition der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften nach Südbrasilien 1901. I. Band, herausgeg. von R. v. WETTSTEIN. Denkschriften der math.-naturw. Klasse der kais. Akad. d. Wiss. Bd. LXXIX. Wien 1906.
- FÉE: Histoire des Fougères et des Lycopodiées des Antilles. Onzième et dernier mémoire sur la famille des fougères. Paris 1866.
- Cryptogames vasculaires du Brésil. I–II. Paris 1869–1873.
- FOURNIER: Mexicanas plantas nuper a collectoribus expeditionis scientificae allatas . . . enumerandas curavit E. Fournier. Pars prima: Cryptogamia. Paris 1872.
- G. HIERONYMUS: Beiträge zur Kenntniss der Pteridophytenflora der Argentina und einiger Teile von Uruguay, Paraguay und Bolivien. Engler's Bot. Jahrbücher 22, 1896.
- Plantae Lehmannianae in Guatemala, Columbia et Ecuador regionibus finitimis collectae . . . Pteridophyta. Engler's Bot. Jahrbücher 34, 1904.
- Plantae Stübelianae. Pteridophyta, zweiter Teil. — Hedwigia 16, 1907, pp. 328–344.
- JENMAN: Synoptical list, with descriptions of the ferns and fern-allies. — Bulletin of the Bot. Department Jamaica. New series 3–4, 1896–1897.
- KLOTZSCH: Beiträge zu einer Flora der Aequinoctial Gegenden der neuen Welt. — Linnaea 20, 1847 p. 337.
- METTENIUS: Filices horti botanici Lipsiensis. Leipzig 1856.
- Ueber einige Farngattungen IV. Phegopteris und Aspidium. 1858.

- E. ROSENSTOCK: Beiträge zur Pteridophytenflora Südbrasilien. I—II. — *Hedwigia* **43**, 1901; **46**, 1906. pp. 120—128.
- A. SODIRO: Cryptogamae vasculares quitenses, adjectis speciebus in aliis provinciis dittonis Ecuadorensis haecenus detectis. Quito 1893

To the following species, of which I have seen no authentic specimen, I have not been able from the descriptions alone to refer specimens examined by me. It is probable that some of these may prove identical with species described in the following pages, but I am almost sure that no species described by me as new will turn out to be one of these unknown species:

- Aspidium Fischeri* Mett. *Aspid.* 80, 1858; *Dryopteris* C. Chr. Ind. 266. — Brazil. — Judging from the description it is a very near ally of *D. ptarmica*, possibly only a form of this species.
- Aspidium pachychlamyx* Fée, 11 mém. 77 tab. 21 fig. 2, 1866. — Guadeloupe, L'Hermitier 1861. — Seems to be a form of *D. opposita*.
- Nephrodium Sprucei* Bak. *Syn. Fil.* 269, 1867; *Dryopteris* C. Chr. Ind. 294. — Ecuador, Spruce.
- Nephrodium longicaule* Bak. *Journ. Bot.* **1881**: 205; *lc. plant.* tab. 1658; *Dryopteris* C. Chr. Ind. 275. — Columbia, Province of Antioquia, Kalbreyer n. 1454.
- Nephrodium brachypodum* Bak. *Trans. Linn. Soc. II. Bot.* **2**: 290, 1887; *Dryopteris* C. Chr. Ind. 255. — British Guiana, Mt. Roraima, in Thurn n. 225.
- Polypodium demeraranum* Bak. *l. c.* 290; *Dryopteris* C. Chr. Ind. 261. — British Guiana, Mt. Roraima, in Thurn n. 356.
- Polypodium roraimense* Bak. *l. c.* 291; *Dryopteris* C. Chr. Ind. 289. — British Guiana, Mt. Roraima, in Thurn n. 168.
- Polypodium Crossii* Bak. *Ann. of Bot.* **5**: 455, 1891; *Dryopteris* C. Chr. Ind. 259. — Andes loxensis, Cross.

The following species described by SODIRO in *Crypt. vase. quit.* 1893:

- Nephrodium brachypus* Sod. p. 228, *N. rigescens* Sod. p. 239, *N. conforme* Sod. p. 240, *N. elegantulum* Sod. p. 243, *N. semilunatum* Sod. p. 245, all from Ecuador.
- The following described by JENMAN in *Bull. Dept. Jamaica* **3** and **4**, 1896—1897:

- Nephrodium basiattenuatum* Jenm. (**3**: 20), *N. caribaeum* Jenm. (**3**: 21), *N. crenulatum* Jenm. (**3**: 68), *Polypodium Thomsoni* Jenm. (**4**: 130), all from Jamaica. *Polypodium pubescens* Jenm. (**4**: 128) is hardly identical with *P. pubescens* Raddi and probably a species unknown to me.

As it is of some importance to know where the examined specimens are to be found, I have, in order to state this, used the following abbreviations:

HB. = Herbarium Musei botanici Berolinensis.

HC. = Herbarium H. Christ, Basel.

HH. = Herbarium Musei botanici Hauniensis.

HR. = Herbarium E. Rosenstock, Gotha.

HS. = Herbarium Holmiense (Herbarium Regnellianum and Riksmuseets Herbarium, Stockholm).

Clavis specierum.

1. Venae in segmento 3–10 jugae, raro plures. Lamina versus basin gradatim, raro abrupte attenuata.
2. Pinnae raro ultra 1¹/₂ cm. latae, 10 cm. longae.

Sectio: **oligocarpicae-oppositae.**

3. Rhizoma erectum, raro breviter repens stipitibus fasciculatis. Venae indivisae, raro nonnullae furcatae.
4. Lamina versus basin breviter attenuata: pinnae reductae 1–4 jugae (Typus 1). Segmenta basalia aequalia vel breviora, raro paulo longiora.

Subsectio: **oligocarpicae.**

5. Pinnae omnes sessiles. Sori rotundi.

6. Rachis esquamosa.

7. Rhizoma erectum¹⁾.

8. Lamina herbacea vel membranacea.

9. Lamina \pm pilosa.

10. Sporangia setosa.

11. Rachis ac costae dense et brevissime puberulae, pilis longis destitutae 1. *D. concinna*.

11. Rachis pilis longis paucis instructa, lamina subglabra 2. *D. Stierii*.

10. Sporangia glabra.

11. Rachis pilis longis patentibus instructa.

12. Pili decidui, solitarii maxime ad rachem et costas.

13. Lamina tenuiter herbacea, pellucida. Venae interdum furcatae

3. *D. Lorentzii*.

13. Lamina \pm firma 4. *D. argentina*.

(vide n. 15. *D. Lindigii*.)

12. Pili numerosi, persistentes.

13. Indusium 0, vel cito evanescens, raro repertum.

¹⁾ Species, the rhizome of which I have not seen, are placed in this group.

14. Rachis pilis longis patentibus
± dense instructa . . . 5. *D. oligocarpa*.
(vide et n. 3. *D. Lorentzii*.)
14. Rachis breviter ochraceo-tomen-
losa
(vide n. 47. *D. utaiagensis*.)
13. Indusium distinctum, setosum. Ra-
chis dense pilosa.
14. Stipites ad basin squamis spar-
sis vestiti vel esquamosi
6. *D. pilosula*.
14. Stipites ad basin squamis longis
brunneis densissime vestiti
7. *D. tablaziensis*.
11. Rachis brevissime puberula, pilis longis
destituta.
12. Lamina versus basin gradatim et bre-
viter attenuata.
13. Lamina subtus dense glandulosa,
faciebus subglabra 8. *D. Nockiana*.
13. Lamina eglandulosa.
14. Lamina ubique breviter pube-
scens.
15. Lamina supra ad venas setis
longis solitariis instructa
. 9. *D. columbiana*.
15. Pili venarum parenchyma-
tisque uniformes 10. *D. muzensis*.
14. Lamina inter venas glabra
11. *D. boqueronensis*.
12. Lamina versus basin abrupte attenuata.
13. Folia aequalia. Species andina
12. *D. lepidula*.
13. Folia subdimorpha. Species austro-
brasiliensis 13. *D. Lindmani*.
9. Lamina glaberrima vel solum supra ad costas
sparse setosa.
10. Sori margini approximati; 3-8 jugae pinnarum
inferiorum valde et abrupte reductae 14. *D. lustrata*.
10. Sori mediales. Pinnae inferiores gradatim reduc-
tae, infimae auriculiformes, trilobae 15. *D. Lindigii*.
8. Lamina coriacea vel chartacea.

9. Pinnae oppositae, inferiores reductae.
10. Lamina versus basin gradatim attenuata, pinnis infimis auriculiformibus; lacinae basales auctae 16. *D. Galauderi*.
10. Lamina abrupte reducta, pinnis inferioribus glanduliformibus. Lacinae basales aequales vel paulo abbreviatae 17. *D. laevigata*.
9. Pinnae alternae, auriculiformes vel glanduliformes nullae. 18. *D. Pavoniana*.
7. Rhizoma breviter repens, apice adscendens, stipitibus fasciculatis. Species brasilienses.
8. Lamina inter venas glabra. Indusium subpersistens, glabrum 19. *D. rioverdensis*.
8. Lamina ubique pubescens. Indusium minimum, mox deciduum, setosum 20. *D. Regnelliana*.
6. Rachis \pm squamosa.
7. Squamae sparsae, acuminatae, brunneae 21. *D. caucaensis*.
7. Squamae numerosae, luteo-brunneae, glandulosae 22. *D. velata*.
5. Pinnae majores breviter petiolulatae.
6. Pinnae basi truncatae, saepe auriculatae. Sori elongati. Species andina 23. *D. aspidioides*.
6. Pinnae basi cuneatae. Sori elongati vel rotundi. Species brasiliensis 24. *D. ptarmica*.
4. Lamina versus basin longe et gradatim attenuata; pinnae reductae multijugae, stipites brevissimi (Typus II). Lacinae basales longiores et saepe latiores.

Subsectio: **oppositae**.

5. Rachis costaeque subtus esquamosae.
6. Venae supra non prominulae, indivisae.
7. Lamina, maxime ad rachin, \pm pubescens. Pinnae aequilaterales.
8. Lamina \pm firma, non tenuiter herbacea.
9. Lacinae breves, obtusae, venae 3–7.
10. Pinnae acuminatae, supra inter venas glaberrimae.
11. Sori margini approximati. Lamina firma, ad rachin costasque \pm pilosa, subtus dense glandulosa 25. *D. opposita*.
11. Sori mediales. Lamina herbacea, ad rachin costasque supra sparse pilosa, subtus sparse glandulosa 26. *D. riopardensis*.

10. Pinnae obtusae vel subacutae, supra inter venas brevissime puberula 27. *D. coarctata*.
9. Lacinae lineares, falcatae vel valde obliquae. Venae 7—9.
10. Lamina subtus dense glandulosa, versus basin sensim attenuata 28. *D. panamensis*.
10. Lamina subtus eglandulosa (v. n. 72. *D. scalaris*) versus basin abrupte attenuata 29. *D. sibiensis*.
8. Lamina tenuiter herbacea. Species minores, antillanae.
9. Lacinae integrae vel leviter dentatae, marginibus planis 30. *D. delicatula*.
9. Lacinae inciso-crenatae, crenis revolutis 31. *D. physematioides*.
7. Lamina glabra vel subglabra, herbacea.
8. Pinnae (formae typicalis) inaequilaterales, majores fere ad costam incisae 32. *D. sancta*.
8. Pinnae aequilaterales (v. n. 26. *D. riopardensis*)
6. Venae supra prominentes, interdum furcatae.
7. Lamina membranacea, ad venas glabra; pinnae distincte inaequilaterales 33. *D. consanguinea*.
7. Lamina coriacea, ad venas hirta, pinnae plerumque aequilaterales 34. *D. sculpturoides*.
5. Rachis costaeque subtus squamosae 35. *D. Funckii*.
3. Rhizoma horizontaliter repens, stipitibus remotis. Venae saepe furcatae.
4. Lamina coriacea. Pinnae reductae nullae vel 1-jugae. Sporangia setosa 36. *D. firma*.
4. Lamina membranacea vel subherbacea. Pinnae reductae 3—8 jugae. Sporangia glabra.
5. Rachis ac costae subtus esquamosae. Species austrobrasilenses.
6. Lamina inter venas glabra.
7. Lamina glaberrima. Pinnae ad 8 cm. longae, ad basin vix attenuatae 37. *D. Sanctae Calharinae*.
7. Lamina ciliata. Pinnae ad 18 cm. longae, ad basin sensim attenuatae 38. *D. Jürgensii*.
6. Lamina subtus inter venas pubescens.
7. Lamina versus basin abrupte attenuata 39. *D. Mosenii*.
7. Lamina versus basin gradatim attenuata.
8. Venae saepe furcatae. Pinnae deltoideo-elongatae.

9. Pinnae marginibus planis non revolutis, aequi-
laterales 40. *D. pseudomontana*.
9. Pinnae marginibus \pm revolutis, saepe inaequi-
laterales 41. *D. rivularioides*.
8. Venae indivisae. Pinnae lineari-lanceolatae
42. *D. scariosa*.
5. Rachis ac costae subtus sparse squamosae. Species andina
43. *D. Rosenstockii*.
2. Pinnae 2—5 cm. latae, 10—15 cm. longae, inferiores reductae 3—5
jugae, raro plures. Sori in sp. 58—61 oblongi.
- Sectio: pachyrachis.
3. Sori omnes rotundi.
4. Laciniae raro ultra 4 mm. latae. Stipes supra basin ac rachis
sine squamis. Lamina \pm gradatim attenuata.
5. Lamina inter venas glabra vel sparse pilosa.
6. Lamina papyracea vel membranacea, non tenuiter herbacea.
7. Pinnae solum pinnatifidae; laciniae plerumque integrae.
8. Rachis glabra vel demum glabrata. Venae 7—9.
9. Lamina subtus glandulis rubinis distinctis instructa.
Sori mediales 44. *D. pachyrachis*.
9. Lamina subtus eglandulosa. Sori margini approxi-
mati 45. *D. Hieronymusii*.
8. Rachis dense pilosa. Venae 10—15. Lamina eglan-
dulosa.
9. Lamina papyracea vel subcoriacea. Sori mediales.
10. Laciniae 4—5 mm. latae, patentes 46. *D. supina*.
10. Laciniae 2 mm. latae, falcato-ligulatae
47. *D. utaïagensis*.
9. Lamina membranacea. Sori margini approximati
(v. n. 70. *D. Christensenii* et n. 69. *D. lasiopteris*.)
7. Pinnae versus basin pinnatae, laciniae crenatae
48. *D. atropurpurea*.
6. Lamina tenuiter herbacea.
7. Sori mediales. Rachis glabra.
8. Indusium dense setosum 49. *D. palustris*.
8. Indusium glabrum, glandulosum 50. *D. tenuerrima*.
7. Sori margini approximati. Rachis pubescens.
8. Lamina subtus eglandulosa. Laciniae basales ceteris
subaequales 51. *D. recumbens*.
8. Lamina subtus glandulosa. Laciniae basales lon-
giores 52. *D. amphioxypteris*.
5. Lamina inter venas utrinque dense et brevissime puberula.

6. Indusium 0. Lacinae basales reductae 53. *D. rustica*.
6. Indusium setosum. Lacinae basales ceteris aequales
54. *D. atrorubens*.
4. Lacinae 5–7 mm. latae. Stipes ubique squamosus. Lamina
abrupte attenuata.
5. Rachis esquamosa. Sori mediales 55. *D. Germaniana*.
5. Rachis squamosa.
6. Sori inframediales: lamina glabra. Pinnae inferiores auri-
culiformes. Rachis sparse squamosa 56. *D. Moritziana*.
6. Sori supramediales: lamina ubique breviter pubescens supra
ad venas setis longis intermixtis. Pinnae inferiores 1–2 cm.
longae et latae, lobatae. Rachis densius squamosa
57. *D. corazonensis*.
3. Sori basales semper \pm oblongi, ceteri interdum rotundi, saepe
lineares (*Leptogramma* auctt.).
4. Lamina gradatim attenuata.
5. Venae basales in sinum excurrentes. Lamina breviter atte-
nuata. Venae 6–7. 58. *D. diplazioides*.
5. Venae basales supra sinum marginem attingentes. Lamina
longe et gradatim attenuata. Venae 10–15.
6. Sori mediales. Pinnae remotae. Venae 10–11 59. *D. consimilis*.
6. Sori supramediales. Pinnae contiguae. Venae 12–15
60. *D. heteroclita*.
4. Lamina abrupte attenuata. Venae 7–9, basales supra sinum
marginem attingentes 61. *D. atrovirens*.
1. Venae densae, in segmento 12–25.
- Sectio: **Sprengelii.**
2. Species Argentinae et austrobrasilienses (v. etiam n. 82 *D. cheilanthoides*).
Rhizoma repens (*D. Glaziovii?*).
3. Pinnae aërophoro instructae. Venae 12–14, saepe fureatae. Lamina
glabra vel subglabra 62. *D. Glaziovii*.
3. Pinnae aërophoro destitutae. Venae 14–18, indivisae. Lamina
ad costas \pm pilosa.
4. Venae 14–16, pellucidae. Lamina tenuiter herbacea 63. *D. siambonensis*.
4. Venae 16–18. Lamina firma 64. *D. aychalensis*.
2. Species andinae et antillanae. Rhizoma erectum. Pinnae in specie-
bus plurimis aërophoro instructae.
3. Lamina herbacea vel membranacea marginibus planis vel paulum
revolutis.
4. Pinnae inferiores 3–8 jugae abrupte reductae.
5. Rachis squamosa (vide n. 57. *D. corazonensis*.)

5. Rachis esquamosa; pinnae infimae minimae, saepe glanduliformes (Typus IV).
6. Laciniae integrae.
 7. Rachis ac lamina subtus dense glandulosa non pilosa
65. *D. Sprengelii*.
 7. Rachis et costae \pm pilosae.
 8. Lamina subtus glandulosa.
 9. Rachis sparse pubescens; pili longi, simplices
66. *D. Mercurii*.
 9. Rachis pilis stellatis breviter cinereo-tomentosa
67. *D. Stübelii*.
 8. Lamina subtus eglandulosa. Rachis dense pubescens.
 9. Venae 16–20 jugae. Rachis pilis stellatis brevissime cinereo-tomentosa 68. *D. Canadasii*.
 9. Venae 11–15 jugae. Rachis pilis simplicibus vestita.
 10. Laciniae falcatae; venae 10–15. Rachis dense ochraceo-tomentosa 69. *D. lasiopteris*.
 10. Laciniae patentes; venae 11–13. Rachis brevissime cinereo-pubescens 70. *D. Christensenii*.
 6. Laciniae crenatae; sori in crenis positi 71. *D. limbata*.
4. Pinnae inferiores gradatim reductae, multijugae.
 5. Sori rotundi 72. *D. scalaris*.
 5. Sori oblongi vel lineares
(vide n. 59. *D. consimilis* et n. 60. *D. heteroclita*.)
3. Lamina coriacea vel chartacea marginibus \pm revolutis, ad basin abrupte attenuata.
 4. Margines minus revoluti, soros non tegentes.
 5. Venae distinctae, saepe utrinque prominulae.
 6. Costae subtus pilis adpressis setosae. Lamina inter venas breviter pubescens. Venae prominulae.
 7. Pinnae maximae ad 20 cm. longae. Lamina ubique densius setosa.
 8. Laciniae approximatae sinibus acutis angustis separatae 73. *D. rudis*.
 8. Laciniae patentes sinibus latis rotundis separatae
74. *D. Engelii*.
 7. Pinnae maximae 10–15 cm. longae. Lamina costis costulisque densius setosis exceptis glabrescens
75. *D. nervosa*.
 6. Costae subtus pilis mollibus patentibus hirtae. Lamina inter venas glabra. Venae vix prominulae.

7. Pinnæ maximæ 10–18 cm. longæ horizontaliter divaricatae vel parum erecto-patentes, subtus ad costas costulasque solum sparse strigosa.
8. Venæ 11–12 jugæ. Laciniae obtusæ. Pinnæ vix ultra 10 cm. longæ 76. *D. strigifera*.
8. Venæ 14–15 jugæ. Laciniae acutæ. Pinnæ ad 18 cm. longæ 77. *D. Bransei*.
7. Pinnæ maximæ ad 30 cm. longæ e medio pendulæ, subtus ad costas venasque densius crispato-pilosæ 78. *D. pterifolia*.
5. Venæ immersæ, indistinctæ 79. *D. macradenia*.
4. Margines revoluti soros tegentes.
5. Laciniae crenatæ crenis revolutis 80. *D. horrens*.
5. Laciniae integræ.
6. Margines revoluti dense ciliati. Lamina subtus eglandulosa. Lacinia basalis posterior non aucta 81. *D. mertensioides*.
6. Margines revoluti glabri vel sparse ciliati. Lamina subtus glandulosa. Lacinia basalis posterior aucta 81. *D. cheilanthoides*.

Revision of the species.

1. *Dryopteris concinna* (Willd.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 812. 1891 [Fig. 2].

Syn. *Polypodium concinnum* Willd. sp. 5: 201. 1810; *Phegopteris concinna* Fée, Gen. Fil. 243. 1852; *Aspidium concinnum* Mett. Fil. Lips. 89. 1856; *Lastrea concinna* Moore, Ind. 86. 1858; ? *Nephrodium concinnum* Bak. Syn. 268. 1867. — *Polypodium molliculum* Kze.; Link, Fil. sp. 130. 1841; *Aspidium molliculum* Mett. Fil. Lechl. I: 19. 1856; *Dryopteris mollicula* C. Chr. Ind. 278. 1905. — *Phegopteris adenochrysa* Fée, Gen. 245. 1852. — *Nephrodium stenophyllum* Sodiro, Recensio 44. 1883; Cr. vasc. quit. 229. 1893; *Dryopteris stenophylla* C. Chr. Ind. 294. 1905, non Hieron. Hedwigia 46: 334. 1907.

Type specimen from Venezuela: Caracas, leg. Bredemeyer, Herb. Willd. n. 19698 (HB!).

Specimens examined:

Guadeloupe: Père Duss n. 4030, 4055, 4056 (HC).

Jamaica: Mandeville, J. Day (HB) (= *Ph. adenochrysa* Fée, f. Hieronymus in Herb. Berol.).

Cuba: Arrogo de Pedro, Eggers n. 5280 (HC). — Monte Verde, Wright n. 1013 (HS).

Mexico: Misantla, Schiede n. 775 pt. (HB).

Guatemala: Los Verdes, 3500', Heyde & Lux ed. Donnell Smith n. 6286 (HB. HC).

Costa Rica: Cartago 4250', J. J. Cooper ed. Donnell Smith n. 6027 (HB. HC. HS). — Meseta, Alfaro n. 16861, 16870 (HC). — Navarro, 1400 m., Wercklé 1905 (HC) (= *Aspidium caucense* Christ, Bull. Boiss. II. 6: 58. 1906, excl. var., non *Nephrodium caucense* Hier.).

Venezuela: Caracas, Bredemeyer, Lansberg, Gollmer, Otto, Moritz n. 40 (HB. HC).

Ecuador, Fraser (HB): Sodiro (HC) (= *N. stenophyllum* Sod.).

Rhizomate suberecto, adscendente. Stipitibus versus basin nigrescentibus, squamis paucis tenuibus deciduis instructis, sursum griseis, interdum nitidis, glabris vel minute pubescentibus, in specim. majoribus usque ad 1' 2 dem. longis. Lamina lanceolata, ad 1' 2 m. longa, 15 em. lata, membranacea, superne minute pubescente, subtus eglandulosa ad costas dense sed brevissime puberula, marginibus sparse ciliatis. Rachibus pilis longis destitutis, sed dense et brevissime brunneo-

pubescentibus. Pinnis inferioribus 4–6 jugis sensim reductis, imis minimis, mediabilibus alternis, lineari-lanceolatis, 5–6 cm. longis, 1–1½ cm. latis, breviter acuminatis. Laciniis paulum obliquis, obtusis vel subaentis, basalibus aequalibus vel interdum paulum abbreviatis. Venis indivisis, 6–8 jugis. Soris supramedialibus, parvis. Indusiis in speciminibus plurimis non repertis, parvis, glandulis rubris nonnullis instructis. Sporangii setosis.

No species of this group has been so much misunderstood as *D. concinna*. Most authors have evidently been misled by the diagnosis in Syn. Fil., which does not at all agree with our plant. What BAKER may have meant by his *Nephr. concinnum* it is impossible to say; his description agrees best with *D. rivularioides*, but more probably it covers a number of different species. As the species occurs in Jamaica, one of JENMAN's numerous species is certainly identical with *D. concinna*, but judging from his descriptions alone I cannot find out which it may be.

The species is one of the most easily recognizable from its long and rather narrow leaf, without long hairs but with the rachis and costae beneath densely

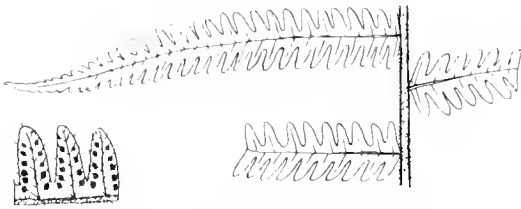


Fig. 2. *D. concinna* (Willd.) O. Ktze.
From the type specimen (Small form).

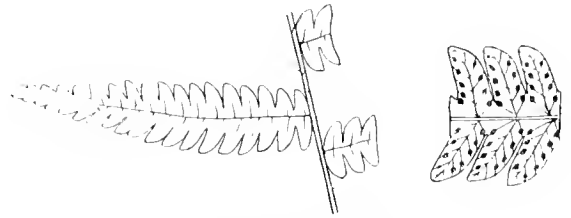


Fig. 3. *D. Stierii* (Ros.) C. Chr.
From the type specimen.

and very shortly pubescent and especially by its setose sporangia. Some forms recall *D. panamensis* in habit, but that species is always glandulose beneath, has long hairs and enlarged basal pinnae. From *D. oligocarpa* and allied species *D. concinna* is easily recognized by the above mentioned peculiarities.

To this species I refer as a variety:

Phegopteris elongata Fournier, Pl. Mex. 1: 87. 1872.

I have not seen the type specimen from Mexico: San Christobal pr. Orizaba leg. Bott n. 1442, but a specimen leg. Liebmann, Mexico: Colipa (HH) determined by FOURNIER as this form. With this agree Pringle n. 1984, Mexico: Sierra Madre near Monterey (HC), and Biolley n. 100, Costa Rica: San José 1169 m. (HC).

The var. *elongata* (Fourn.) agrees perfectly with the typical *D. concinna* in pubescence and in having setose sporangia, but it differs mainly in habit. The lamina is downwards subabruptly reduced with 5–6 pair of very small, auriculi-form pinnae. Segments closely-placed, more acute than in type, the basal ones sometimes lengthened; pinnae 1 cm. long by 2 cm. broad. In its broad leaf and pinnae it resembles *D. panamensis*.

2. *Dryopteris Stierii* (Ros.) C. Chr. Ind. 664. 1906 [Fig. 3].

Syn. *Gymnogramme Stierii* Rosenstock, Festschrift Albert von Bamberg 64, Gotha 1905.

Type from Brazil: Prov. Rio Grande do Sul, S. Cruz, leg. A. Stier & C. Jürgens n. 175 (HR!).

A Brazilian representative of *D. concinna*, which it resembles in having setose sporangia and in its short, narrow pinnae, but it is of a thinner texture, is considerably smaller and wants the characteristic short pubescence on the rachis of *D. concinna*; it is besides nearly quite glabrous. In texture and in its closely placed segments it somewhat resembles *D. Lorentzii*, but it is smaller, eglandulose and with all the veins simple. Dr. ROSENSTOCK referred it first to § *Leptogramma*, to which the species has no near affinity. The exindusiate sori can be a little elongated, but such subgymnogrammoid sori may be found in many species of true *Eudryopteris*, and the fact that the sporangia are pilose does not indicate any alliance with § *Leptogramma*, the most species of this group having glabrous sporangia.

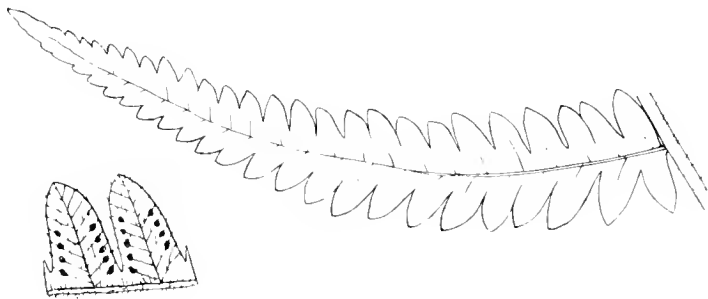


Fig. 4. *D. Lorentzii* (Hier.) C. Chr. From the type specimen.

3. *Dryopteris Lorentzii* (Hier.) C. Chr. Ind. 276. 1905 -- [Fig. 4].

Syn. *Aspidium Lorentzii* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 368. 1896.

Type specimen from Argentina: Las Peñas, leg. P. G. Lorentz n. 1 (HB!).

Other specimens from the same country: Estancia S. Teodoro, Th. Stuckert n. 2351 (HC). Sierra Chica de Córdoba, Hieronymus (HB).

Near to *D. argentina*, characterized by its closely placed and broad segments and by its very thin, nearly pellucid lamina. Veins 5-8, not rarely furcate. Indusium small, ciliate.

4. *Dryopteris argentina* (Hier.) C. Chr. Ind. 253. 1905.

Syn. *Aspidium argentinum* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 367. 1896.

Type specimen from Argentina (HB!).

Specimens examined:

Argentina: Quebrada de Choya, F. Schickendantz n. 357 (HB) — prope San

Francisco, Galander (HB). — Cordillera de la Rioja, Hieronymus & Niederlein n. 342 (HB). — Sierra Achala, Galander (HB). — Sierra Famatina, Hieronymus & Niederlein n. 587 (HB). — Asochinga, Lorentz n. 3 (HB). — Estancia S. Teodoro, T. Stuckert n. 2168 (HC). — Tucuman, T. Stuckert n. 8152 (HC).

Peru: Lima, Dr. Meyen (HB). — Callao, F. Didrichsen n. 4396 (HH).

Chile: Valparaiso, F. Didrichsen n. 3308 (HH); Lindberg (HS); Bridges (HS); Bertero, Gay, Besser, Gaudichaud, Pöppig n. 263, Philippi n. 1092 (HB). — Paihuano, Philippi (HC). — Colehagna, Philippi (HC). — Santiago, Philippi (HB).

I consider this species to be a southern subspecies of *D. oligocarpa*, resembling it in size, habit and texture. It differs mainly by the following characters: Rhizome and the base of stipe destitute of scales or the stipe below furnished with some few thin, not hairy scales. Stipe short, stramineous, towards its base blackish. At first the lamina is sparingly hairy along rachis, costae and veins, not densely pilose. The hairs are mostly solitarily placed and very deciduous, so that older plants may be quite glabrous. There are 4–6 pair of gradually reduced pinnae, the lowermost very small and near the base of the stem. The underside is in some specimens densely glandulose, in others without glands. Veins 8–10, in some specimens occasionally furcate in the larger segments. Indusium small with a few long hairs and sparingly glandulose.

The specimens from Argentina do not agree exactly with the Chilene ones, being thinner in texture and more generally without glands on the under surface. The Chilene form is “*conterminum*” of several authors as to the locality of Chili, and it is probably the same as *Polypodium ruffum* Poir. Enc. méth. 5: 532. 1804, of which species I have seen no authentic specimen; it is therefore best to place the species of POIRET among the *species ignotae* for further study.

5. *Dryopteris oligocarpa* (H. B. Willd.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 3²: 378. 1898 — [Fig. 5].

Syn.: *Polypodium oligocarpum* Humb. & Bonpl.; Willd. sp. 5: 201. 1810; *Aspidium oligocarpum* H. B. K. Nov. Gen. et Sp. 1: 13. 1815; *Nephrodium oligocarpum* Desv. Mém. Soc. Linn. Paris 6: 256. 1827; *Lastrea oligocarpa* Moore, Ind. 86. 1858. — *Polypodium oligosorum* Kl. Linnaea 20: 387. 1847. — *Polypodium consanguineum* Klotzsch, l. c. — *Aspidium lasiosthes* Kze. Linnaea 23: 300. 1850.

Type from Venezuela: Cumana, leg. Humboldt, Herb. Willd. n. 19699 (part.) (HB!).

Under this name I unite a number of forms, which in general can easily be distinguished from allied species but are very difficult to characterize as good varieties or subspecies. It is probable that the Brazilian forms represent one or two good species different from the typical form from Venezuela-Mexico, but it has not been possible for me to find even one constant character, by which they can be separated from the type, although as a rule they have a somewhat different habit. The more southern forms from Chili and Argentina are more different, and I have considered it proper like Hieronymus to separate them out as a species: *D. argen-*

tina. It is quite wrong to unite, as BAKER does (in "Flora brasiliensis" and "Syn. Fil."), the whole series of forms with *D. opposita*, as that species belongs to a different type. The typical form of *D. oligocarpa*, as represented in Herb. Willd. n. 19699, may be characterized as follows:

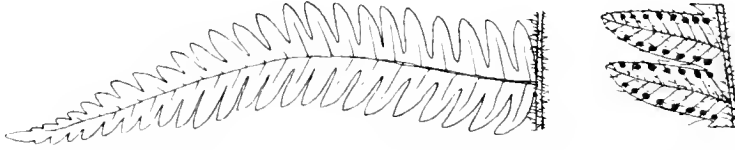


Fig. 5. *D. oligocarpa* (H. B. Willd.) O. Ktze. From the type specimen.

Rhizomate parvo, erecto, apice squamis brunneis, minute pubescentibus vestito. Stipitibus gracilibus, decidue hirtis, ad basin squamis paucis instructis. Lamina lanceolata, ad 4 dem. longa, 1 dem. lata, tenuiter membranacea, lacte viridi, ubique \pm hirtis, maxime ad rachin et subtus ad costas, subtus eglandulosa vel in speciminibus nonnullis minute aureo-glandulosa et inter venas pilis hamatis brevissime puberula, ad basin breviter et gradatim attenuata (Typus I). Pinnis alternis vel suboppositis, 5–7 cm. longis, $1\frac{1}{2}$ cm. latis, lanceolatis, acuminatis, inferioribus 2–4 jugis sensim reductis, imis c. $\frac{1}{2}$ cm. longis vel auriculiformibus. Laciniis approximatis, paulum obliquis, acutis vel subobtusis, basalibus vix longioribus, interdum in pinnis inferioribus non reductis paulum abbreviatis. Venis indivisis, 6–8 jugis. Soris margini approximatis, parvis. Indusiis raro repertis, pubescentibus. Sporangii glabris.

The following specimens examined agree in the main with the type:

Jamaica: Blue Mountain, F. Borgesen 1906 (HH).

Mexico: Misantla, Schiede n. 755 pt. (HB). — Orizaba, Bourgeau n. 2786 (HB).

Vallée de Córdoba, Bourgeau n. 1442 pt. (HH). — Mirador, Liebmann (HH, = *Polypodium concinnum* Liebm. Vid. Selsk. Skr. V. 1: 204).

Costa Rica: San José, 1169 m., P. Biolley n. 101 (HC).

Columbia: Cauca, Lehmann n. 2968 (HB), 3451 (HB, HC). — Porto Bello, Billberg n. 327, 330 (HS).

Venezuela: Tovar, Moritz n. 41, 114 (HB, = *P. consanguineum* Kl.) n. 41 a (HB, = *P. oligosorum* Kl.). — Caracas, Gollmer (HB). — Eggers n. 13182 (HH).

Ecuador: Quito, Hartweg n. 1511 (HH).

Bolivia, M. Bang n. 2320 (HB).

Aspidium lasieslhes Kze., described from a plant cultivated in Herb. Berol. (HB), is a common form, while *Polypodium consanguineum* Kl. differs in having more pairs of reduced pinnae, in the basal segments being somewhat longer and in the somewhat revolute margins. The other specimens referred here vary but little, and they may be easily distinguished from the allied species, *D. concinna* and *D. columbiana*, by the rachis and costae being densely covered with long hairs, from *D. concinna* also by its glabrous sporangia. Concerning the differences

between *D. oligocarpa* and its nearest allies *D. pilosula*, *D. argentina* and *D. Nockiana* see under these species.

The Brazilian forms which I now refer to *D. oligocarpa* are much more varying. I have had much correspondence with Dr. ROSENSTOCK on the right conception of these forms, and this keen pteridologist is of opinion that in Southern Brazil there occur at least two good species, of which one may be *D. oligocarpa*. His conception may be and is probably right, but examining again and again the numerous specimens placed before me, I find it impossible to draw a line between the forms themselves and between them and the true *D. oligocarpa*. I shall therefore confine myself to giving some remarks on the different forms.

Three names are applied to these forms from Southern Brazil:

1. *Polypodium retusum* Sw. Vet. Akad. Handl. 1817: 61; Lindman, Arkiv för Bot. I: 227 tab. 10 fig. 11; *Dryopteris retusa* C. Chr. Index 288. 1905.

Type in HS leg. Freyreis!

2. *Polypodium pubescens* Raddi, Pl. Bras. I: 23, tab. 34. 1825 (non L.).
3. *Aspidium Kaulfussii* Link, Hort. Berol. 2: 117. 1833(?); Mett. Fil. Lips. 90. 1856; ?*Nephrodium Kaulfussii* HK. sp. 4: 97. 1862; ?Bak. Syn. 268; *Dryopteris Kaulfussii* O. Ktze. Rev. Gen. pl. 2: 813. 1891.

This last, founded on a cultivated specimen, belongs no doubt here, at least it is the case with the specimen described by METTENIUS under this name (HB!), while it may be somewhat doubtful whether LINK's plant is the same. *Nephrodium Kaulfussii* Hk. & Bak. is from the description quite undeterminable. The character given in this: sori medial, does not agree with any form of the whole series.

Having no authentic specimen of *Pol. pubescens* Raddi it is, of course, impossible to say exactly, which form this name was applied to, but judging from RADDI's rather good figure his plant no doubt belongs here and is very nearly allied to *Pol. retusum* Sw., if not the same. Dr. ROSENSTOCK points out the following differences between the two forms: "Die Raddi'sche Pflanze ist etwas länger gestielt, ihre Lamina ist nach unten breiter als *P. retusum*, und die Segmente 2. O. sind an der Spitze nicht gestutzt, stehen auch etwas entfernter von einander als bei *retusum*" (ROSENSTOCK in litt.). On the other hand the character attributed by ROSENSTOCK (Hedwigia 46: 122. 1906) to his *D. retusa* (Sw.) var. *austrobrasiliensis*, which he believes identical with *D. pubescens* Raddi: "facie frondis inferiore pilis hamatis undique obsita a typo diversa", cannot be upheld, as the original *P. retusum* shows the same character to a less degree. But there is a conspicuous difference in the shape of the segments, which in *retusum* are obtuse (see LINDMAN's figure) in *pubescens* much more acute. Still it seems to me that this difference is only of minor importance, as I find a great variation in the specimens examined as to that character. With regard to the presence of glands on the underside of the lamina I find also a similar variation; while some specimens are very finely glandulose, as in *P. retusum*, others are densely glandulose and others again entirely eglandulose. Also the reduction of the leaf towards its base and pubescence of

rachis vary considerably. In the original specimen of *P. retusum* Sw. the rachis is densely furnished with patent, soft, whitish hairs, while *var. austrobrasiliensis* Ros. has its rachis densely pubescent with short hairs.

All things considered my opinion of these forms is: *Pot. pubescens* Raddi comes very near to the true *D. oligocarpa*; *P. retusum* Sw. is an extreme form, connected with *P. pubescens* by numerous intermediates, marked by its very obtuse segments and soft hairy rachis.

A form somewhat more different is described by LINDMAN as *Polypodium pubescens* Raddi (Arkiv för Bot. I: 228. 1903). It resembles in habit *D. Mosonii*, but it has an erect rhizome and is not suddenly reduced downwards. The basal segments of the lower pinnae are considerably reduced, underside eglandulose. I provisionally consider this as a variety of *D. oligocarpa*, although it is probable that it represents a good species.

Minas Geraes: S. João d'El-Rei, leg. Lindman n. A. 111 (HS).

Some of the specimens mentioned by ROSENSTOCK, Hedwigia 46: 123 are also different, for instance Spannagel n. 95, while n. 97 seems to me to be the same as *P. retusum*.

Besides the specimens enumerated by ROSENSTOCK, l. c., under his *D. retusa var. austrobrasiliensis* I have examined the following:

In HC: Minas Geraes: Sta Rita de Ibitipoca, Schwacke n. 12337. — Arraial de Ibitipoca, 810 m., Schwacke n. 12314. — Serra de Lavras, Schwacke n. 12252. — Ouro Preto, Schwacke n. 12438, 13444, 13846, 14007; Gomes n. 309. — Minas, 1000 m., Schwacke n. 13525. — Mono de S. Sebastião, Silveira n. 2983.

In HB: Exp. Novara, leg. Hinek n. 172. — Burchell n. 3706; Lindberg; Sellow; ?Glaziou n. 7306. Serra dos Orgaos, Vauthier.

In HH: Minas Geraes: Lagoa Santa, Warming.

In HS: Minas Geraes: Caldas, Regnell n. III. 1446 b. — Rio: Corcovado, Mosén n. 2698.

6. *Dryopteris pilosula* (Kl. & Karst.) Hieron. Hedwigia 46: 332. 1907.

Syn: *Aspidium pilosulum* Klotzsch & Karsten; Kunze, Linnaea 23: 229. 1850; Mett. Fil. Lips. 90. 1856; *Nephrodium pilosulum* Hk. sp. 4: 102. 1862. — *Aspidium strigosum* Christ, Bull. Soc. Bot. Belg. 35: 210. 1896 (non Willd.); *A. Alfarii* Christ, Bull. Boiss. II. 5: 259. 1905; *Dryopteris Alfarii* C. Chr. Ind. 251. 1905.

Type specimen in HB! from plants cultivated in Hort. Berol. and Hort. Lips., originally sent from Columbia.

Specimens examined:

Mexico: Chiapas, G. Münch n. 85 (HC).

Guatemala: Alta Vera Paz, Türekheim n. 168 (HC). — San Miquel Uspantán, Heyde & Lux ed. Donnell Smith n. 3245 (HB).

Costa Rica: J. J. Cooper ed. Donnell Smith n. 6027 (pt.) (HC). — Cartago, Pittier n. 1823 (HC = *A. Alfarii* Christ).

Venezuela, Moritz n. 41, 114 (HB — *Polypodium oligosorum* Klotzsch (pro parte).

Ecuador, Sodiro (HB. HC).

Peru, Lechler n. 2026 (HB).

Very near *D. oligocarpa* and, possibly, not specifically distinct; intermediate forms are not rarely found. The typical form of *D. pilosula* differs from *D. oligocarpa* by (1), the whole plant being densely hairy with long patent hairs, especially on rachis and costae, and (2), the indusium being large, persistent and densely setose.

A specimen from Brazil: Minas Geraes, A. Silveira n. 354 (HC), determined as *D. pilosula* resembles it in pubescence, but seems to me to be a different, not described species.

Aspidium Navarrense Christ., Bull. Boiss. II: 6: 59. 1906. *Dryopteris Navarrensis* Christ, Bull. Boiss. II: 7, 1907 from Costa Rica: Navarro, Wereklé (HC), Santiago, Alfaro n. 16585 (HC) I provisionally refer as a variety to *D. pilosula*, differing mainly by its very small indusium; in habit and pubescence it fully agrees with the true *D. pilosula*.

7. *Dryopteris tablaziensis* Christ, Bull. L'Herb. Boiss. II. 7: 262.

1907 n. sp. — [Fig. 6].

Costa Rica: Tablazo, 1900 m., bords de Feu, leg. P. Biolley IX. 1906, n. 67 pro parte (HC!). — La Palma, 1500 m. leg. Wereklé (HC).

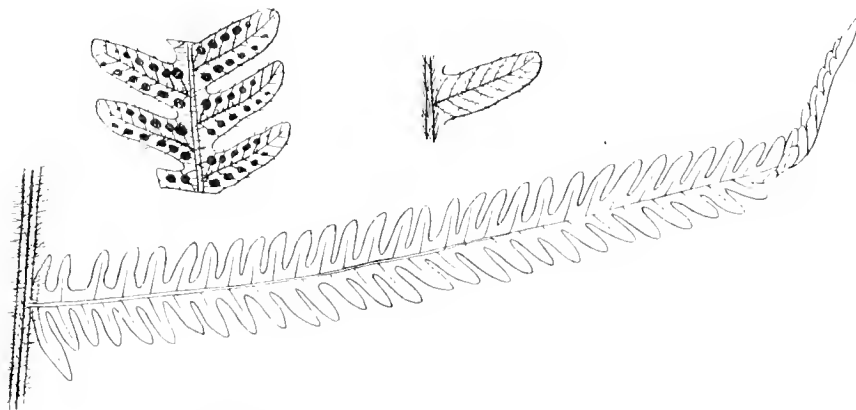


Fig. 6. *D. tablaziensis* Christ. The single segment shows the upperside.

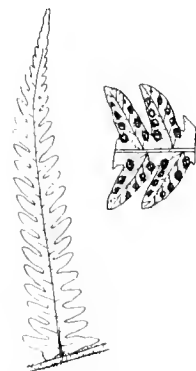


Fig. 7. *D. Noekiana* (Jenm.) C. Chr. From Maxon n. 1879.

Eudryopteris rhizomate (?erecto); stipilibus ad pinnas infimas auriculiformes 6—8 cm. longis, fusco-stramineis, hirtis, ad basin squamis brunneis, glabris, 1 cm. vel ultra longis dense vestitis. Lamina late-lanceolata, 7—8 dem. longa, 2—2½ dem. lata, versus apicem pinnatifidum sensim attenuata, versus basin gradatim sed breviter decrescente (Typus III), rachi quadrangulari pilis rufo-brunneis patentibus densissime vestita, facibus utrinque ad venas, costas costulasque pilis longis dense

instructa, membranacea vel subherbacea, colore brunnea, bipinnatifida. Pinnis 30—35 jugis, inferioribus oppositis vel suboppositis, superioribus alternis, sessilibus, $2\frac{1}{2}$ cm. inter se distantibus, horizontalibus, inferioribus 6—7 jugis subgradatim reductis, reflexis, imis minimis, auriculiformibus, medialibus maximis, linearilanceolatis, c. 12 cm. longis, $1\frac{1}{2}$ cm. latis, ad apicem acuminatum sensim attenuatis. Laciniis c. 30 jugis, oblongis, obtusis vel subacutis, obliquis nec falcatis, integris vel leviter repandis marginibus paulum revolutis, ala vix 1 mm lata connectis, sinibus rotundis, basali anteriore ceteris aequali, posteriore saepe longiore et angustiore. Venis 7—8 jugis, indivisis, pellucidis. Soris supramedialibus; indusiis deciduis, dense setosis.

This species is only to be compared with *D. pilosula*, resembling it in pubescence, but its whole habit, its longer and broader lamina, brown colour, densely red-haired rachis, its very scaly base of the stipe and its deciduous indusium make it very different from all the species of this group.

8. *Dryopteris Nockiana* (Jenm.) C. Chr. Ind. 279. 1905 — [Fig. 7].

Syn. *Nephrodium Nockianum* Jenman, Journ. Bot. 1886: 270; Bull. Dept. Jamaica n. s. 3: 21. 1897.

Type specimen from Jamaica (non vidi). — A specimen from the same island: Mt. Diabolo, leg. W. R. Maxon n. 1879 (HC) and determined by Maxon as *D. Nockiana* agrees perfectly with Jenman's description. I have had some doubt whether this species is different from *D. panamensis*, but as it differs from that species in some essential characters I find it proper to let it stand as a distinct species.

D. panamensi valde similis, differt: stipitibus longioribus cum rachibus gracilioribus breviter pubescentibus, pilis longis destitutis. Pinnis alternis, $4\frac{1}{2}$ cm. longis, vix 1 cm. latis, supra ad costas venasque sparse pilosis, subtus dense glandulosa, glandulis aureis. Laciniis parum obliquis, nec falcatis, basalibus productis, posteriore auriculata. Venis 4—6 jugis. Soris supramedialibus. Indusiis magnis, persistentibus, setosis. Textura herbacea, lamina pellucida. — Etiam *D. oligocarpae* valde similis, a qua specie differt: lamina subtus dense glandulosa, indusiis persistentibus.

9. *Dryopteris columbiana* n. sp. — [Fig. 8].

Columbia: Santa Marta, leg. H. H. Smith n. 998 (HC).

Endryopteris rhizomate?; stipitibus (in specim. incompletis) brevibus, vix 5 cm. longis, griseo-stramineis, minute pubescentibus. Lamina lanceolata, 5—6 dm. longa, medio c. 15 cm. lata, acuminata, versus basin subgradatim breviter attenuata, herbacea, lacte-viridi, utrinque breviter puberula, ad costas utrinque longius hirta, supra ad costulas venasque ac ad marginem setis solitariis deciduis instructa, eglandulosa. Rachibus gracilibus, brevissime pubescentibus. Pinnis c. 20 jugis, inferioribus 5—6 jugis subgradatim reductis, c. 5 cm. inter se distantibus, infimis auriculiformibus, mediis c. 8 cm. longis, $1\frac{1}{2}$ cm. latis, distantibus ($2\frac{1}{2}$ cm.), alternis,

sessilibus, horizontalibus, lanceolatis, breviter acuminatis. Laciniis 20–25 jugis, ala 1 mm. lata connectis, subfalcatis, acutis vel subobtusis, versus apicem leviter crenatodentatis, basalibus aequalibus. Venis indivisis, 9–10 jugis. Soris margini magis quam costulae approximatis, parvis. Indusiis parvis, ciliatis, mox deciduis. Sporangiiis glabris.

Intermediate between *D. concinna* and *D. oligocarpa*. It resembles the former in habit and in the very short pubescence of rachis, but the sporangia are glabrous and besides the very short hairs found throughout on the lamina, the veins on the upperside are furnished with solitary, longer and more rigid hairs. From *D. oligocarpa* it differs by the short pubescence of the rachis without long hairs, by the length of the lamina and by the distant pinnae. It is no doubt this species METTENUS has named *Aspidium socium* on the labels to some specimens in HB from Venezuela: Caracas, Moritz n. 36, Karsten & Moritz; the same form also from Trinidad, Fendler (HB). Unfortunately I had returned the specimens so-named, as I received *D. columbiana* from Dr. GRASE.

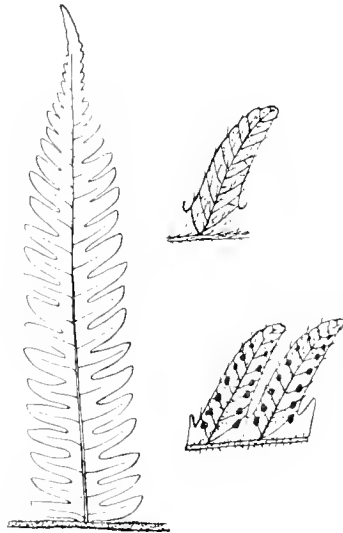


Fig. 8. *D. columbiana* C. Chr.

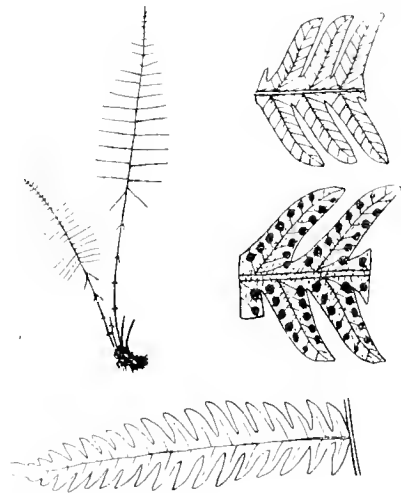


Fig. 9. *D. Lindmani* C. Chr.
Segments of fertile and sterile frond.

10. *Dryopteris muzensis* Hieron. Hedwigia 46: 331. tab. 4 fig. 6. 1907.

Type from Columbia: Muzo, leg. Stübel n. 555 (HB!).

Rhizome wanting. Very near *D. columbiana*, but texture firmer and without the long setae on the veins above; segments sub-patent, obtuse, with a considerable space between them. Sori supramedial, exindusiate; sporangia glabrous.

11. *Dryopteris boqueronensis* Hieron. Hedwigia 46: 329. tab. 4 fig. 5. 1907.

Type from Columbia: Boqueron de Bogotá, leg. Stübel n. 453 (HB!).

Rhizome wanting. Resembling *D. columbiana* but sori medial, hairy only on the vascular parts, glabrous between the veins and the short hairs on the rachis patent. Sporangia glabrous.

12. *Dryopteris lepidula* Hieron. Hedwigia 46: 328 tab. 4 fig. 4. 1907.

Type from Columbia: Miraflores, 2700 m., leg. Stübel n. 332 (HB!).

Leaf abruptly narrowed downwards with 2 pair of very small, auriculiform pinnae. Very like *D. concinna*, but the sporangia glabrous. Rhizome wanting.

13. *Dryopteris Lindmani* n. sp. — [Fig. 9].

Brasilia: Prov. S. Paulo, leg. Hj. Mosén, n. 4623 (HS!).

Eudryopteris rhizomate suberecto, 2 cm. crasso. Stipitibus fasciculatis, griseo-stramineis ad basin fusciscentibus, breviter pubescentibus et ad basin squamis brunneis, tenuibus, acuminatis instructis, foliorum sterilium 2—3 cm. longis (ad pinnas infimas auriculiformes), foliorum fertileium 7—10 cm. longis. Foliis subdimorphis: sterilibus brevius stipitatis, lamina 2—2½ dem. longa, c. 10 cm. lata, late-ovata, ad apicem pinnatifidum breviter acuminata, ad basin abrupte reducta: pinnis 2—3 jugis imis valde reductis, auriculiformibus, trilobis, c. 1 cm. inter se distantibus, superioribus 1—2 jugis paulum reductis, reflexis, ceteris approximatis, contiguis, horizontalibus, alternis vel suboppositis, sessilibus, oblongo-linearibus, breviter acuminatis, medialibus maximis, 5 cm. longa, 1 cm. lata. Laciniis numerosis approximatis — sinibus acutis, angustis — ala 1 mm. lata connectis, linearibus, paulum obliquis, integris, obtusis vel subacutis, vix ultra 1½ mm. latis, basalibus aequalibus vel paulo longioribus. — Lamina folii fertileis longius stipitata, 4½—5 dem. longa, c. 10 cm. lata, lanceolata ad apicem acuminatum sensim attenuata, versus basin abrupte reducta. Pinnis intimis 3—4 jugis auriculiformibus, 3—4 cm. inter se distantibus, superiore jugo paulum reducto, reflexo, superioribus horizontalibus, oppositis vel suboppositis, 2—2½ cm. distantibus, sessilibus, acuminatis, lanceolatis, 5 cm. longis, medio 1½—1¾ cm. latis. Laciniis acutis, subfalcatis, basalibus interdum paulo brevioribus. — Rachibus gracilibus, dense sed brevissime pubescentibus. Faciebus ad costas costulasque magis ad venas utrinque sparse pilosis, costis subtus densius hirtis. Textura firmo-herbacea, colore folii sterilis gramineo-viridi, fertileis pallidiore. Venis 7—8 jugis, indivisis. Soris globosis, submarginalibus; indusio nullo.

This species somewhat resembles *D. oligocarpa* but very different by its suddenly narrowed lamina (about typus V). The subdimorphism described is, I think, no constant character; I find, namely, a few sori on the short leaves. The species is, however, well-marked by its closely-placed, narrow, linear segments. In the shape of the lamina it resembles *D. Mosenii*, which is a considerably larger species with creeping rhizome.

14. *Dryopteris lustrata* (Hier.) C. Chr. Ind. 276. 1905.

Syn. *Nephrodium lustratum* Hieron. Engl. Jahrb. 34: 443. 1904.

Type from Columbia, leg. Lehmann n. 557 (HB!). Peru: Lima, Gaudichaud (HB).

In his excellent description the author says: "(pinnis) infimi paris auriculiformibus"; he has overlooked that below this pair two other pair of very small, nearly glanduliform, distant pinnae are found. The specimen from Peru agrees very well with the original one, but it bears 8 pairs of auriculiform pinnae. The species resembles in shape of lamina a member of the group of *D. Sprengelii*, but in size and number of veins (8—9) it shows affinity with *D. Lindigii*, *D. oligocarpa* and other species of this group.

15. *Dryopteris Lindigii* C. Chr. Ind. 275. 1905; Hieron. Hedwigia 46: 328. 1907.

Syn. *Nephrodium deflexum* Presl, Rel. Haenk. 1: 36 tab. 5 fig. 2. 1825; *Lastrea deflexa* Presl, Tent. 76. 1836; *Phlegopteris deflexa* Mett. Ann. sc. nat. V. 2: 241. 1864; *Polypodium deflexum* Bak. Syn. 305. 1867 (non aliorum).

Type specimen from Peru, in montanis ad Huanocco leg. Haenke (Museum d. Kgr. Böhmen, Prag). Other specimens examined:

Columbia: Manzanos, 2500 m., Lindig n. 321 (HB).

Venezuela, Moritz n. 405 (HB), Lansberg (HB), Fendler n. 186 (HB).

Costa Rica: Cañas Gardas 1100 m., Pittier n. 10965 (= *Aspidium caucaense* (Hieron.) Christ, Bull. Boiss. H. 6: 58. 1906, non Hier.) (HC).

In habit, size and texture this species comes very near to *D. oligocarpa*, but with the exception of the costae, which are hairy above, it is nearly quite glabrous having only a few deciduous hairs on the rachis, costae and veins. It has several (3—4) pairs of gradually reduced pinnae, the lowermost being auriculiform, often trilobed.

Rhizome of the original specimen oblique, ca. 1 dm. long by 1 cm. thick, covered with numerous bases of stipes of old leaves and at the apex with a few brown, thin scales; the leaves fasciculated at its top. Stems slender, stramineous, towards their base blackish, glabrous or very sparingly pubescent, with a few thin scales at base. Pinnae opposite, the lower non-reduced reflexed, articulated to the rachis. Basal segments not enlarged. Veins 4—6 to a side; sori medial or a little above the middle of the vein; indusium not seen.

The specimen from Costa Rica referred to was determined by Christ as *D. caucaensis*, which is a widely different species; it differs in habit very much from the normal form, having the outer half of the pinnae pendent and their anterior segments reflexed and overlapping the posterior ones, in about the same manner as in *Lindsaya dubia* Spr., but in the essential characters I see no difference. A single leaf of Lindig n. 321 shows partly the same peculiarity, and I have no doubt that my determination is the right one.

Aspidium simplicissimum Christ, Bull. Boiss. H. 4: 959. 1904; *Dryopteris simplicissima* C. Chr. Ind. 293. 1905 from Costa Rica, Wereklé 1903 (HC!), in Bull. Boiss. H. 6: 58. 1906 by Christ referred to *D. caucaensis* as a variety, is to me a

form of *D. Lindigii* of a somewhat firmer texture, but the specimen is too incomplete for a certain identification with *D. Lindigii*.

16. *Dryopteris Galanderi* (Hier.) C. Chr. Ind. 267. 1905.

Syn. *Aspidium Galanderi* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 369. 1896.

Type from Argentina: Sierra de la Estanzuela, leg. C. Galander (HB!).

Besides this rather incomplete specimen I refer here a plant from Brazil: Lagoa Santa, E. Warming (HH), from which I supplement the original diagnosis with the following:

Rhizomate adscendente, nudo, c. $3\frac{1}{2}$ cm. crasso. Stipitibus $1\frac{1}{2}$ dem. longis, rigidis, stramineis, basi fusciscentibus, glabris, ad basin squamis nonnullis subrigidis, opacis, mox deciduis instructis. Lamina lanceolata, $5\frac{1}{2}$ — $6\frac{1}{2}$ dem. longa, medio 15 cm. lata, coriacea. Pinnis inferioribus distantibus, 3—4 jugis reductis, infimis minimis, a jugo superiore 4 cm. remotis, omnibus exacte oppositis, subhorizontalibus, glabris vel denudatis, interdum sparse ciliatis, subtus sparse glandulosis. Laciniis basalibus majoribus. Venis 7—8 jugis, simplicibus vel in laciniis basalibus furcatis.

Very near *D. oligocarpa* and especially *D. argentina*, but distinguished by its coriaceous lamina and opposite pinnae.

17. *Dryopteris laevigata* (Mett.) C. Chr. Index 273. 1905 -- [Fig. 10].

Syn. *Phegopteris laevigata* Mett.; Kuhn, Linnæa 36: 112. 1869; *Polypodium laevigatum* Bak. Syn. Fil. 505 (non 348). 1874; *Polypodium Lechleri* Bak. Ann. of Bot. 5: 456. 1891.

Type from Peru: Tatanara, leg. Lechler n. 2628 (HB!).

Stem and rachis dark-purplish, shining, like the subcoriaceous lamina quite glabrous, 4 pair of distant ($3\frac{1}{2}$ cm.) glanduliform pinnae, lowest pair of developed pinnae scarcely abbreviated. Pinnae opposite, $4\frac{1}{2}$ cm. long, $1\frac{1}{2}$ cm. broad with distinct circular aërophore. Segments few, somewhat oblique, obtuse, the edges somewhat revolute; veins 5—6 to a side; sori exindusiate, about medial. Developed lamina 40 cm. long.



Fig. 10. *D. laevigata* (Mett.) C. Chr.
From the type specimen.

18. *Dryopteris Pavoniana* (Klotzsch) C. Chr. Ind. 283. 1905.

Syn. *Polypodium Pavonianum* Klotzsch, Linnæa 20: 386. 1847; *Phegopteris Pavoniana* Mett.; Kuhn, Linnæa 36: 112. 1869; *Nephrodium Pavonianum* Hieron. Engl. Jahrb. 34: 445. 1904.

Type from Peru, leg. Ruiz & Pavon n. 55 (HB!). — Further I refer here two specimens from Peru and Bolivia, Mandon n. 16 (HB).

This species is allied to *D. oligocarpa*, *D. argentina* and *D. Galanderi* distinguished

by its very coriaceous texture, long stem, no auriculiform, reduced pinnae, and by its medial sori. The original specimen is incomplete wanting rhizome and stem, the others have an erect rhizome clothed with pubescent scales as in *D. oligocarpa*. Stem in length equal to or longer than lamina, this being 1–3 dem. long by 3–8 cm. broad, its rachis and costae beneath hairy, otherwise glabrous, with the base rounded, i. e. the lower pinnae get gradually shorter, but are not very reduced and distant. Pinnae alternate, rather close, the edges of the segments recurved. Veins simple, 6–7, prominent above. Sori medial, indusium not found. In the original specimen a tuberculiform aërophore is seen at the base of the larger pinnae.

19. *Dryopteris rioverdensis* n. sp. — [Fig. 11].

BRASILIA: Prov. Minas Geraes: Caldas. In ripa amnis Rio Verde ad rupes umbrosas, leg. H. J. Mosén ¹⁵ 10 1873, n. 2171 (HS!).

Endryopteris rhizomate breviter repente, 1 cm. crasso. Stipitibus c. $\frac{1}{2}$ cm. remotis, gracilibus, 5–6 cm. longis, stramineis, brevissime pubescentibus, mox glabris, ad basin squamis brunneis, acuminatis dense vestitis. Lamina 28 cm. longa, medio c. 10 cm. lata, ad apicem breviter acuminatum sensim decrescente, versus basin abrupte attenuata, herbacea, gramineo-viride, ciliata, utrinque ad costas breviter pubescentibus, inter venas glaberrima, eglandulosa, bipinnatifida. Rachibus stramineis, gracilibus, pubescentibus. Pinnis inferioribus 2 jugis minimis, auriculiformibus, inter se 3 cm. distantibus, superiore jugo reflexo 3 cm. longo, superioribus erecto-patentibus, alternis, lineari-lanceolatis, c. 6 cm. longis, $1\frac{1}{4}$ cm. latis, sessilibus, apice serrato acuto vel breviter acuminato excepto ad alam c. 1 mm. latam pinnatifidis. Laciniis approximatis, obliquis, obtusis, integris vel frequenter versus apicem leviter crenato-dentatis, basalibus aequalibus vel anteriore paulo longiore. Venis indivisis, 6 jugis. Sori supramedialibus, parvis. Indusiis persistentibus, reniformibus, glabris.

This new species, of which I have seen only a single specimen with only a single fully developed leaf, is in habit very different from the other species with a similar rhizome. With regard to the base of the leaf it somewhat resembles *D. Mosenii* and *D. Lindmani*, yet differs from both in pubescence and in its few reduced pinnae, from the former moreover by its thin texture, fewer veins and glabrous indusium, from the latter, besides the different habit, by its persistent indusium.

20. *Dryopteris Regnelliana* n. sp. — [Fig. 12].

BRASILIA. Minas Geraes, Caldas, leg. Regnell n. III. 1446 a (HS); Mosén n. 2165, 2167 (HS).

Endryopteris rhizomate breviter repente apice adscendente, c. 1 cm. crasso. Stipitibus subremotis, decidue pubescentibus, ad basin squamis brunneis deciduis sparse instructis, griseis, 10–15 cm. longis. Lamina lanceolata, 7–8 dem. longa,

c. $1\frac{1}{2}$ dem. vel ultra lata, versus apicem pinnatifidum acuminatum sensim decrecente, versus basin subgradatim attenuata, herbacea, pallide viride, ad rachin costasque utrinque pilosa, inter venas pilis hamatis brevissimis utrinque puberula, bipinnatifida. Pinnis alternis vel suboppositis, parum erectis, inferioribus subgradatim reductis, infimis 3-jugis auriculiformibus, 3-4 cm. inter se distantibus (Typus III), inframedialibus maximis, 7-9 cm. longis, $1\frac{1}{2}$ cm. latis, c. 2 cm. inter se distantibus, acuminatis, ad alam $1-1\frac{1}{2}$ mm. latam pinnatifidis. Laciniis c. 20-jugis, obliquis vel leviter falcatis, obtusis vel subacutis, integris, basalibus aequali-



Fig. 11. *D. rioverdensis*
C. Chr.

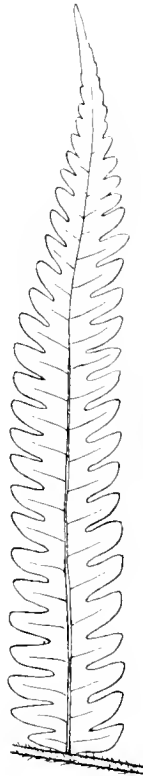
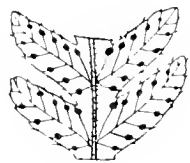


Fig. 12. *D. Regnelliana* C. Chr.

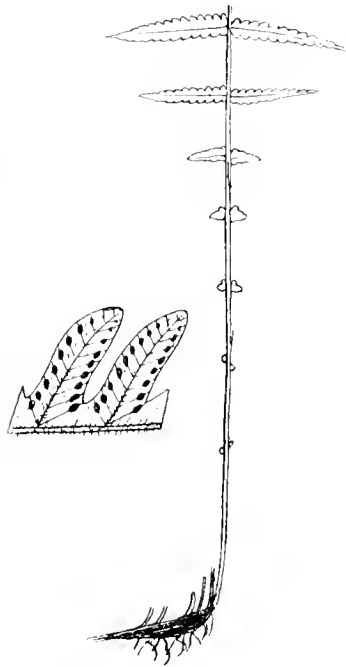


Fig. 13. *D. caucensis*
(Hier.) C. Chr. From the
Costa Rican specimen.

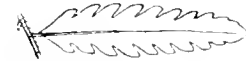


Fig. 14. *D. plarmica*
(Kze.) O. Ktze. Wacket
n. 58.

bus vel anteriore saepe abbreviata. Venis 8-9 jugis, indivisis, basale anteriore in sinum excurrente, posteriore marginem supra sinum attingente. Soris parvis margini approximatis. Indusiis minimis, mox deciduis, setosis.

This species, for a long time considered a form of *D. diplazoioides*, resembling it much in habit, is however distinctly different from that species by its short-creeping rhizome, more numerous and more reduced lower pinnae, the upper pinnae serrulate, not entire, more slender rachis, more deeply incised pinnae, only the lower anterior vein reaching the sinus, sori very rarely a little elongated and furnished with a densely pilose indusium, still very small and difficult to find. —

I think the nearest species is *D. oligocarpa* (*Pol. retusum* Sw.), which differs in rhizome and has fewer reduced pinnae.

21. *Dryopteris caucaensis* (Hier.) C. Chr. Ind. 257. 1905.

Syn. *Nephrodium caucaense* Hieron. Engl. Jahrb. 34: 444. 1904. — *Aspidium frigidum* Christ, Bull. L'Herb. Boiss. II. 6: 60. 1906.

Type from Columbia: Cauca, leg. Lehmann n. 3102 (HB!). Also leg. Schmidtchen (HB). — Costa Rica: Le haut de volcan Turrialba, C. Werklé (HC) *A. frigidum* Christ.

A very distinct andine species, characterized by its coriaceous texture, its broad (4 mm.) segments and by its densely hirsute rachis, which is throughout sparsely clothed with small acute, brown scales. Sori about medial. *A. frigidum* Christ agrees exactly with the type.

22. *Dryopteris velata* (Kze.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 814. 1891.

Syn. *Aspidium velatum* Kunze; Mett. Pheg. und Aspid. 79 n. 190. 1858; *Nephrodium velatum* Hk. sp. fil. 4. 101 tab. 247. 1862.

Type from Cuba, leg. Linden n. 1901 (HB. HC!).

A very peculiar species with no near alliance to the other species of the group. Rhizome, rachis and costae beneath are densely covered with large, thin, glandulose, reddish yellow scales. Under surface and indusium finely and densely glandulose.

23. *Dryopteris aspidioides* (Willd.) C. Chr. Index 253. 1905.

Syn. *Ceterach aspidioides* Willd. sp. 5: 137. 1810; *Phegopteris aspidioides* Mett. Fil. Hort. Lips. 82 tab. 18 fig. 1—4. 1856.

Type from Venezuela: Caracas, leg. Bredemeyer, hb. Willd. n. 19581 (HB!).

Specimens examined:

Venezuela: Caracas, Gollmer, Moritz n. 36, Dr. Kosas, Lansberg, Buschel (HB). — Col. Tovar, Karsten, Gollmer (HB).

This species very well figured by METTENIUS and incorrectly united with the next species by HOOKER and BAKER is intermediate between *D. diplazioides* and *D. ptarmica*, differing from the former by its smaller size and by its short-stalked pinnae, from the latter by its subtruncate and broader (1 cm.) pinnae and by its only very sparingly squamose stem. Lamina sparsely pubescent throughout, the lower one or two pair of pinnae somewhat reduced, the upper ones 4—5 cm. long, broadest at the base, in fully developed leaves incised about midway to the costa into obtuse or sometimes retuse, rather oblique lobes; veins 3—4 to a side, the lower ones running out from the midrib of the lobe about 1 mm. above its base; the anterior basal vein reaches the margin in sinus, the posterior one a little above. Sori placed a little above the middle of the vein, 1 mm. long. METTENIUS describes the sporangia as setose; in the majority of the specimens examined the sporangia

are, however, glabrous and only in a single specimen have I found a few sporangia with one or two hamate hairs.

The following variety is connected by intermediate forms with the type:

var. *subhastata* n. var.

Peru: Tarapoto, Spruce n. 3964 (III. HB). — Loreto, E. Ule n. 6518 (HC). — St. Gavan, Lechler n. 2311 (HB).

Columbia, Lindig n. 53 (HB).

Venezuela: Caracas, E. Otto n. 596 (HB).

A typo differt: pinnis subhastatis, i. e. basi superiore auriculata, sursum integris.

24. *Dryopteris ptarmica* (Kze.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813. 1891; Rosenstock, Hedwigia 46: 123. 1906.

Syn. *Aspidium Ptarmica* Kze.: Mett. Pheg. and Aspid. 80 n. 191. 1858; *Nephrodium Ptarmica* Bak. Fl. Bras. 1²: 479. 1870; Syn. Fil. 496.

Under this name I unite two forms hitherto considered as two different species; the older name *asplenioides* is not available within the genus. In size, habit, texture, pubescence etc. the two forms agree exactly with each other; the difference between them is mainly the different shape of the sori, but this difference is rather vague; *asplenioides* has often many round sori and in *ptarmica* the larger sori are generally somewhat elongated. I therefore consider *ptarmica* an indusiate form of *asplenioides*; the indusium is very small and difficult to find.

1. *ptarmica*: Soris plerumque rotundis, indusio minimo, citiato, mox deciduo instructis — [Fig. 14].

Type from Brazil, leg. Sello (HB!); also from S. Paulo, leg. Wacket n. 58 (HR).

2. *asplenioides*: Soris \pm elongatis, exindusiatis.

Syn. *Gymnogramma asplenioides* Sw. Vet. Akad. Handl. 1817: 56 tab. 3 fig. 4; Bak. Syn. 376 (part.); *Ceterach asplidioides* Raddi, Pl. Bras. 1: tab. 21. 1825 (non Willd.) etc. v. Ind. Fil. 253.

Type from Brazil, leg. Freyreis (HS!). Besides this I have seen numerous specimens from southern Brazil (for instance Glaziou n. 930, 1784. 5324, Mosén n. 2235 (HH)), all agreeing exactly with the type specimen.

The species is certainly a near ally of *D. asplidioides*, but its habit is different and it is probably confined to South-Brazil, while *D. asplidioides* is an andine species. It is smaller (pinnae about 3 cm. long by 6—8 mm. broad) of thinner texture and darker colour, stipe squamose, pinnae with cuneate base, incised $1\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ of the way down with very oblique lobes; veins about 3 to a side.

Polypodium saxicola Sw. Vet. Akad. Handl. 1817: 59 tab. 3 fig. 5 from Brazil, leg. Freyreis (HS!) is probably a form of this species. The original specimen is in poor condition and I cannot venture at present to unite it with *D. ptarmica*. SWARTZ' figure is not good. The sori, especially the basal ones, is oblong almost as in

asplenioides and the stem has a few scales, but it differs from typical *plarnica* by its more rigid texture, the margins revolute, pinnae auriculate at the upper base, upwards only crenate, not so deeply incised as in *plarnica*. It much resembles *D. aspidioides* var. *subhusta* in habit.

25. *Dryopteris opposita* (Vahl) Urban, Symb. Antil. 4: 14. 1903.

Syn. *Polypodium oppositum* Vahl, Ecl. Amer. 3: 53. 1807; *Aspidium oppositum* Sw. Adnot. 67. 1829; Christ, Farnkr. 252. 1897; *Nephrodium oppositum* Diels, Nat. Pfl. 1¹: 172. 1899. *Aspidium conterminum* Willd. sp. 5: 249. 1810; *Nephrodium conterminum* Desv. Prod. 255. 1827; Bak. Syn. 268 (pt.); *Dryopteris contermina* O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 812. 1891. *Aspidium polyphyllum* Kaulf. Flora 1823¹: 362. *Polypodium Plumieri* Desv. Berl. Mag. 5: 316. 1811. *Aspidium strigosum* Fée, 11 mém. 78 tab. 22 fig. 2. 1866. *Aspidium Rivoirei* Fée, 11 mém. 76 tab. 21 fig. 3. 1866.

Var. *Polypodium rivulorum* Raddi, Pl. Bras. 1: 23 tab. 35. 1825; *Aspidium rivulorum* Link, Hort. Berol. 2: 119. 1833; Mett. Pheg. und Aspid. n. 193 (part.).

Type from Montserrat, leg. Ryan.

Specimens examined:

Martinique: Herb. Willd. n. 19698 (type of *A. conterminum*; HB); Sieber, Fl. Mart. n. 241 (= *A. polyphyllum* Klf.; HB); Hahn n. 23 (HB).

Guadeloupe: L'Herminier n. 153 (= *A. strigosum* Fée; HC); another specimen leg. L'Herminier is *A. Rivoirei* Fée (HB); Père Duss n. 220 (HC).

St. Vincent: Eggers n. 6753 (HC).

Grenada: Eggers n. 6028 (HC).

Montserrat: Ryan (HH, an type specimen?).

Puerto Rico: Sintenis n. 3977 (HB).

Cuba: Wright n. 820 pt. (HS).

Mexico: Colipa, Prov. Vera Cruz, Liehmann (HH). — Jalisco, Pringle n. 11794 (HC).

Costa Rica: Rio Virilla, Prov. San José, 3200', Donnell-Smith n. 5089 (HC). — Rio Turrialba, Prov. Cartago, 1600', Donnell-Smith n. 5087 (HC). — H. Pittier n. 10488 (HC).

Columbia: Lehmann n. 741 (HB), 4429, 5709 (HB, HC). — Lindig n. 354 (HB).

Venezuela: Borckel, Kosas, Preuss n. 1670 (HB).

Peru: S. Gavan, Lechler n. 2662 (HB). — Pöppig (HB).

Bolivia: Near Coroico, M. Bang n. 2316 (HH, HB).

Brasilia. A large number of specimens, especially from the southern provinces and all belonging to var. *rivulorum*.

The typical form is also recorded from Florida.

D. opposita is extensively misunderstood by most pteridologists, and the bundles in herbaria of specimens called "*conterminum*" include a mixture of widely different species. The species is recorded from all countries of tropical America, but it is in general impossible to say what the authors may have meant by their *conter-*

minum. The specimens from Chili and Argentina, which I have seen, belong to *D. argentina*.

The essential characters of *D. opposita* are: Rhizome erect with many fasciculated leaves. The leaf narrows very gradually through a large number of reduced pinnae nearly to the base of the stem. Pinnae opposite, horizontal, from a hastate base, i. e. the basal pair of segments are always enlarged, gradually tapering to the acuminate apex. Segments short, obtuse, with few (4—7) pair of simple veins. The underside in general glandulose, and the vascular parts more or less pilose. Texture firm, sometimes nearly coriaceous. To this species I refer a great many forms showing all the characters named above, but varying in size, texture, pubescence and the presence or want of an aërophore. Yet, the most different forms are connected by numerous transitional forms, and it seems to me rather impossible to distinguish good varieties, with exception of the var. *geraensis* described below. Looking again and again over the numerous specimens examined, I believe I am able to point out a somewhat constant difference between the West-Indian and the Brazilian plants, while the specimens from the continent outside Brazil are almost intermediate between the two extreme forms. As this difference covers a different geographical distribution, I find it right to separate out the Brazilian form as a variety. The two forms may be distinguished as follows.

1. *typica* (= *A. conterminum* Willd. = *A. polyphyllum* Klf.) — [Fig. 15]. Smaller than the next with the pinnae longer and broader (6—10 cm. long by 1 cm. broad); texture thinner, the edges not revolute; no aërophore; segments oblong, obtuse, rather oblique. Underside densely glandulose; pubescence sparsely; 4—6 pair of veins.

2. var. *rivulorum* (Raddi) C. Chr. apud Rosenstock, Hedwigia 46: 120. 1906 — [Fig. 16]. Leaf upto 1 m. long, 7—10 cm. broad, more rigid with revolute edges. Pinnae short, 3—4 cm., very acuminate, often with an aërophore at their base, costae and veins more or less hairy. Segments short, nearly triangular, a little oblique, about 4 pair of veins.

This form very common in southern Brazil is no doubt *P. rivulorum* Raddi, RADDI's figure agreeing very well with it. METTENIUS considered RADDI's plant a distinct species, well characterized by the presence of an aërophore; but his *Aspidium rivulorum* includes the numerous forms which I now refer to *D. pachyrachis*, a species with only a few pair of reduced pinnae. One often finds, however, in the larger specimens of this variety a distinct aërophore, and Prof. ROSENSTOCK, thinking that this character is accompanied by a nearly total want of hairs, has therefore named such forms var. *Mettenui* Ros. Hedwigia 46: 120. 1906. Still it has been impossible for me to find out constant characters by which the proposed variety can be determined.

A form distinguished by its size is var. *longissima* n. var.

Columbia: Santa Marta, leg. H. H. Smith n. 1008 (HC).

Lamina $1\frac{1}{2}$ m. longa, 2 dem. vel ultra lata, pinnis maximis 11 cm. longis, 1 cm. latis, lineari-acuminatis; textura minus firma.

The following variety is very different, in habit very similar to small forms of var. *rivulorum*, but so unlike this in its few reduced pinnae, quite glabrous leaf and its inframedial sori, that it possibly represents a good species.

var. *geraensis* n. var.

Brazil: Minas Geraes, Caldas, in ripa aquaeductus, Hj. Mosén n. 4622 (HS). — Ibid. ad rivulum campi, Hj. Mosén n. 2153 (HS).

Varietas (vel potius subspecies) *D. oppositae*, habitu typo similis, differt: lamina 2—2 $\frac{1}{2}$ dem. longa, c. 7 cm. lata, glaberrima, pallida, firmo-herbacea, ad basin brevius attenuata; stipitibus 6—8 cm. longis, pinnis reductis paucis, 3—4 jugis, infimis hastatis nec auriculiformibus, mediis c. 4 cm. longis, 7—8 mm. latis, basi dilatatis et aërophoro parvo instructis, subtus dense glandulosis, glandulis aureis. Venis 3—5 jugis; soris costulae magis quam margini approximatis. Indusiis persistentibus, glandulosis.

26. *Dryopteris riopardensis* Rosenstock, Hedwigia 46: 121. 1906 — [Fig. 17].

Type from Brazil: Rio Grande do Sul, Rio Pardo, leg. Jürgens n. 282 (HR!).

Intermediate between *D. opposita* and *D. pachyrachis* var. *platyrachis*, differing from both in its thin texture, from the former also in pubescence, being nearly quite glabrous, in its long pinnae with very obtuse segments and in its medial sori, from the latter, though resembling it in pubescence, in the absence of the large red glands on the underside and in having more pair of reduced pinnae and a much shorter stem.

27. *Dryopteris coarctata* (Kze.) C. Chr. Ind. 258. 1905.

Syn. *Aspidium coarctatum* Kunze, Bot. Zeit. 1845: 287; Mett. Aspid. 77.

Type from Venezuela: Caracas, leg. Moritz n. 80 (HB!), also Fendler n. 177 (HB) and Eggers n. 13102 (HH).

Eudryopteris rhizomate erecto, nudo, radicibus numerosis ramosis instructo. Stipitibus dense fasciculatis, brevissimis, raro ad 2 cm. longis, rigidis, pubescentibus, ad basin squamis rufis, acuminatis, $\frac{1}{2}$ cm. longis instructis. Lamina oblanceolata, 2—3 dem. longa, supra medium 3—4 cm. lata, versus apicem acuminatum breviter attenuata, versus basin longe et gradatim attenuata, membranacea, in siccitate fragillima, pallide viridi ad raches costasque utrinque pubescente, sparse ciliata, supra minute hirta, subtus dense et minute glandulosa, bipinnatifida. Pinnis approximatis, alternis vel suboppositis, horizontaliter patentibus, numerosis (30—40 jugis), multis (10—15 jugis) inferioribus gradatim reductis (Typus II), auriculiformibus vel triangulari-hastatis, infimis vix $\frac{1}{2}$ cm. remotis, maximis supramedialibus $1\frac{1}{2}$ —2 $\frac{1}{2}$ cm. longis, $\frac{1}{2}$ cm. latis, oblongis, basi dilatata sessilibus, obtusis vel rotundatis vel interdum subacutis, apice crenato vel integro excepto pinnatifidis. Laciniis 6—8 jugis, ovato-oblongis, obtusis, integris, marginibus paulum revolutis, lacinia basali anteriore

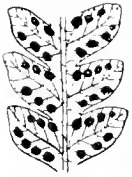
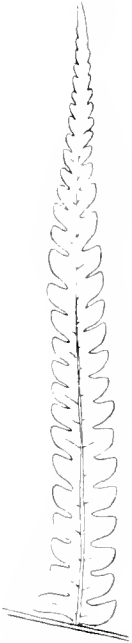


Fig. 15. *D. opposita* (Vahl) Urban, *typica*. Sieber n. 241.

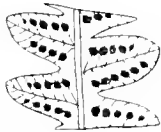
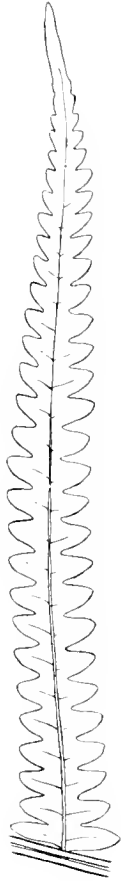


Fig. 17. *D. riopar-*
densis Ros.

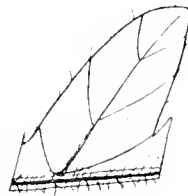
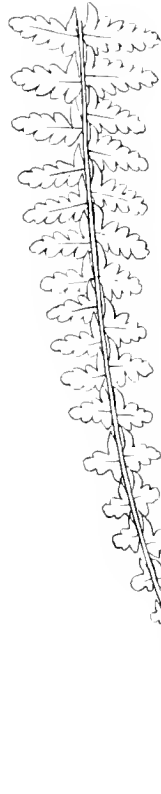
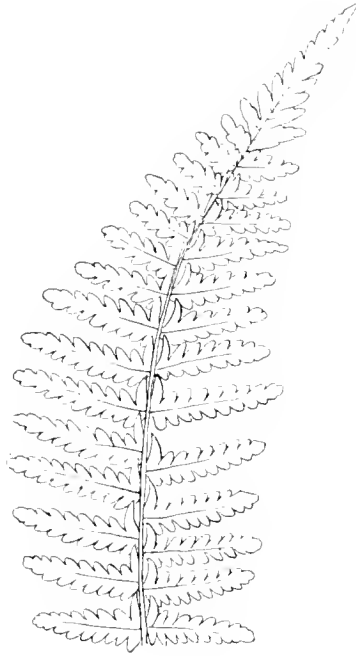


Fig. 18. *D. coarctata* (Kze.) C. Chr. Eggers n. 13102.

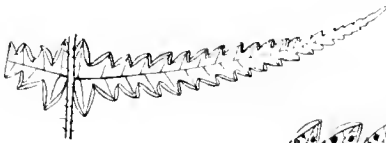


Fig. 16. *D. opposita* (Vahl) Urban
var. *riputorum* (Raddi) C. Chr.

dimidio majore, acuta, rachin vel laciniam basalem posteriorem pinnae superioris tegente. Venis 2–3 jugis, remotis, distinctis, simplicibus, vena basali anteriore sinum attingente saepe sola sorifera, interdum in lacinia 2–4 venis soriferis. Soris majusculis, globosis, submarginalibus. Indusio parvo, cito deciduo (“dimidiato reniforme, tenerum, margine ciliatum” Mett.).

I have given a new diagnosis of this pretty and distinct but forgotten species after EGGERS' specimens, consisting of five plants with about 20 leaves of which some are not more than 8–10 cm. long by 1 cm. broad. They agree to the smallest details with the two leaves in HB, believed to be from the original specimen, and I therefore consider this form the typical one. In the shape and reduction of the lamina the species resembles somewhat small forms of *D. opposita*, but it differs in several characters: smaller size, pinnae being rarely more than 2 cm. long, obtuse, fragile in texture, colour pale, the upperside pubescent also between the veins, only 2–3 pair of veins, upper basal segment alone enlarged, etc.

From this type differ some specimens in HB.

1. forma pinnis acuminatis.

Venezuela, Gollmer, Lansberg (HB).

2. A typo differt: majore, foliis 5 dm. longis, 7–8 cm. latis, pinnis infra-medialibus maximis, 4 cm. longis, 1 cm. latis, laciniis 12–15 jugis, venis 4–5 jugis, textura tenuiter membranacea.

Columbia: Bogotá, 2600 m., Lindig n. 75 (HB). — Popayan, Lehmann n. 3451 pt. (HB). — ?Bogotá, Triana (HB).

3. var. *longipes* n. var.

A typo differt: foliis longe stipitatis, stipitibus 10–12 cm. longis, gracilibus; lamina versus basin brevius attenuata, pinnis inferioribus 4–6 jugis reductis, infimis 2 cm. remotis. Soris inframedialibus.

Columbia: Alto de Aegnar, 2800 m., Lehmann n. XXI (HB = *Nephrodium coarctatum* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 444. 1904).

It is possibly better to consider this variety a species of its own, especially because of the position of the sori. The underside of the lamina is extraordinarily densely and distinctly glandulose, the glands dull.

28. *Dryopteris panamensis* (Presl) C. Chr. — [Fig. 19].

Syn. *Nephrodium panamense* Presl, Rel. Haenk. 1: 15. 1825; *Lastrea panamensis* Presl, Tent. 76. 1836. *Polypodium litigiosum* Liebm., Mexico Bregner 53 (Vid. Selsk. Skr. V. 1: 205). 1849; *Aspidium exsudans* Fourn. Mex. plant. 1: 93. 1872; *A. conterminum* var. *resiniferum* Mett.; Kuhn apud Krug, Engl. Jahrb. 24: 115. 1897.

Type specimen from Panama, leg. Haenke (Museum d. Kgr. Böhmen, Prag!).

Eudryopteris rhizomate erecto, apice squamis paucis instructo. Stipitibus fasciculatis, brevibus (3–4 cm. longis), stramineis, glabris vel paulum pubescentibus, basi squamis nonnullis vestitis. Lamina lanceolata, $\frac{1}{2}$ –1 m. longa, ad basin gradatim

sed breviter attenuata, gramineo-viridi, membranacea vel subherbacea, ad rachin et costas pilis albidis mollibus decidue pilosa, subtus ubique glandulis sessilibus rubris vel aureis dense instructa, bipinnatifida. Pinnis numerosis, subapproximatis alternis vel suboppositis, sessilibus basi dilatatis, lineari-lanceolatis, acuminatis, erecto-falcatis, saepe 10 cm. vel ultra longis, $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ cm. latis, inferioribus gradatim minoribus, imis inter se 3—4 cm. distantibus, vix auriculiformibus, saepe anguste linearibus, hastato-ligulatis. Laciniis linearibus, multo obliquis, saepe distincte falcatis, acutis vel obtusis, marginibus integris planis, raro paulum revolutis, basalibus (praesertim anteriore) distincte longioribus. Venis indivisis, obliquis, 7—9 jugis. Soris margini approximatis; indusiis cito evanescentibus, ovato-reniformibus, glandulosis et interdum parce ciliatis.

Area: Mexico-(?)Ecuador. Cuba, Jamaica, Puerto Rico.

Specimens examined:

Mexico: Mirador, Liebmann (HH = *Pol. litigiosum* Liebm.). — Colipa, Liebmann (HH). — Vallée de Córdoba, Bourgeau n. 1442 pt., 2356 (HB. HH). — Orizaba, Bourgeau n. 2361, 2786 (HB. HH). — Córdoba, Kerber n. 5 (HB. HC) — et alia leg. Sartorius, Schaffner, Lenormand, Müller (HB).

Guatemala: Coban 4300', v. Türkheim ed. Donnell-Smith, n. 168 (HB). — Volcan Tecuamburro 6000', Heyde & Lux ed. Donnell-Smith n. 4683 (HB). — Zamorra 5500', Heyde & Lux ed. Donnell-Smith n. 3247 (HB). — Santa Rosa, Heyde & Lux, ed. Donnell-Smith n. 3246 (HB. HC). — Bernoulli & Cario n. 235 (HC), 375 (HB. HC).

Honduras: San Pedro Sula, 800 m., C. Thieme ed. Donnell-Smith n. 5674 (HB. HC).

Costa Rica: Hajuelita 3000', Donnell-Smith n. 5090 (HB). — Cartago, J. J. Cooper ed. Donnell-Smith n. 6050 (HB. HC. HS). — Rio Virilla 3200', Donnell-Smith n. 5089 (HB). — San José 1179 m., Tripet n. 14 (HC); Carl Hoffmann n. 266, 834 (HB). — Terraba, Pittier n. 3558 (HB). — San José de Guadalupe 1500 m., Pittier n. 4892 (HC). — La Verbena, Pittier n. 8803 (HC). — San José, Tonduz n. 10885 (HC). — Pittier n. 7996 (HB). — Polakowsky n. 82, 90 (HB). — Meseta, A. Alfaro n. 16525, 16852 (HC). — Capelladas, Alfaro n. 17142 (HC). — Navarro, Wereklé 1905 (HC). — San Matéo 250 m., P. Biolley 1906 n. 2 (HC).

Panama, Haenke (Mus. Kgr. Böhmen).

Ecuador: Andes quitenses 1600—2000 m., Lehmann n. 135 (HB). — (Rather doubtful.)

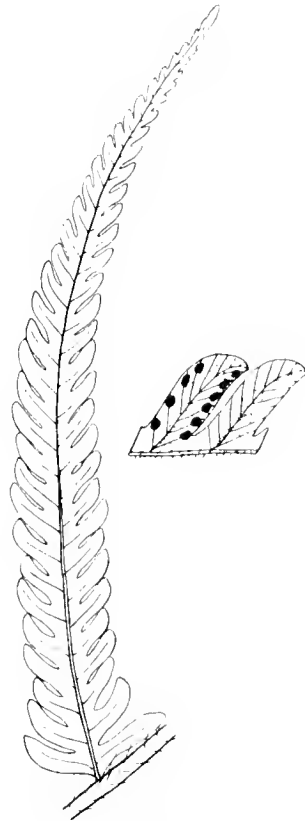


Fig. 19. *D. panamensis* (Pr.)
C. Chr.

Cuba: El Guama, Prov. Pinar del Rio, Wm. Palmer & Riley n. 137 (1900) (III).
 Jamaica: Middleton, Stengel (HB). — Mt. Airy, W. R. Maxon n. 855 (HC). —
 Banks of Ginger River, W. R. Maxon n. 828 (HC).
 Puerto Rico, Balbis (HB).

var. *Gonzalezii* Christ n. var.

Mexico: Cerro de S. Felipe, Oaxaca 2000 m., Gonzalez X. 1900 (HC).

Habitu typo omnino similis, differt: lamina glaberrima, subtus eglandulosa.

This species, evidently very common in Central America, has during the last half century been referred to *D. opposita* by all pteridologists with exception of FOURNIER, who named it *Aspidium exsudans* (Liebm.), under which specific name LIEBMANN'S specimens were distributed. FOURNIER has, however, overlooked, that LIEBMANN had published the species as *Polypodium litigiosum*; probably he has changed the name in the proof, as the name "exsudans" is to be found in two places in the notes accompanying the diagnosis. I have called the species *Dryopteris litigiosa* (Liebm.) C. Chr. on the labels of the numerous specimens seen by me, but having recently seen the type specimen of *Nephrodium panamense* Presl through the kindness of Dr. E. BAYER, curator of the "Museum des Königreiches Böhmen" of Prague, it became necessary to change the name to *panamensis* and reduce *P. litigiosum* Liebm. to a mere synonym, because the plant of PRESL belongs to the same species.

Although *D. panamensis* resembles *D. opposita* in some respects, in its densely glandulose under surface and its enlarged basal segments, it is in its most developed form a very distinct species, in habit totally different from *D. opposita*, and also differing from this in its much longer and broader pinnae, its much longer and often falcate segments with more veins, in its thinner texture, its rarely exactly opposite pinnae, and in its proportionally few, distant reduced pinnae, the lowermost not being very small, but as a rule ligulate.

Polypodium gracilentum Jenman, Bull. Dept. Jamaica 4: 129. 1897; *Dryopteris gracilenta* C. Chr. Ind. 268. 1905 seems to me ex descriptione to be this species.

29. *Dryopteris silviensis* Hieron. Hedwigia 46: 330 tab. 5 fig. 7. 1907.

Type from Columbia: prope Silvia, leg. Stübel n. 140 part. (HB!).

Rhizome wanting. Leaf downwards suddenly narrowed with about 9 pairs of auriculiform or even glanduliform pinnae. Sporangia glabrous.

30. *Dryopteris delicatula* (Fée) C. Chr.

Syn. *Phegopteris delicatula* Fée, 11 mém. 51 tab. 20 fig. 1 1866.

In HB and HC are to be found two specimens from Guadeloupe, leg. L'Hermier, determined by FÉE as *Phegopteris hydrophila* Fée, 11 mém. 56 tab. 13 fig. 3; a similar specimen from the same island was collected by Mazé n. 916 (HC). Comparing these specimens with FÉE'S figures and descriptions I find that they can not

be *Ph. hydrophila*, but that they agree very well with the figure of *Ph. delicatula*; about this species FÉE says: "aucune espèce connue n'a dans le port une pareille souplesse; elle est délicate dans toutes ses parties", and the specimens seen are remarkable for their delicate leaves and small size; *Ph. hydrophila* is, judging from the figure, a larger species with longer and more deeply incised pinnae; it may however be doubted, if it is really distinct from *D. delicatula*. The two specimens leg. L'Herminier seen by me are namely not quite identical. The specimen in HC agrees exactly with the figure of *D. delicatula*; the sori are supramedial and the underside densely glandulose; the specimen in HB differs from the other in its sori being placed near the costa — as described for *Ph. hydrophila* — and the underside is very sparsely glandulose. Still in size, texture, habit and pubescence the two specimens agree very well. In both specimens the sori are furnished with a persistent, setose indusium.

Rhizome erect, densely fibrillose. Stems fasciculated, very slender, subglabrous, gray stramineous, rather short. Lamina about 3 cm. long, 5—6 cm. broad, delicate, gradually narrowed to both ends, rather densely hairy along rachis, costae and veins above, the underside finely and shortly hairy both along the costae and veins and on the parenchyma, and more or less glandulose with red, sessile glands. Lowest pinnae gradually reduced, largest ones subopposite or alternate, 3—4 cm. long, 8—10 mm. broad at the middle, obtuse or shortly acuminate. Segments 6—8 to a side, obtuse with 1—2 obtuse teeth at apex, the upper basal one enlarged. Veins about 3 to a side.

The species is a near ally of *D. sancta*, from which it differs by its equal-sided pinnae and pubescent under surface. *Nephrodium caribaeum* Jenman, Journ. Bot. 1886: 270; Bull. Dept. Jamaica 3: 21. 1896; *Dryopteris caribaea* C. Chr. Ind. 257. 1905 may be the same species.

31. *Dryopteris physematioides* (Kuhn & Christ) C. Chr. Ind. 284. 1905.

Syn. *Aspidium physematioides*, Kuhn & Christ apud Krug, Engl. Jahrb. 24: 115. 1897.

Type from San Domingo: Valle nuevo, 2270 m., leg. Eggers n. 2244 (HC).

Not unlike *D. delicatula*, but less hairy and the segments somewhat incised with 2—3 lobes, which in the mature leaf are reflexed, the leaf resembling a *Cheilanthes*. Rachis, costae, costulae and margins furnished with some long, white hairs; the leaf otherwise glabrous and without glands; veins 4 to a side, sori medial, exindusiate. Shape of lamina agreeing with type II.

A rather doubtful species, founded on two leaves. In HB two specimens without indication of locality are found, which very much resemble this species but are furnished with a distinct, reniform, hairy indusium.

32. *Dryopteris sancta* (L.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813. 1891.

Syn. *Acrostichum sanctum* L. Syst. Nat. ed. X. 2: 1320. 1759; *Potypodium sanc-*

tum Sw. Fl. Ind. occ. prod. 133. 1788; *Phegopteris sancta* Fée, Gen. Fil. 243. 1852; *Aspidium sanctum* Mett. Pheg. und Aspid. 76 n. 181. 1858; Christ, Farnkr. 252; *Nephrodium sanctum* Bak. Syn. Fil. 267. 1867; Jenman, Bull. Dept. Jamaica II. 3: 20. 1897. — *Phegopteris tenella* Fée, Gen. 243. 1852; 7 mém. 62 tab. 25, fig. 2. 1857.

This species, well-known from earlier times (Sloane tab. 49 fig. 2), is in its typical form easily recognizable by its small size — the whole plant being often only 10—15 cm. high — by its thin, but rather firm, glabrous grass-green leaf, which is often finely glandulose on the underside, and especially by its unequal-sided pinnæ, their lower side being very reduced and excepting the basal segment, which as a rule is quite free and somewhat lengthened, only a narrow serrature with very oblique teeth along the midrib of the pinnæ, while the upper segments are considerably longer and more patent; the upper basal segments is always much the largest and with the next following two or three often quite free and not rarely with lobed margins. I have seen no indusium.

Among others I have seen the following specimens of this typical form:

Jamaica, Swartz (HH). — Maxon n. 1829 (HH).

San Domingo: Barrabas, C. Raunkiaer 1905 (HH).

Cuba: Arrogo de Pedro, 500 m., Eggers n. 4885 (HC).

Puerto Rico, Sintenis n. 5828. 6581 (HC). Ventenat (HH).

Dominica, Eggers n. 456. 2780 (HC).

The species is also recorded from Guatemala and Ecuador (Sodirol).

A very different variety of this species, but connected with the type by numerous transitions, is:

var. *Balbisii* (Sprengel) — [Fig. 20].

Syn. *Polypodium Balbisii* Sprengel, Nova Acta 10: 228. 1821 (non *Dryopteris Balbisii* Urban; C. Chr. Ind. 253 = *D. Sprengelii*), according to identification by Prof. Hieronymus, and it also may be *Nephrodium sanctum* var. *magnum* Jenman, Bull. Dept. Jamaica 3: 20. 1906. In its most developed form this variety is very unlike the typical *D. sancta*. Leaf 3 dm. long, upto 10 cm. broad, bipinnate, the pinnæ with many pairs of free pinnulæ only connected with a very narrow wing to the midrib. The larger pinnæ are nearly equal-sided, while the smaller on the upper part of the leaf resemble the pinnæ of the typical form. The free pinnulæ linear, 1—1½ cm. long, about 2 mm. broad with more than their own breadth between them, the anterior edge deeply serrate, the posterior one less incised or

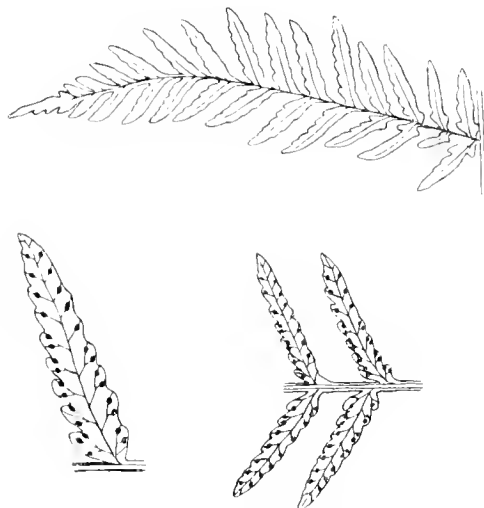


Fig. 20. *D. sancta* (L.) O. Ktze. var. *Balbisii* (Spr.).

linear, 1—1½ cm. long, about 2 mm. broad with more than their own breadth between them, the anterior edge deeply serrate, the posterior one less incised or

nearly entire; basal segments deeply lobed at their base, the leaf thus being nearly tripinnatifid. Veins upto 10 to a side, the lower furcate in the teeth or in the larger lobes pinnate.

San Domingo: Rio Mameges, Eggers n. 2540 (HH). — Le Preneloup n. 717 (HC).
Puerto Rico, Sintenis n. 403 (HC).

33. *Dryopteris consanguinea* (Fée) C. Chr.

Syn. *Aspidium consanguineum* Fée, 11 mém. 76 tab. 20 fig. 3.

Type from Guadeloupe, leg. L'Herminier (n. 10? HB).

Martinique, Père Duss (HB).

Dominica: in silvis prope Rorehill, Eggers n. 454 (HB. HC).

Trinidad, N. & G. Smith n. 1360 (HB).

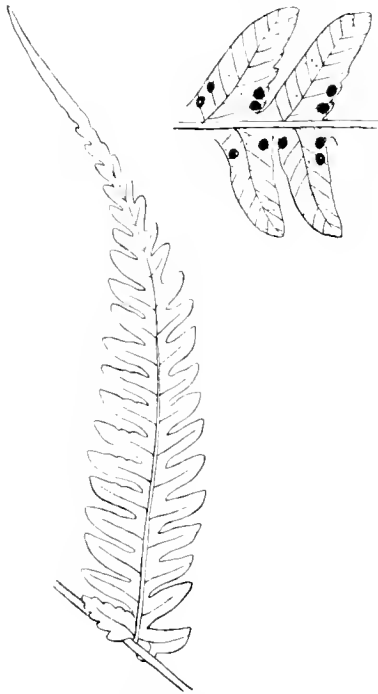


Fig. 21. *D. consanguinea* (Fée) C. Chr.,
l. Père Duss.

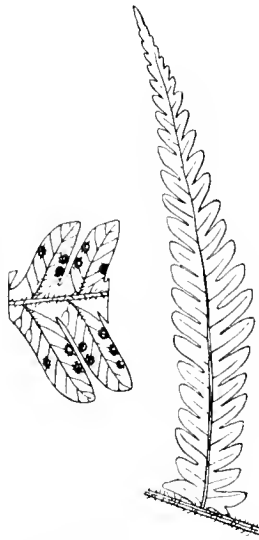


Fig. 22. *D. sculpturoides*
(Fée) C. Chr. From the type
specimen.

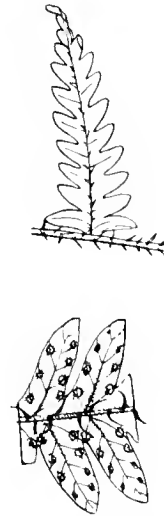


Fig. 23. *D. Funckii*
(Mett.) O. Ktze.
From the type
specimen.

Rhizomate lignoso, c. 1 cm. crasso, breviter repente, adscendente vel suberecto, apice squamis duris ovato-subulatis vestito. Stipitibus subfasciculatis, gracilibus, fusco-stramineis, basi fusciscentibus et sparse squamosis, glabris, superne sulcatis, ad 10 cm. longis. Lamina lanceolata, 5—7 dem. longa, medio 12—14 cm. lata, versus apicem pinnatifidum decrescente, versus basin longe et gradatim attenuata (Typus II), submembranacea vel firme herbacea, rachibus et costis sulcatis superne sparse pubescentibus exceptis omnino glabra, sed subtus glandulosa, bipinnatifida. Pinnis

numerosis, 30 vel ultra, omnibus oppositis, erecto-patentibus, inferioribus gradatim reductis, infimis auriculiformibus, 4 cm. distantibus, inframedialibus maximis, 2 cm. remotis, 8 cm. longis, $1\frac{3}{4}$ cm. latis, sessilibus, lanceolatis, e medio versus apicem caudato-acuminatum attenuatis, inaequilateralibus, apice excepto ad alam 1 mm. latam pinnatifidis. Laciniis approximatis, obtusis, c. 4 mm. latis, integris vel leviter crenato-serratis, parum obliquis, posterioribus 6 mm., anterioribus 8 mm. longis, basalibus latioribus vix longioribus, anteriore rachin subtus tegente, posteriore interne auriculata auricula rachin supra tegente. Venis 8—9 jugis, indivisis vel in laciniis basalibus furcatis, superne prominulis. Soris fere marginalibus, parvis. Indusiis persistentibus, reniformibus, maturis subcoriaceis.

I have redescribed this species after the specimens from Martinique, leg. Père Duss, which exactly agree with FÉE's figure and which I take for the typical form. EGGENS' specimens are similar but smaller: Leaf 2—4 dm. long, 6—9 cm. broad, largest pinnae 5 cm. long, 1 cm. broad, the segments with only 3—5 pair of veins, otherwise it is typical. — It is one of the most well-marked species of the whole group, very characteristic by its unequal-sided, caudate-acuminate pinnae, the basal segments of which imbricate the rachis as in *D. limbata*. It resembles *D. sancta* in the shape of the pinnae with the shorter lower segments, and it has, probably, often been confounded with that species, from which it differs by its opposite, caudate, not so deeply incised pinnae, by its prominent veins, more glandulose underside and persistent indusium.

34. *Dryopteris scalpturoides* (Fée) C. Chr. Ind. 291. 1905 — [Fig. 22].

Syn. *Phegopteris scalpturoides* Fée, 11 mém. 51. 1866. *Aspidium rigidulum* Mett.: Kuhn, Linnæa 36: 109. 1869; *Nephrodium rigidulum* Bak. Syn. 496. 1874; *Dryopteris rigidula* O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813. 1891. .

Type specimen from Cuba: Monte Verde, leg. Wright n. 820 (HB. HS!). Also leg. Palmer & Riley n. 195, in mountains near El Guama, Province of Pinar del Rio, $\frac{2}{3}$ 1900 (HH).

In habit between *D. opposita* and *D. panamensis*, in its coriaceous texture like *D. firma*, the typical form eglandulose on the under surface. Rhizome erect, the leaves spreading, shuttle-cock form, very short-stalked, and downwards gradually narrowed through many hastate-tripartite auricles (type II) almost as in *D. opposita*, upwards rather suddenly narrowed to the apex, broadest a little above the middle, hairy on rachis and the upperside, sparsely pubescent on costae and veins beneath. Largest pinnae about 6 cm. long by 1 cm. broad, broadest at the middle, sometimes (as in the type specimen) unequal-sided, the middle lower segments being somewhat enlarged. Segments closely placed, rather oblique, the basal one the largest and the posterior basal one often with an auricle, which covers the upperside of the rachis. Veins 5—6, prominent on the upperside, the lowest or the two lowest posterior ones often furcate. Sori near the edge. Indusium reniform, setose.

The species is recorded from Jamaica by JENMAN (Bull. Dept. Jam. 3: 22. 1896,

Nephrodium rigidulum). His plant is evidently identical with the following variety, which does not exactly agree with the specimens from Cuba:

var. *jamaicensis* n. var.

Jamaica: Mt. Diabolo, 2000', L. M. Underwood n. 1826 (HC).

A typo differt: minus coriacea minus pubescenti vel rachi costisque superne exceptis subglabra, subtus dense glandulosa, glandulis aureis. Venis omnibus indivisis.

35. *Dryopteris Funckii* (Mett.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2; 812. 1891; Hieron. Hedwigia 46: 334 — [Fig. 23].

Syn: *Aspidium Funckii* Mett. Ann. sc. nat. V. 2: 246. 1864; *Nephrodium Funckii* (sic!) Bak. Syn. Fil. 496. 1874.

Type from Venezuela: Sierra Nevada, leg. Funck n. 502 (HB).

Columbia: Lehmann n. 6956 (HB).

An andine species, well-marked by its rather stiff, fragile texture, dark-green colour and especially by its scales.

Rhizome erect with many densely fasciculated leaves at its apex; the bases of the stipes are nearly quite hidden by a dense mass of long, thin, red-brown scales. Stem very short. Lamina c. 5 dem. long by 5 cm. broad at the middle, downwards very gradually narrowed with numerous reduced pinnae, almost as in *D. opposita* (type II). Rachis rather strong, hairy and like costae beneath furnished with black-brown, acuminate scales. The pinnae of the lower half of the lamina reflexed, the lowermost very small with distances of about 1 cm. between them. Upper surface of the leaf pubescent, under one glabrous. 4—5 pair of veins; sori supra-medial with a distinct, setose indusium.

HIERONYMUS distinguishes 3 varieties from Columbia and Peru (Hedwigia 46: 335. 1907).

36. *Dryopteris firma* (Bak.) C. Chr. Ind. 266. 1905 — [Fig. 24].

Syn. *Nephrodium firmum* Baker; Jenman, Journ. Bot. 1879: 260; Bull. Dept. Jamaica n. s. 3: 68. 1896.

Type from Jamaica. A specimen in HB. leg. JENMAN is probably an authentic one; with it exactly agrees another specimen from the type locality: Blue Mountain Peak, 6—7000', leg. L. M. Underwood n. 1435 (HC).

A very distinct species, resembling *D. scalphuroides* in texture and in its prominent veins, but widely different in having a creeping rhizome, which is clothed at its top by a dense cluster of brown scales, in its setose sporangia, and especially in its leaf being only very slightly reduced towards the base or sometimes totally wanting reduced pinnae. The lower pair of the larger pinnae are somewhat shortened and reflexed and below them sometimes one pair of very small auriculiform pinnae can be found. The lamina is glabrous with exception of the sparsely and shortly pubescent rachis and costae above; the underside is

sometimes furnished with a few red-yellow glands. Pinnae distinctly articulated to rachis, at their basal part often incised to rachis. Veins about 7, not rarely furcate, distinctly prominent on the upperside. Sori near the edge; indusium not found.

37. *Dryopteris Santae Catharinae* Rosenstock, *Hedwigia* 46: 126. 1906 — [Fig. 25].

Type from Brazil: Prov. S. Catharina, Joinville, leg. Stier n. 15 a (HR!); Lages, Spannagel n. 50 a (HR).

From the other creeping species easily recognizable by its almost quite glabrous leaf with very regularly incised pinnae, the leaf in habit recalling large forms of *D. concinna*.

38. *Dryopteris Jürgensii* (Rosenst.) C. Chr. *Ind.* 663. 1906; Rosenst. *Hedwigia* 46: 126. 1906 — [Fig. 26].

Syn. *Nephrodium Jürgensii* Rosenstock, *Festschrift Albert von Bamberg* 63. Gotha 1905.

Type from Brazil: Rio Grande do Sul, Sta. Cruz 650 m., leg. C. Jürgens n. 198 (HR!).

Marked by its very long and narrow pinnae (18 cm. long by 1½ cm. broad), which are somewhat attenuated towards their base, and by the broad, open sinus between the segments. 8—9 pairs of simple veins. Sori close to the margin with a setose indusium.

33. *Dryopteris Mosenii* sp. nov. — [Fig. 27].

Brasília: Prov. Minas Geraes: Caldas. In ripa uliginosa umbrosa annis Rio Capivary, leg. Hj. Mosén ^{25/II} 1873 n. 2161 (HS!).

Eudtyopteris rhizomate horizontaliter repente, apice adscendente, squamis parvis linearibus brunneis vestito. Stipitibus c. 1 cm. remotis, stramineis basi fuscescentibus, glabris, ad pinnas infimas 2½ dem. longis. Lamina c. 6 dem. longa, infra medium 1½ dem. lata, ad apicem breviter acuminatum gradatim attenuata, versus basin abrupte reducta, firmo-herbacea, pallide viridi, supra ad costas albido-furfurea, subtus ubique pilis hamatis albidis patentibus deciduis breviter hirta et glandulis pallidis ubique minute glandulosa, marginibus ciliatis, bipinnatifida. Rachibus quadrangularibus, stramineis, minute glandulosis et pilis albidis nonnullis deciduis instructis. Pinnis inferioribus 3—4 jugis valde reductis, bipartitis, 6 cm. inter se distantibus, oppositis, superiore jugo paulo reducto reflexo (Typus V), ceteris c. 20 jugis suboppositis vel sursum alternis, horizontalibus, sessilibus, lanceolatis, acutis 7—8 cm. longis, 2 cm. latis. Laciniis c. 20 jugis, approximatis, ala 1½ mm. lata connectis, fere rectis, acutis, integris, basalibus vix auctis. Costis, costulis venisque stramineis utrinque prominentibus. Venis indivisis, 10—12 jugis, infima posteriore paulum supra sinum acutum angustum marginem attingente. Soris parvis, luteis, globosis, medialibus. Indusiis pallidis, ciliatis, glandulosis, mox deciduis.

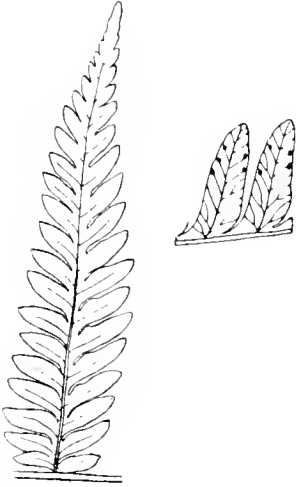


Fig. 24. *D. firma* (Bak.) C. Chr.
I. Jenman.

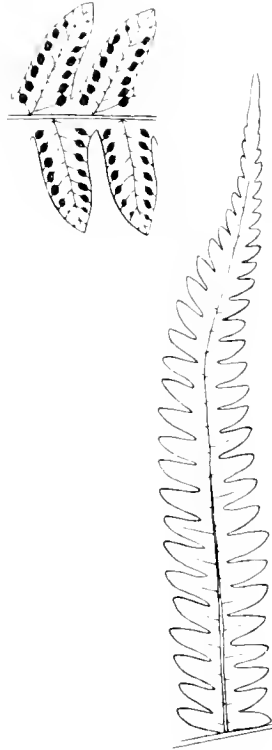


Fig. 25. *D. Santae Catharinae* Ros.

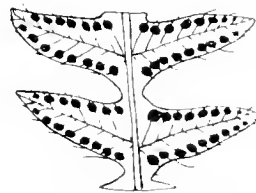


Fig. 26. *D. Jürgensii*
(Ros) C. Chr.

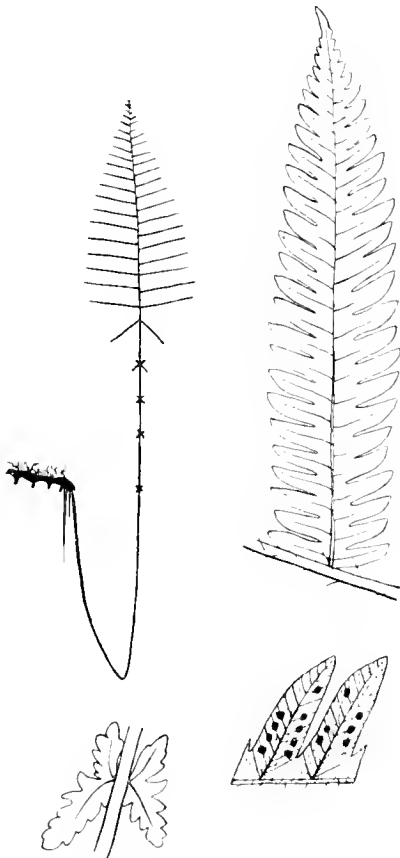


Fig. 27. *D. Mosenii* C. Chr.
Lower reduced pinnae, nat. size.

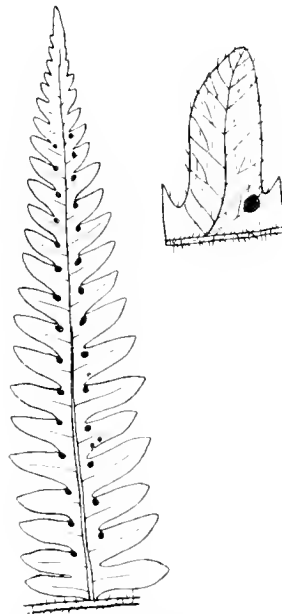


Fig. 28. *D. pseudomontana*
(Hier.) C. Chr. I. Jürgens.

A very distinct and pretty new species, differing from the other creeping species by its suddenly reduced bipartite lower pinnae, by its pale colour and whitish pubescence.

40. *Dryopteris pseudomontana* (Hier.) C. Chr. Index 286. 1905; Rosenstock, Hedwigia 46: 126. 1906; Hieron. Hedwigia 46: 344. 1907 — [Fig. 28].

Syn. *Aspidium pseudomontanum* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 373. 1896; *Nephrodium pseudomontanum* Rosenst. Hedwigia 43: 225. 1904.

Type from Argentina, leg. Niederlein n. 237 (HB).

Brazil: Prov. Rio Grande do Sul, Jürgens (HB), Schmalz n. 45 (HR). — ?Glaziov n. 4434 (HB. HC. HH. HS).

Also recorded from an island in the lake Titicaca.

A rather faintly characterized species, possibly best marked by its subdeltoid shape of the pinnae. In the two specimens examined as a rule only the lowest anterior vein of the segment bears a sorus, while in the specimen leg. Glaziov the majority of veins are soriferous. This specimen differs also from the others by its dark colour and closely placed segments. The lamina narrows downwards gradually through upto 6 pairs of distant auriculiform pinnae.

41. *Dryopteris rivularioides* (Fée) C. Chr. apud Rosenstock, Hedwigia 46: 125. 1906. — [Fig. 29].

Syn. *Aspidium rivularioides* Fée, Cr. vase. Brés. 1: 148 tab. 50 fig. 1. 1869. *Nephrodium pseudothelypteris* Rosenstock, Hedwigia 43: 225. 1904; *Dryopteris pseudothelypteris* C. Chr. Ind. 286. 1905.

Type from Southern Brazil (Rio?); leg. Glaziov n. 2358 (HH. HS!).

Besides the specimens mentioned by ROSENSTOCK in Hedwigia 43 and 46 I have examined the following, all from Southern Brazil:

Glaziov n. 6966 (HS), 7266 (HH. HB), 22634 (Goyaz, HB). — Minas Geraes: Caldas, Regnell n. III. 1446 a (HS); Mosén n. 2166, 2169, 2178, 2179 (HS). — Friburgo, R. Mendonça n. 394 (HB). — Rio, P. Dusén (HC).

This variable species is probably very common in southern Brazil and till recently confounded with *D. opposita*, from which it differs not only in habit but also in important characters, as e. g. the wide-creeping rhizome and its often furcate veins. I have nothing to add to ROSENSTOCK's excellent descriptions. There is no doubt that *Neph. pseudothelypteris* Ros. is the same as *Aspid. rivularioides* Fée. The original specimens seen of this latter show a long narrow form, while *N. pseudothelypteris* in its most developed form is a large broad-leaved plant with the segments often lobed.

As a somewhat more different form but in all essential characters agreeing very well with the type, I refer hereto as a variety:

var. *Arechavaletae* (Hieron.).

Syn. *Aspidium Arechavaletae* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 370. 1896; *Dryopteris*

Arechavaletae C. Chr. Ind. 252. 1905. *Polypodium camporum* Lindman, Ark. för Bot. 1: 228 tab. 10 fig. 13. 1903; *Dryopteris camporum* C. Chr. Ind. 256. 1905.

Type from Uruguay: Montevideo, leg. Arechavaleta n. 419 (HB!). — Other specimens seen:

Uruguay: Santa Lucia, M. B. Berro n. 1258 (HC).

Brazil: Friburgo, R. Mendonça n. 849 (HB). — S. Catharina. S. Francisco, E. Ule n. 74 (HB). — Rio Grande do Sul, Cima da Serra, Lindman n. A. 1547 (HS).

Stem rather short, strong, rigid. Lamina smaller with many pair of auriculi-form pinnae, more compact and stiffer than the type. Both surfaces, yet especially the under one with many distinct, yellow glands. *P. camporum* Lindm. is the same form down to the smallest details.

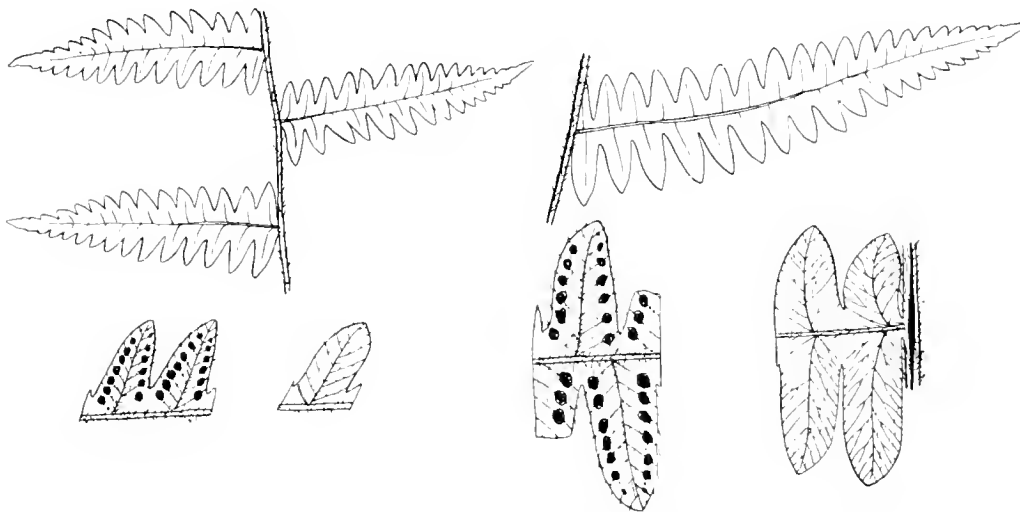


Fig. 29. *D. rivularioides* (Fée) C. Chr. from the type specimen (at the left hand) and forma *pseudothelypteris* (Ros.) from the type specimen.

42. *Dryopteris scariosa* Rosenstock, Hedwigia 46: 127. 1906.

Type from Brazil: Rio Grande do Sul, Jürgens n. 192 (HR!).

Differing from the other species with a creeping rhizome by its broader and more linear pinnae and broader segments and by its pubescence: besides the more general short hairs the veins above are furnished with long, stiff setae. The veins are simple and in dried specimens black.

A specimen leg. Glaziou n. 2551 resembling this species very much is determined by CHRIST as *Aspidium eriosorum* Fée, Cr. vase. Brés. 2: 73 tab. 101. 1873; *Dryopteris eriosora* C. Chr. Ind. 263. 1905; Hieron. Hedwigia 46: 334. 1907, founded on Glaziou n. 5264 and 5265, and it is possible that his determination is right; the number 2551 written on the label is, I think, erroneous. As both that specimen as well as those seen by FÉE lack a rhizome the identification with *D. scariosa* Ros. is not

quite sure, although I believe that it was justified; FÉE's figure represents our species rather well and the specimen determined as *A. eriosorum* has also the characteristic solitary setae on the veins above and black veins. It is proliferous at the base of the upper pinnæ as well as another specimen from Minas Geraes: Barbacena, Excurs. Netto-Glaziou-Schwacke ²¹⁻²¹/₆ 1874 (HB. HC), with doubt referred hereto. It has a persistent, sparsely setose indusium. Further I refer provisionally hereto a specimen from Minas Geraes: Caldas, G. A. Lindberg n. 553 (HB), and probably also Glaziou n. 4434 (HB). Without rhizome it will be very difficult to judge, if these specimens belong to *D. scariosa* or to *D. oligocarpa* (*Pol. retusum* Sw.), which species they resemble to the same extent, though considerably larger.

Aspidium oligocarpum var. *crassistipitatum* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 367. 1896 from Argentina: Siambon, Lorentz n. 156, 251 (HB) is, probably, also a form of this species: it has a similar pubescence and black veins, but texture thinner and stem thick, flat, fragile. Rhizome short-creeping.

43. *Dryopteris Rosenstockii* n. sp. — [Fig. 30].

Original from Ecuador: Westabhang des Cubillin (Ost-Cordilleren) 3400 m. leg. A. Rimbach ^{III} 1906 (HR).

Eudryopteris rhizomate horizontaliter repente stolonifero; "stolonibus ad 20 cm. vel ultra longis, crassitiem 2—3 mm. vix excedentibus, nudis, folia sparsa gerentibus, versus apicem saepissime ad 5—8 cm. longitudinem incrassatis, c. 10 mm. hic diametentibus, densius foliaceis" (Rosenstock in litt.), squamis brunneis, ¹/₂ cm. longis, ovato-acuminatis sparse limbriatis vestito. Stipitibus 8—16 cm. longis, gracilibus, fusco-stramineis, breviter pubescentibus, basi squamosis. Lamina lanceolata, ad 3¹/₂ dem. longa, medio 7—10 cm. lata, ad apicem pinnatifidum breviter acuminatum sensim decrescente, versus basin gradatim sed breviter attenuata (Typus I), chartacea vel subcoriacea, supra ubique breviter pubescente, subtus costis costulisque sparse hispido-setosis exceptis glabra, sed subtus ad costas squamis brunneis, tenuibus, adpressis, 1 mm. longis, ovatis, acuminatis instructa, bipinnatifida. Rachibus trisulcatis, dense sed breviter pubescentibus et squamis perpaucis similibus vestitis. Pinnis numerosis, approximatis, alternis vel inferioribus suboppositis, horizontaliter divaricatis, 3—5 jugis inferioribus sensim reductis, reflexis, imis ¹/₂—2 cm. longis, mediis c. 4—6 cm. longis medio vix 1 cm. latis, sessilibus, lineari-lanceolatis, apice integro acutis, ad alam vix 1 mm. latam pinnatifidis. Laciniis c. 15 jugis, integris vel leviter repandis, apice obtusis vel sub-acutis, paulum obliquis, basalibus plerumque aequalibus, interdum paulum reductis.

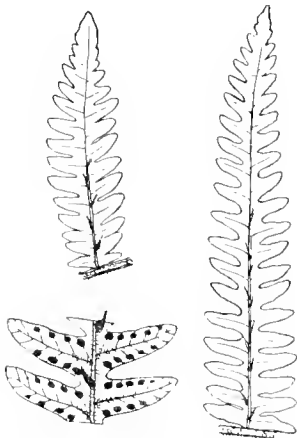


Fig. 30. *D. Rosenstockii* C. Chr.

Venis pellucidis, indivisis, 5—7 jugis, utrinque prominentibus. Soris margini approximatis, exinvolucratis(?); sporangiis glabris.

This new species is most probably the plant mentioned by SODIRO under his *Nephrodium concinnum* (Crypt. vasc. quit. 233). It certainly resembles not a little *D. concinna* in habit, but it is widely different in its creeping rhizome, rigid texture, glabrous sporangia and especially in the presence of scales on rachis and costæ beneath. It is rather doubtful, if SODIRO's *Nephrodium concinnum* is the true *D. concinna*, as his *N. stenophyllum* is synonymous with it and he states that his *N. concinnum* has a creeping rhizome.

Amongst the other creeping species *D. Rosenstockii* mostly resembles *D. rivularioides*, but it differs in its scales, its simple, pellucid veins and firmer texture.

44. *Dryopteris pachyrachis* (Kze.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813. 1891 — [Fig. 31].

Syn. *Aspidium pachyrachis* Kze.; Mett. Pheg. und Aspid. 83. 1858; *Nephrodium pachyrachis* Hk. sp. 4: 100. 1852; Hk. & Bak. Syn. 270. — *Aspidium helveolum* Fée, Cr. vasc. Brés. 1: 132 tab. 42 fig. 2. 1869 (Glaziou n. 2364). — *Aspidium Berteroanum* Fée, l. c. 133 (vix 11 mém. 77 tab. 22 fig. 1) (Glaziou n. 2365). — *Aspidium platyrachis* Fée, l. c. 2: 71 tab. 100 fig. 2. 1872—73 (Glaziou n. 5261). — *Nephrodium Jenmani* Bak.; Jenman, Journ. Bot. 1877: 263; *Dryopteris Jenmani* C. Chr. Ind. 272. 1905.

Type from Venezuela: Merida, leg. Moritz n. 409 (HB!).

Specimens examined:

Jamaica, Jenman (HB = *N. Jenmani* Bak.).

Venezuela, Moritz n. 409 (HB). — Fendler n. 472 (HB).

Brasilia, Glaziou n. 2364, 2365, 5261, 7951 (HH), 15764 (HB). — Caldas, H. Mosén n. 2151 (HS. HB), 2152, 2154 (HS), 2702 (HH). — Ouro Preto, Schwacke (HC). — Serro do Mar, Paraná, Dusén n. 3725 (HC).

I add to METTENIUS's description:

“Rhizoma crassum ascendens, subterraneum, 0,1 metro longum” (Mosén in sched.). Stipitibus crassis (c. 1 cm.), vix ultra 10 cm. longis, glabris, versus basin squamis deciduis instructis. Rachibus robustis, quadrangularibus, glandulosis. Lamina speciminis maximi 1 m. longa, medio 36 cm. lata, costis superne interdum sparse setosis exceptis glaberrima, sed subtus glandulis rubinis distinctis instructa, gramineo-vel pallide-viridi, membranacea vel papyracea. Pinnis ad basin aërophoro ± distincto squamæforme vel subaculeiforme instructis, alternis, mediis ad 18 cm. longis, 2 cm. latis, a basi truncata versus apicem acuminatum sensim decrescentibus, inferioribus 4—5 cm. distantibus, gradatim reductis, infimis 1—2 cm. longis. Laciniis recte patentibus, obtusis vel subacutis, basalibus parum majoribus. Venis indivisis, 7—10 jugis. Soris medialibus. Indusiis ovato-reniformibus, persistentibus, glandulis rubinis distinctis instructis, raro sparse setosis.

This distinct species may be easily distinguished by its size and its nearly quite glabrous leaf with the characteristic large, wine-coloured, sessile glands on the under surface of the lamina. Such glands, however, seem to be absent in the

form called *Nephrodium Jenmani* Baker, which otherwise is typical. The young indusium is large, flat and distinctly oochlamyoid. The Brazilian specimens, referred to three different species by FÉE, differ only a very little from each other, and it has been impossible for me to find any constant character, by which they may be distinguished from the type. I, therefore, do not hesitate to unite them under a single

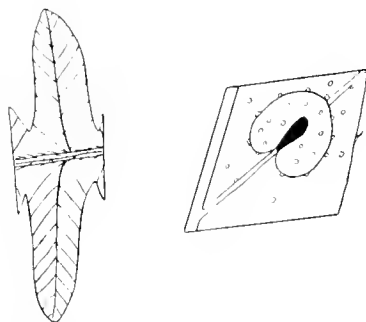


Fig. 31. *D. pachyrachis* (Kze.) O. Ktze
forma *platyrachis* (Fée)

Two segments seen from the upper-
side ($\times 2$) and indusium.

species. As a rule it can be said that the common Brazilian form, described by FÉE as *Aspidium platyrachis*, is somewhat thinner in texture and has a somewhat more slender rachis. I call this form var. *platyrachis* (Fée). This form may sometimes be rather difficult to distinguish from large specimens of *D. opposita* var. *rivulorum*. This is, however, rarely quite glabrous, has opposite, shorter pinnae, fewer veins, the basal segments both enlarged, many more pairs of reduced pinnae, the lowermost being very small, and supramedial sori. With *D. Sprengelii* our species does not show any close alliance, though it has often been confounded with it. *D. Sprengelii* has lanceolate pinnae, not tapering gradually from the very base, and 15—18 pairs of veins.

To *D. pachyrachis* I refer the following forms, all agreeing with the type in essential characters.

var. *crassipes* (Sodiolo) C. Chr.

Syn. *Nephrodium crassipes* Sodiolo, Cr. vase. quit. 234. 1893; *Dryopteris crassipes* C. Chr. Ind. 258. 1905.

Ecuador: Quito, leg. Sodiolo (HC).

A typo differt: rachi pubescente, lamina utrinque sparse hirta, ciliata, subtus eglandulosa; indusiis setosis.

var. *straminea* (Sodiolo) C. Chr.

Syn. *Nephrodium stramineum* Sodiolo, Recensio 43. 1883; Cr. vase. quit. 239. 1893. Ecuador: Chimborazo, leg. Sodiolo (HC).

A typo differt: stipitibus ad 30 cm. longis, lamina herbacea, subtus eglandulosa, rachi pubescente.

This variety, according to SODIOLo furnished with a ciliate indusium, which is not found in the specimens examined, may possibly better be referred to *D. palustris*.

Allied to *D. pachyrachis* are two fragments in HB from Columbia: Manganos, Lindig n. 296 and Bogotá, Karsten, determined by METTENIUS as *A. pachyrachis*, but probably belonging to an undescribed species; provisionally I place them here as:

D. pachyrachis var. *bogotensis* n. var.

Lamina supra ubique—praesertim ad costas—hirta, subtus ad costas costulasque ac ad rachin pilis crispatis, albidis, deciduis instructa. Pinnis e. 2 dem. longis,

3—3½ cm. latis, lanceolatis, aërophoro præditis. Lacinia basali posteriore valde prolongata, sæpe inciso-dentata. Laciniis approximatis, c. 6 mm. latis, leviter falcatis. Venis 10—11 jugis indivisis, vel in lacinia basali furcatis. Soris medialibus. Indusiis persistentibus, glandulosis.

45. *Dryopteris Hieronymusii* n. sp.

Syn. *Dryopteris stenophylla* Hieron. Hedwigia 46: 334. 1907 (non *Nephrodium stenophyllum* Sod.).

Type from Columbia, Bogotá, leg. Stübel n. 4249 (HB!).

Eudryopteris rhizomate? stipite?; lamina ovato-lanceolata, 5 dem. vel ultra longa, medio 2 dem. lata, sursum in apicem breviter acuminatum sensim decrecente, versus basin gradatim et breviter attenuata (Typus II), membranacea, supra ad costas venasque pilis luteo-albidis deciduis sparse instructa, marginibus densius ciliatis, subtus fere glabra et eglandulosa, rachi sparse hirta, demum glabra, bipinnatifida. Pinnis inferioribus sensim abbreviatis, medialibus 10—12 cm. longis, 1¼—1½ cm. latis, sessilibus, linearibus, a basi truncata aërophoro parvo instructa in apicem acuminatum serratum sensim attenuatis ad alam 1 mm. latam pinnatifidis. Laciniis usque ad 30 jugis, subrectis vel parum obliquis, obtusis vel subacutis, integris, basi 3 mm. latis, sinubus latis subrotundis separatis. Venis 7—8 jugis, indivisis, indistinctis. Soris majusculis, margini approximatis. Indusiis parvis, glabris, mox evanescentibus. Sporangia glabris.

This new species in general habit resembles very much *D. pachyrachis*, but differs from that species by its eglandulose under surface, submarginal sori and somewhat hairy upper surface. Prof. HIERONYMUS has referred the specimen to *Nephrodium stenophyllum* Sod., but this is, however, the true *D. concinna* and our species is widely different from it by its pubescence and glabrous sporangia. The hairs are very deciduous and the dried leaf seems without an exact examination to be quite glabrous.

46. *Dryopteris supina* (Sod.) C. Chr. Ind. 296. 1905; Hieron. Hedwigia 46: 332. 1907 — [Fig. 32].

Syn. *Nephrodium supinum* Sodiro, Cr. vase. quit. 241. 1893; Hieron. Engl. Jahrb. 34: 444. 1904.

Type from Ecuador, leg. Sodiro (HC!). — Columbia, Lehmann n. 7724 (HB).

In size and shape of lamina resembling *D. Sprengelii*, with 3—4 pair of distant auricles on the strong, furrowed stem, but it is in general more nearly allied to *D. pachyrachis* by its pinnae tapering gradually from their base with patent, short, obtuse segments, separated by broad, open sinus. The basal pair of segments are reflexed

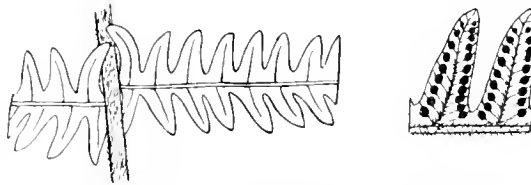


Fig. 32. *D. supina* (Sod.) C. Chr.

and embrace the rachis. A little aërophore is present. Rachis and costæ hairy, upperside else glabrous, while the underside is also pubescent on the midribs of the segments but eglandulose. 10—11 pairs of veins; sori nearly medial; indusium not seen. Texture firm, membranaceous or chartaceous or nearly coriaceous, the edges revolute:

var. *Biolleyi* Christ, Bull. Boiss. II. 7: 262: 1907.

Costa Rica: Tablazo 1900 m., leg. P. Biolley ^{IX}/1906 n. 68 (HC).

A typo differt: pinnis longioribus, maximis ad 15 cm. longis, 1½ cm. latis, planta tota fere omnino glabra, laciniis basalibus rachim non amplectentibus, sed anteriore saepe rachin superne tegente.

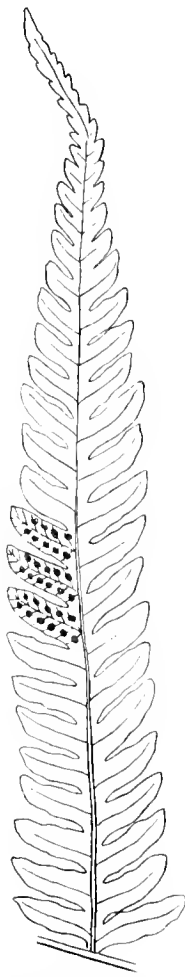


Fig. 33. *D. palustris* (Mett.) O. Ktze. Jürgens n. 107.

47. *Dryopteris utañagensis* Hieron. Hedwigia 46: 333.

tab. 5 fig. 8. 1907.

Type from Ecuador: Utañag, leg. Stübel n. 809 (HB!).

Rhizome and stipe wanting. Its nearest ally is *D. supina*, differing by its narrow pinnae and segments. Sporangia glabrous.

48. *Dryopteris atropurpurea* Hieron. Hedwigia 46: 342.

tab. 6 fig. 15. 1907.

Type from Columbia: Huila, leg. Stübel n. 159 (HB!).

The most divided species of the whole group; the pinnae towards their base are incised to costa and the segments throughout crenate.

49. *Dryopteris palustris* (Mett.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813.

1891. Rosenstock, Hedwigia 46: 121. 1906 — [Fig. 33].

Syn. *Aspidium palustre* Mett. msc.: *Nephrodium palustre* Bak. Syn. Fil. 270. 1867.

Type from Brazil: Minas Geraes, Caldas, leg. Lindberg n. 633 (HB). — Other specimens: Caldas, Mosén n. 2177 (HS). — S. Catharina; Lages, Spannagel n. 104 (HR). — Blumenau, Haerchen n. 42 (HR). — Rio Grande do Sul, Jürgens n. 107, 183 (HR).

This species is possibly not specifically distinct from *D. pachyrachis*, resembling it in pubescence, size and shape of lamina. It is, however, as a rule to be distinguished by its thin leaf and setose indusium. The segments are not exactly patent, but somewhat bent forwards, often a little falcate, subacute and not rarely with repand edges. Underside and indusium are as a rule eglandulose, but both are in some specimens furnished with glands as in *D. pachyrachis*.

50. *Dryopteris tenerrima* (Fée) Rosenstock, Hedwigia 46: 122. 1906.

Syn. *Aspidium tenerrimum* Fée, Cr. vase. Brés. I: 134 tab. 43 fig. 1. 1869. — *Aspidium elatior* Fée, l. c. 132 tab. 42 fig. 3.

Type from Brazil: Rio, leg. Glaziou n. 1223, 2367 (HH!), also n. 2366 (HH = *A. elatior* Fée). Rio Grande do Sul, Jürgens & Stier n. 181, 184 (HR). This distinct species, incorrectly united by BAKER with *D. Sprengelii*, which belongs to a different group of species, is a near ally of *D. pachyrachis* and *D. palustris*, differing from both by its much broader pinnae, from the former by its very thin texture.

Rhizome described as erect. Stem strong, ca. 15 cm. long. Lamina very thin, grassgreen, glabrous except on the costae above, the underside with a few yellow glands. 2–3 pair of very reduced pinnae; developed pinnae with a distinct aërophore at their base. Segments with the half of their own breadth between them, acute, the larger ones often more or less incised-toothed and with furcate veins, the basal pair often a little shorter. Veins generally simple, 10–12 to a side, rather distant and few in proportion to the up to 2 cm. long segments. Sori about medial, rather small; indusium as a rule persistent, ochlamyoid, with a few yellow glands, else glabrous.

Aspidium elatior Fée is not at all different from *D. tenerrima*, judging from our fragmentary specimen and according to FÉE's figure, which exactly covers a pinna of Glaziou n. 1223 by FÉE himself referred to *D. tenerrima*. The difference in shape of lamina described by FÉE, *A. tenerrimum* having a "lamina pyramidata", while *A. elatior* is said to have "frondulis infimis remotis, abbreviatis", does not exist. The shape of the lamina of the two proposed species is that of type III.

A fragment in HC from Columbia: Santa Marta, H. H. Smith n. 997, agrees with *D. tenerrima* in nearly all its characters, yet its segments are obtusely rounded and much more closely placed with only 8–9 pairs of veins.

51. *Dryopteris recumbens* Rosenstock, Hedwigia 46: 123. 1906.

Type from Brazil: Rio Grande do Sul, leg. Jürgens n. 172, etc. vide ROSENSTOCK l. c.

Resembling *D. tenerrima* in texture and broad leaf but different in pubescence and position of the sori.

52. *Dryopteris amphioxypteris* (Sod.) C. Chr. Ind. 251. 1905.

Syn. *Nephrodium amphioxypteris* Sodiro, Recensio 51. 1883; Cr. vase. quit. 230. 1893.

Type from Ecuador: Andes of Quito, leg. Sodiro (HC).

Resembles mostly *D. pachyrachis* in the number of veins (7–10) and in the pinnae tapering gradually from a broad base to a long acuminate apex as in the underside of the lamina being furnished with red glands, but the sori are placed near the margin and the stipe is rather slender; texture thin, herbaceous. Rachis with deciduous soft hairs, costae on both sides strigilose, the lamina otherwise

glabrous. The basal pair of segments considerably enlarged, often lobed-toothed, the upper ones toothed at their apex. Shape of lamina of type III.

53. *Dryopteris rustica* (Fée), C. Chr. Ind. 290. 1905.

Syn. *Phegopteris rustica* Fée, 11 mém. 55 tab. 13 fig. 1. 1866; *Polypodium rusticum* Bak. Syn. Fil. 306. 1867. *Nephrodium nimbatum* Jenman, Gard. Chron. III. 15: 264. 1894; Bull. Dept. Jamaica 3: 67. 1896; *Dryopteris nimbata* C. Chr. Ind. 279. 1905.

Type specimen from Guadeloupe, leg. L'Herminier (non vidi). Gathered in the same island by Mazé n. 188 (HC) and Père Duss (HB. HC). — Jamaica, Jenman (HB).

This species is very peculiar in its pubescence. The leaf is throughout — yet especially on rachis and costæ — densely furnished with very fine, hamate, gray hairs, nearly invisible to the naked eye. Stem up to 10 cm. long, provided at the base with deciduous scales. The lower 4–5 pair of pinnæ auriculiform, the following growing larger gradually to the middle of the lamina (the shape of lamina being intermediate between the types III and IV). Lamina up to 6 dm. long by 2–2½ dm. broad, grass-green, firmly herbaceous, segments 10–12 mm. long, c. 5 mm. broad, obtuse, with the half of their own breadth between them, the basal ones sometimes a little reduced. 7–9 veins; sori medial, apparently exindusiate in the specimens from Guadeloupe, often subelliptical.

The specimen from Jamaica, determined above as *D. rustica*, is no doubt *Neph. nimbatum* Jenm., agreeing exactly with JENMAN'S description. It resembles very closely the specimens from Guadeloupe, but it differs in having a small, ciliate indusium. Further I refer here *Phegopteris gracilis* (Herv.) var. *Guadalupensis* Fée, 11 mém. 56. 1866 from Guadeloupe, L'Herminier (HC); it only differs from the type by its sori sometimes being subgymnogrammoid; such sori may also, however, be found in typical forms. The species is really a very near ally of the species referred to § *Leptogramma*, *D. consimilis* and *D. heteroctita*, differing mainly by its very fine, nearly microscopical pubescence and its shorter sori.

54. *Dryopteris atrorubens* (Mett.) C. Chr. Ind. 253. 1905 — [Fig. 34].

Syn. *Aspidium atrorubens* Mett.; Kuhn, Linnaea 36: 112. 1869.

Type from Peru: St. Gavan, Lechler n. 2267 (HB!)

Resembles *D. rustica* in its minute pubescence, in the position of the sori, in colour and texture, but its sori are furnished with a distinct, setose indusium. Pinnæ upcurved from the middle, with a little aërophore at the base and articulated to the blackish, glossy, slender rachis, which is covered with short deciduous hairs. Segments acute, toothed at their upper third, with 10–11 pair of veins. The original specimen is very incomplete, wanting rhizome, stem and the basal part of the lamina; its systematic position, therefore, is rather doubtful.

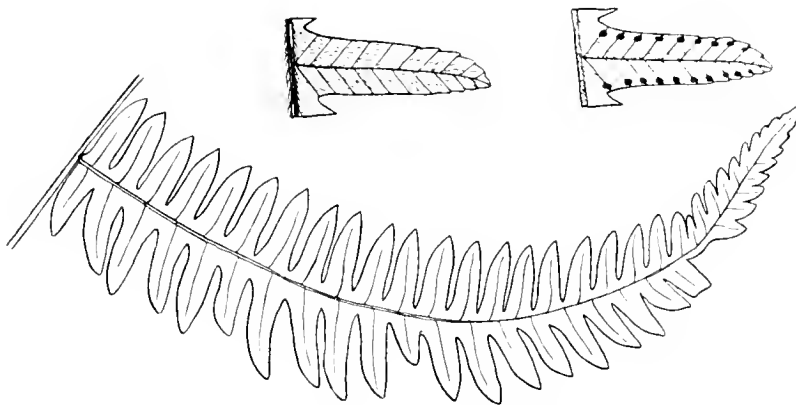


Fig. 34. *D. atroruens* (Mett.) C. Chr. A segment seen from both sides.

55. *Dryopteris Germaniana* (Fée) C. Chr. Ind. 267. 1905.

Syn. *Phegopteris Germaniana* Fée, 11 mém. 55 tab. 13 fig. 2. 1866; *Polypodium Germanianum* Bak. Syn. Fil. 306. 1867.

Type from Guadeloupe, leg. L'Herminier n. 118 (HB!). Gathered in the same island by Père Duss n. 4047, 4067 (HC "Terrestre, assez rare").

Ample. Stem 10 cm. long, robust, trisulcate with scales in the furrows. Lamina 1 m. long, pinnæ $1\frac{1}{2}$ –2 dm. long by 3 cm. broad, segments 6–7 mm. broad, close; lamina grass-green, herbaceous but firm, rachis and upperside finely and shortly pubescent, the underside nearly glabrous or sparsely hairy on costæ and veins; leaf narrowed suddenly downwards with about 10 pair of auriculiform pinnæ from 2 cm. to 1–2 mm. long (Type V). Distinct, acute aërophore. Basal segments not longer. Veins 7–10, simple; sori nearly medial, often subelliptical and furnished with a very small, hyaline, ciliate, very deciduous indusium.

Very near *D. Moritziana*, but sori medial and rachis without scales. Another instance of a *Phegopteris* with indusium.

var. *glandulosa* n. var.

Jamaica: Vicinity of New Haven Gap, c. 1650 m. W. R. Maxon n. 2693 (HC). — At the summit of Blue Mountain Peak, c. 7000', W. R. Maxon n. 1404 (HC).

A typo differt: lamina subtus dense glandulosa; pinnis auriculiformibus 2 jugis.

56. *Dryopteris Moritziana* Urban, Symb. Antill. 4: 21 nota. 1903 — [Fig. 35].

Syn. *Aspidium diplazioides* Moritz; Mett. Pheg. und Aspid. 83 n. 200. 1858; *Nephrodium diplazioides* Hk. sp. 4: 99. 1862; Bak. Syn. Fil. 270; *Dryopteris diplazioides* O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 812. 1891.

Type from Venezuela: Col. Tovar, leg. Moritz n. 408 (HB!).

In size and broad pinnæ resembling *D. Germaniana*, but its stem densely squamose and rachis nearly throughout furnished with brown, thin, somewhat crisped

scales, which can also be found on the basal part of the midrib of the pinnæ beneath: it also differs in its sori, which are placed below the middle of the vein; when young they are round but show later a tendency to be oblong. Leaf grass-green, herbaceous, downwards suddenly reduced with 4—5 pair of very small, auriculiform pinnæ (type V), finely pubescent on the upper surface, sparsely hairy on costæ and costulæ beneath. Pinnæ with squamiform aërophore and incised scarcely more than halfway down to the midrib. Segments obtuse, often toothed at their apex.

57. *Dryopteris corazonensis* (Bak.) C. Chr. Ind. 258. 1905; Hieron. Hedwigia 46: 336. 1907 — [Fig. 36].

Syn. *Nephrodium corazonense* Baker, Journ. Bot. 1877: 163; Sodiro, Crypt. vasc. quit. 238. 1893; *Aspidium Corazonense* Christ, Farnkr. 254. 1897.

Type from Ecuador: Corazon, leg. Sodiro (HC!). — Pichincha, Stübel n. 765 (HB).

A magnificent species. Resembles in habit *D. sagittifolia* (Bl.) O. Ktze. from Java, especially in its numerous (about 10) pairs of suddenly reduced pinnæ, which are 1—2 cm. long and broad and lobed. It comes next to *D. Moritziana* and *D. Germaniana*, differing from both in pubescence. Stem and rachis rather densely clothed with narrow, more than 1 cm. long, red-brown scales and densely and shortly pubescent. Pinnæ c. 20 cm. long by 2½ cm. broad, subopposite, on the upperside along costa densely setose, along the veins with solitary long setæ and between the veins densely and shortly pubescent with adpressed hairs; on the underside along costæ, costulæ and veins setose, between the veins with short, patent hairs. Pinnæ incised to a wing 3—4 mm. broad; segments closely placed, at base 5 mm. broad, entire, a little oblique, obtuse or subacute. Veins 10—12 (according to SODIRO 15). Sori a little above the middle of the vein; receptacle setose; indusium not found.

58. *Dryopteris diplazioides* (Desv.) Urban, Symb. Antill. 4: 21. 1903.

Syn. *Gymnogramma diplazioides* Desv. Mém. Soc. Linn. Paris 6: 214. 1827; Bak. Syn. 377; *Phegopteris diplazioides* Mett. Ann. sc. nat. V. 2: 241. 1864; *Leptogramma diplazioides* Und. Bull. Torr. Club 29. 626. 1902; *Nephrodium diplazioides* Hieron. Engl. Jahrb. 34: 445. 1904; *Gymnogramme polypodioides* Link, Hort. Berol. 2: 50. 1833 (non Spreng.); *Grammitis Linkiana* Presl, Tent. Pter. 209. 1836; *Leptogramma Linkiana* J. Sm. Journ. Bot. 4: 52. 1841; *Gymnogramme Linkiana* Kze. Linnaea 18: 310. 1844; *Phegopteris Linkiana* Mett. Fil. Lips. 82. 1856; Christ, Farnkr. 273; *Nephrodium Linkianum* Diels, Engl. u. Prantl, Nat. Pflanzenfam. 1¹: 172. 1899; *Leptogramme rupestris* Klotzsch, Linnaea 20: 415. 1847; *Gymnogramme rupestris* Kze. Linnaea 23: 256. 1850. *Phegopteris rupestris* Mett. Fil. Lips. 82. 1856; *Dryopteris rupestris* C. Chr. Ind. 290. 1905. — *Phegopteris Duchassaingiana* Fée, 11 mém. 57 t. 14 fig. 3. 1866.

I have seen no authentic specimen of this species, recorded from most coun-

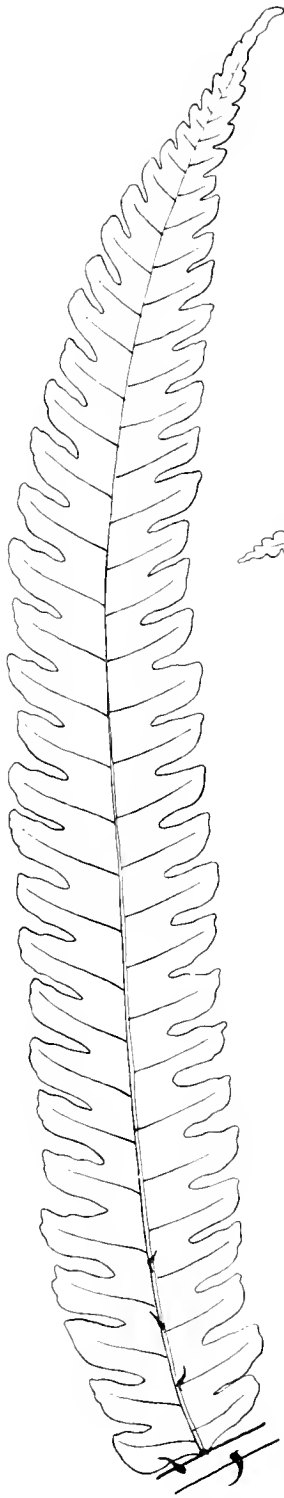


Fig. 35. *D. Moritziana* Urban.

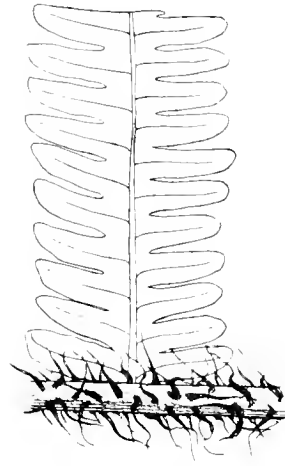
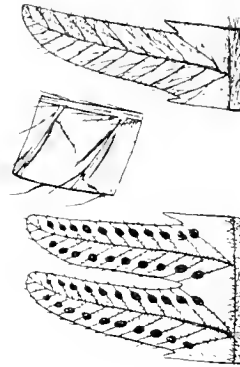
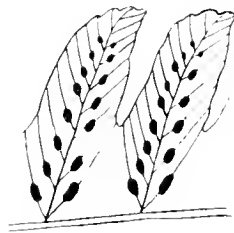
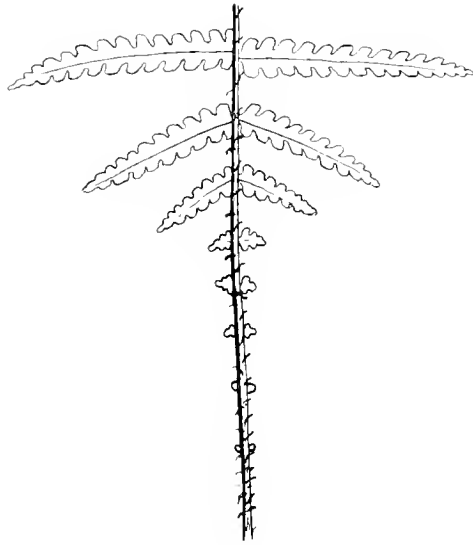


Fig. 36. *D. corazonensis* (Sod.)
C. Chr. Segments seen from the upper- and underside, and a fragment showing the pubescence of the upperside.

tries of tropical America. I refer hereto only following few specimens, as I have not had the specimens in HB and HS.

Mexico: Baranca de Jovo et Baranca de Mirador, Liebmann (HH).

Costa Rica, H. Pittier n. 323 (HC).

Columbia, Moritz n. 241 (HH = *Lept. rupestris* Kl.). — Santa Marta, H. H. Smith n. 1005 (pt.) (HC).

San Domingo, Thouin (HH).

Guadeloupe, L'Herminier (HC = *Ph. Duchassaingiana* Fée).

The species may be distinguished from the allied species with linear sori by (1) the leaf being gradually and shortly narrowed towards its base with only 2—3 pair of distant, reduced pinnæ, (2) more pairs of pinnæ below the apex of the lamina being entire or nearly so, (3) medial pinnæ incised only half-way down to the midrib, rarely a little more, (4) veins only 6—7 to a side, the basal pair running out in sinus.

Sori placed above the middle of the vein, as a rule linear. The whole plant more or less shortly pubescent by hamate hairs. Segments obtusely rounded, c. 4 mm. broad.

Lept. rupestris Kl. is for me the typical form. Some of the specimens from Columbia leg. H. H. Smith are intermediate between this species and *D. aspidioides*, which generally is smaller and has the larger pinnæ distinctly short-stalked.

var. *brevisora* Rosenstock, *Hedwigia* 46: 134. 1906.

Syn. *Nephrodium Kaulfussii* Lindman, *Arkiv för Bot.* 1: 225 tab. 10 fig. 10. 1903.

? *Gymnogramme oppositans* Fée, *Cr. vasc. Br.* 1: 58 tab. 14 fig. 1. 1869.

This variety is evidently a very common fern in southern Brazil. Besides the specimens mentioned by ROSENSTOCK l. c. I have examined the following.

Brazil: Minas Geraes, Lagoa Santa, E. Warming n. 796 (HH). — Serra de Onopreto, Schwacke n. 10233 (HC). — Caldas, Mosén n. 2162, 2164 (HS), 2163 (HS, HH). — Rio de Janeiro, Corcovado, Mosén n. 2698 (HS). — Matto Grosso, H. Smith n. 99 (HC). — San Paulo, Campinas, A. E. Severin n. 23 (HS). — Rio Grande do Sul: Porto Alegre, Lindman n. A. 379 (HS). — Hamburger Berg, Lindman n. A. 539 (HS).

LINDMAN'S figure cited above illustrates very well this well-marked variety, which most probably is a distinct species and the same as *G. oppositans* Fée, which name if so has priority. Besides the differences from true *D. diplazioides* mentioned by ROSENSTOCK: the nearly round sori — mostly only the basal ones a little elongated — and the leaf nearly always proliferous, which is also sometimes the case in the typical form, I may add, that stem and rachis are as a rule more robust and the texture of the lamina more firm, sometimes nearly coriaceous.

59. *Dryopteris consimilis* (Fée) C. Chr. — [Fig. 37].

Syn. *Gymnogramme gracilis* Hew. β *G. consimilis* Fée; *Bak. Syn. Fil.* 377. 1868; *Gymnogramme consimilis* Fée; *Jenman, Bull. Dept. Jamaica* 4: 203. 1897.

Type from Guadeloupe (non vidi). After JENMAN'S description I identify

with this species a specimen from Jamaica, leg. W. R. Maxon n. 2370 (HC). Another specimen from Puerto Rico leg. Sintenis n. 4571 (HC) also belongs here.

A near ally of *D. heteroclita* and it differs, like that species, from *D. diplazioides* by the lamina being gradually narrowed downwards through a long row of reduced pinnae and by the basal pair of veins reaching the margin above sinus. It differs from *D. heteroclita* by its denser pubescence, the long-acuminated and very distant pinnae (3—4 cm. between two pinnae of the same side) and by the acute segments being separated by broad, open sinus. About 10 pair of veins, sori all elongated, at last confluent and ending about the same distance from edge and midrib.

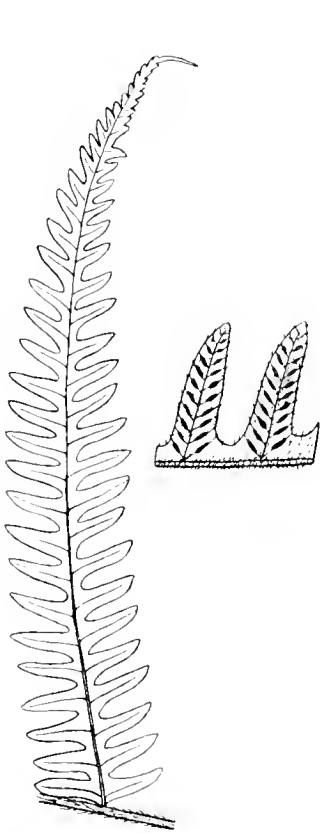


Fig. 37. *D. consimilis* (Fée)
C. Chr. I. Maxon n. 2370.

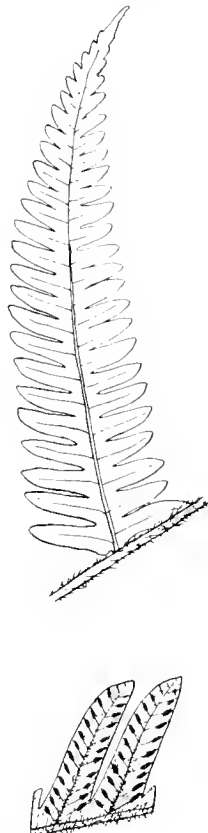


Fig. 38. *D. heteroclita*
(Desv.) C. Chr.
I. Maxon n. 989.

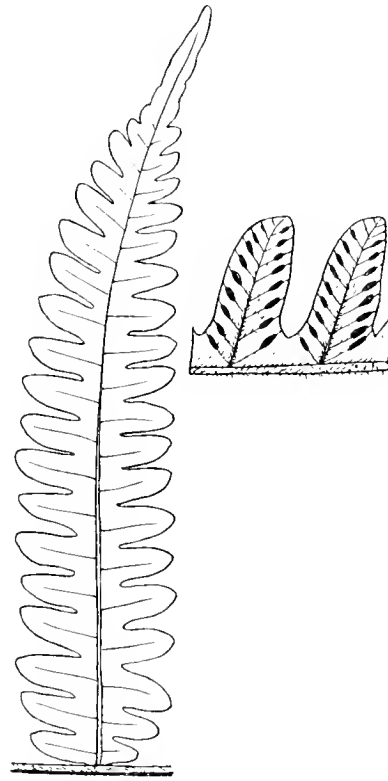


Fig. 39. *D. atrovirens* C. Chr.
I. Maxon n. 3281.

60. *Dryopteris heteroclita* (Desv.) C. Chr. Ind. 270. 1905 — [Fig. 38].

Syn. *Polypodium heteroclitum* Desv. Berl. Mag. 5: 318. 1811; *Phegopteris heteroclita* Kuhn apud Krug, Engl. Jahrb. 24: 133. 1897 (syn.). — *Gymnogramme gracilis* Heward, Mag. Nat. Hist. II. 2: 457. 1838; Bak. Syn. Fil. 377; Jenman, Ball. Dept.

Jamaica 4: 203. 1897; *Leptogramma gracilis* J. Sm. Journ. Bot. 4: 52. 1841; *Phegopteris gracilis* Mett. Pheg. und Aspid. 17 n. 27. 1858; *Grammitis Hewardii* Moore, Gard. Chr. 1856: 261 cum fig.; *Polypodium Hewardii* Griseb. Fl. br. W. Ind. 696. 1864.

The identification of *P. heteroclita* Desv. with *G. gracilis* Hew. is attributed to Kuhn, and although I have seen no proofs of the justification of this, still I prefer to follow the nomenclature of my Index in order not to create a new perhaps useless combination of names. I have seen no authentic specimen of this species, but according to the diagnoses given by METTENIUS and JENMAN I refer here a specimen from Jamaica, leg. W. R. Maxon n. 989 (HC) and another from Puerto Rico, Sintenis n. 6449 (HC): in any case these specimens belong to a species different from the other *Leptogrammae*.

In general habit *D. heteroclita* resembles closely *D. consimilis*: as in this species the lamina narrows downwards very gradually through many pairs of reduced pinnæ, the lowermost auriculiform, but it differs by its closely-placed pinnæ, which are incised to a wing to the costa scarcely 1 mm. broad, with closely-placed, narrow-linear, obtuse or subacute segments; about 12 pair of veins, of which the basal pair reach the edge above the narrow, acute or a little rounded sinus. Sori only a little elongated, placed distinctly above the middle of the vein and nearly reaching the somewhat revolute edge. Lamina rather firm, throughout pubescent, especially on the vascular parts.

61. *Dryopteris atrovirens* n. sp. C. Chr. apud Christ. Bull. L'Herb. Boiss. II. 7: 263. 1907 — [Fig. 39].

Guatemala: Alta Verapaz, Trail between Sepacuité and Secanquim, 1000 m. Rocky bank in humid forest, leg. W. R. Maxon & Robert Hay 14 1905, n. 3281 (HC) (Type specimen).

Costa Rica: Forêts de l'Achiote, 2200 m., Ad. Tonduz XI. 1896, n. 10727 (HC). — Navarro, C. Wereklé 1905 (HC). — La Luna, C. Wereklé 1905 (HC).

Leptogramma rhizomate parvo (erecto?). Stipitibus dense fasciculatis, ad pinnas infimas reductas vix 10 cm. longis, castaneo-brunneis, nitidis, minute pubescentibus, mox glabriusculis, basi decidue squamosis. Lamina lanceolata, 7—8 decm. longa, c. 1½ decm. lata, sursum sensim decrescente, versus basin abrupte reducta, viridi, herbacea, ubique brevissime pubescente vel sublus glabriuscula, bipinnatifida. Pinnis 20—30 jugis, subhorizontalibus, alternis, mediis 2—3 cm. distantibus, inferioribus 5—6 jugis abrupte valde reductis, auriculiformibus, infimis minimis (Typus V), mediis c. 10 cm. longis, 2 cm. latis, sessilibus, breviter acuminatis, ad alam 1—1½ mm. latam pinnatifidis. Laciniis 15—20 jugis, sinibus latis rotundis vel subacutis separatis, apice obtusis vel rotundatis, integris, basalibus (praesertim anteriore) plerumque abbreviatis, raro subaequalibus. Venis indivisis, 7—9 jugis, basalibus supra sinum marginem attingentibus. Soris omnibus oblongis, supramedialibus.

This new *Leptogramma* resembles not a little *D. consimilis* especially in its remote pinnæ and its broad, open sinus, but it differs from all species with oblong

sori, known to me, by its lamina being reduced very abruptly downwards. From *D. diplazioides*, which species it resembles in its obtuse rounded segments, it also differs by the basal veins running out to the edge above the sinus, and by its more deeply incised pinnae.

62. *Dryopteris Glaziovii* (Christ) C. Chr. Ind. Fil. 268. 1905 — [Fig. 40].

Syn. *Aspidium Glaziovii* Christ, Bull. L'Herb. Boiss. II. 2: 633. 1902.

Type from Brazil (loco non indicato), leg. Glaziou n. 5267 (HH!).

Eudryopteris rhizomate? (verisimiliter repente); stipitibus longis (in specimine incompletis), stramineis, glabris, superne sulcatis. Lamina lanceolata, sursum sensim attenuata, versus basin abrupte attenuata, 6 dem. longa, infra medium 2' ± dem. lata, rachi straminea et glabra, faciebus glabra, eglandulosa, marginibus setis paucis, deciduis sparse ciliata, membranacea, obscure viridi, bipinnatifida vel subbipinnata. Pinnis c. 25 jugis, fere oppositis, horizontaliter patentibus, remotis (4 cm.), linearilanceolatis, latere posteriore producto inaequilateralibus, maximis 12 cm. longis, medio 3 cm. latis, utrinque attenuatis, basi aërophoro ovali instructa sessilibus, breviter acuminatis, pinnatifidis vel versus basin fere pinnatis, inferioribus 4 jugis abrupte reductis (Typus IV), minimis. Laciniis 12—14 jugis, recte patentibus, ala angusta vel subnulla connectis, late-linearibus, obtusis vel subacutis, integris vel saepe irregulariter repandis, posterioribus productis ^{1/2} quam anterioribus majoribus, basalibus minoribus, rachin tegentibus. Venis furcatis vel (superioribus) indivisis, 12—14 jugis, distinctis, imis 1 mm. supra sinum marginem attingentibus. Sori parvis, supramedialibus; indusiis reniformibus, glabris(?), cito evanescentibus.

Our specimen agrees very well with the short description given by CHRIST, only he describes the veins as simple and the indusium as "gris-clair, chiffonné", and he says that the base of the stem is "munie de grandes écailles brun opaque". Further he calls it a near ally of *D. limbata*, from which it *inter alia* differs by the position of its sori.

63. *Dryopteris siambonensis* (Hier.) C. Chr. Index 292. 1905 — [Fig. 41].

Syn. *Aspidium siambonense* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 372. 1896.

Type from Argentina: Schlucht bei Siambon, leg. P. Lorentz & G. Hieronymus n. 795 (HB!). Also from Tucuman, P. Lorentz n. 916 (HB).

64. *Dryopteris achalensis* (Hier.) C. Chr. Index 250. 1905.

Syn. *Aspidium achalense* Hieron. Engl. Jahrb. 22: 371. 1896.

Type from Argentina: Sierra Achala, leg. G. Hieronymus n. 636. 808 (HB!).

I place these two species in the group of *D. Sprengelii* because of their size and large number of veins, in *D. siambonensis* 12—14, in *D. achalensis* 14—16, but they differ from the other species of that group by their horizontally creeping rhizome and lack of an aërophore. *D. siambonensis* may be distinguished from the more firm, nearly papyraceous *D. achalensis* by its very thin slack lamina.

65. *Dryopteris Sprengelii* (Klf.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813. 1891 — [Fig. 42].

Syn. *Aspidium Sprengelii* Kaulf. Flora 1823: 365: *Lastrea Sprengelii* Pr. Tent. 75. 136; *Nephrodium Sprengelii* Hk. sp. fil. 4: 94. 1862; *Dryopteris Balbisii* Urban, Symb. Antill. 4: 14. 1903; C. Chr. Ind. 253. 1905 (non *Polypodium Balbisii* Spreng. = *D. sancta*). — *Lastrea angustata* Pr. Pent. 75. 1836 (Sieber n. 188). — *Aspidium glanduliferum* Karsten; Klotzsch, Linnæa 20: 369. 1847 (Karsten n. 142). — *Aspidium Berteroanum* Fée, 11 mém. 77 tab. 21 fig. 3. 1866 (L'Herminier n. 155). — *Nephrodium Sherringii* Jenman, Journ. Bot. 1879: 261; Bull. Dept. Jamaica n. s. 3: 47. 1896.

Type specimen from Martinique, leg. Sieber, Fl. Mart. exsicc. n. 355 (HB!).

Specimens examined:

India occ. Cuba, prope Monte Verde, Wright n. 822 (HB). — Haïti, Dr. Weinland n. 32 (HB). — Jamaica, Wallingford 1875 (HB). — Puerto Rico: Maricao, Sintenis n. 410 (HC. HS). — St. Thomas: Signalhill, 500 m. Eggers n. 455 (HB. HC). — Guadeloupe, L'Herminier n. 155 (HB); Duchassaing (HB). — Dominica, Sieber n. 188 (HB). — Martinique, Sieber n. 355 (HB); Rivoire (HB); Isert (HH). — St. Lucia, H. B. Murray 1898 (HB). — St. Vincent, L. Guilding n. 741 (HB); Eggers n. 6732 (HC); H. H. & G. W. Smith (HC). — Trinidad, Day n. 353 (HB).

Mexico: Mirador, Liebmann (HH). Tabasco, Linden n. 2494 (HB). — Esquintla, Cuyuta 200', Donnell-Smith n. 2457 (HB).

Guatemala: Majatenango, Bernoulli n. 443 (HB).

Costa Rica: Puerto Viejo, Pittier n. 7490 (HB. HC). — Meseta, 2200 m., Alfaro n. 16903 (HC).

Panama, W. Hillebrand (HB. HC).

Columbia, Karsten n. 142 (HB). — Santa Marta, H. H. Smith n. 2209 (HC).

Venezuela, Tovar, Moritz n. 40 (HB).

Ecuador: Quito, Sodiro (HC).

I have seen no specimen from Brazil, from which country the species has been recorded by several authors; the plants from Brazil called *Sprengelii* are either *D. tenerrima* or *D. cheilanthoides*.

D. Sprengelii is a very constant species, only somewhat varying in size, well-marked by the following characters: Rachis finely glandulose but nearly always without hairs. Upperside of the lamina sparsely and shortly pubescent, on the costæ strigilose, underside rather densely furnished with large, sessile, wine-coloured glands both along the costæ and on the parenchyma, but as a rule quite destitute of hairs; very rarely rachis and costæ beneath bear a few short hairs. Stem short, rarely more than 1½ dem., rather strong. Lamina downwards rather abruptly narrowed (Type IV), the lower 5–6 pair of pinnæ very small, nearly glanduliform, distant. Pinnæ opposite, often nearly horizontal, the largest 10–15 cm. long by 1½–2½ cm. broad. Segments numerous, patent, linear, rather closely placed with acute sinuses between. Pinnæ are truly lanceolate, not gradually

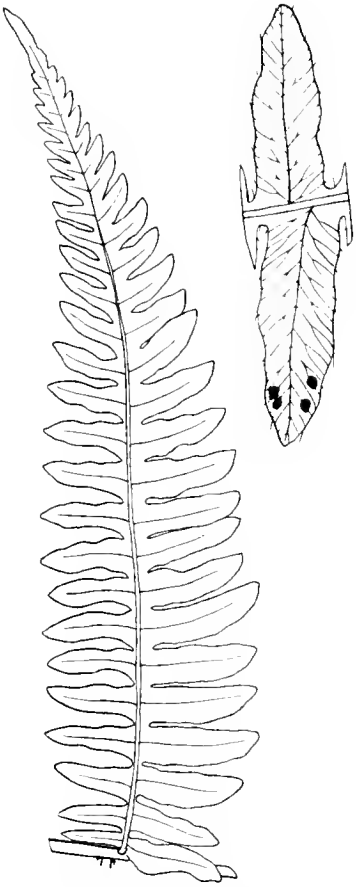


Fig. 40. *D. Glaziovii* (Christ) C. Chr.

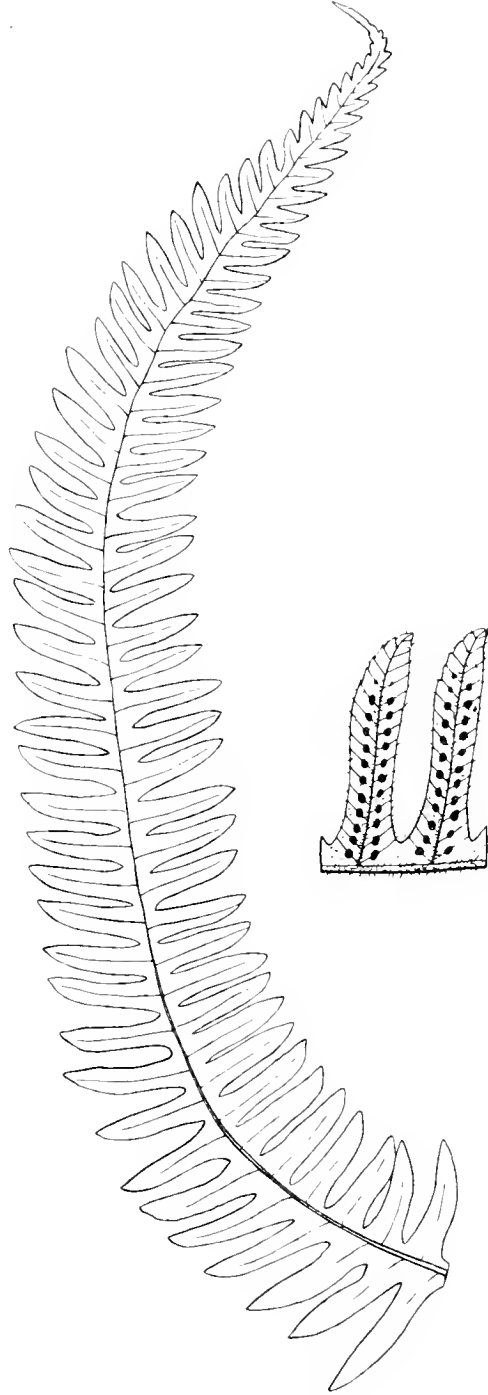


Fig. 41. *D. siambonensis* (Hier.) C. Chr.

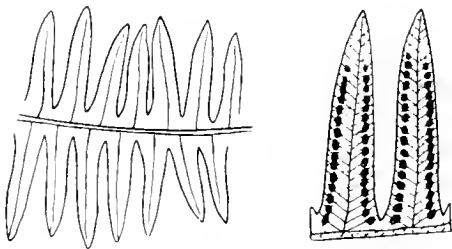


Fig. 42. *D. Sprengelii* (Klf.) O. Ktze.
From the type specimen.

tapering from base to apex as in *D. pachyrachis*. Distinct aërophore. Lower basal segment as a rule a little longer than the next. 15–18 pairs of simple veins. Sori medial or a little above the middle of the vein with a persistent, glandulose indusium.

JENMAN'S *Nephrodium Sherringii* seems to me according to his description to be *D. Sprengelii* or, possibly, *D. Mercurii*. His remark that it differs from *D. Sprengelii* by its pinnae not being gradually narrowed from base to apex seems to show, that he has misunderstood the true *D. Sprengelii*. His *Neph. Sprengelii* is perhaps partly *D. pachyrachis*.

66. *Dryopteris Mercurii* (A. Br.) Hieron. in *Hedwigia* 46: 335
tab. 5 fig. 9. 1907 — [Fig. 43].

Syn. *Aspidium Mercurii* A. Br. in *Herb. Berol.*; *Christ, Bull. Boiss.* II. 6: 58. 1906 (nomen solum).

Type specimen cultivated in Hort. Berol. 1859 (HB!).

Specimens examined:

Mexico: S. Christobal, G. Münch (HC).

Guatemala, Regel n. 12702 = Warsewicz n. 89 (HB). — Cubilquitz, 350 m., Türkheim ed. Donnell-Smith n. 8339 (HC).

Costa Rica: Tuis, 650 m., Tonduz n. 11332 (HC). — H. Pittier n. 6929 (HC). — Boca Culebra, 50 m., Pittier n. 12323 (HC). — Wereklé 1904 (HC). — Meseta, Alfaro n. 16899 (HC). — Aguacate, C. Hoffmann n. 724 (HB). — Forêts autour de S^{to} Domingo de Golfo Dulce, Tonduz n. 9885 (HB).

Columbia: Stübel, Filices n. 404 (HB). — Sta. Marta, Stübel, Filices n. 363 (HB).

Venezuela, Ins. Margarita, 450 m., J. R. Johnston n. 190 (HH) (distributed as *Gymnogramme gracilis* (Hew.).

Ecuador: Quito, Sodiro n. 2316 (HC).

This species, recently fully described by Hieronymus, is a very near ally of *D. Sprengelii*, but it may, as a rule, be distinguished by its rachis, costae and margins being furnished with rather long hairs, its underside much more sparsely glandulose, not rarely entirely eglandulose. Texture very thin. The segments separated by broad, open sinuses, not so closely placed as in *D. Sprengelii*.

67. *Dryopteris Stübelii* Hieron. *Hedwigia* 46: 340 tab. 6 fig. 13. 1907.

Type from Columbia: Bogotá, leg. Stübel n. 439 (HB!) — in valle fluminis Rio Paez, Stübel n. 146 (HB).

Although the basal part of the leaf is unknown I have no doubt that this species is a near ally of *D. Sprengelii* and *D. Cañadasii*, but considerably different from both. The stellate hairs are, as in *D. Cañadasii*, confined to the rachis and costules beneath. Sori a little below the middle of the vein.

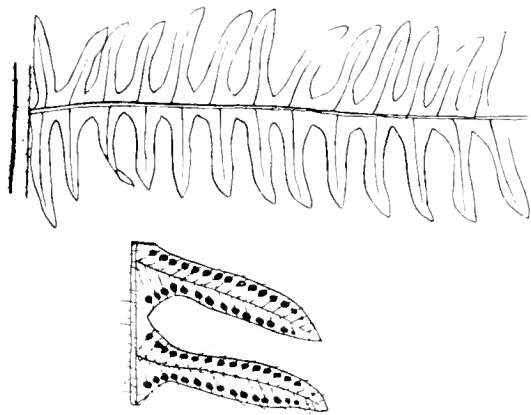


Fig. 43. *D. Mercurii* (Hier.) A. Br.

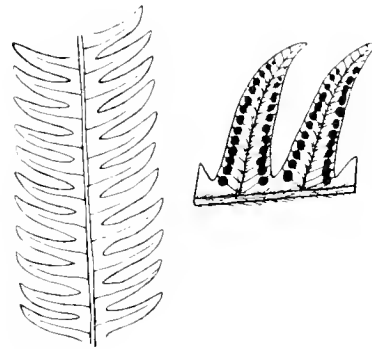


Fig. 45. *D. lasiopteris* (Sod.) C. Chr.

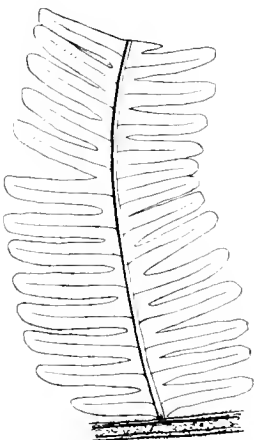
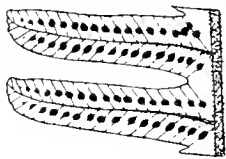


Fig. 44. *D. Cañadasii* (Sod.) C. Chr.

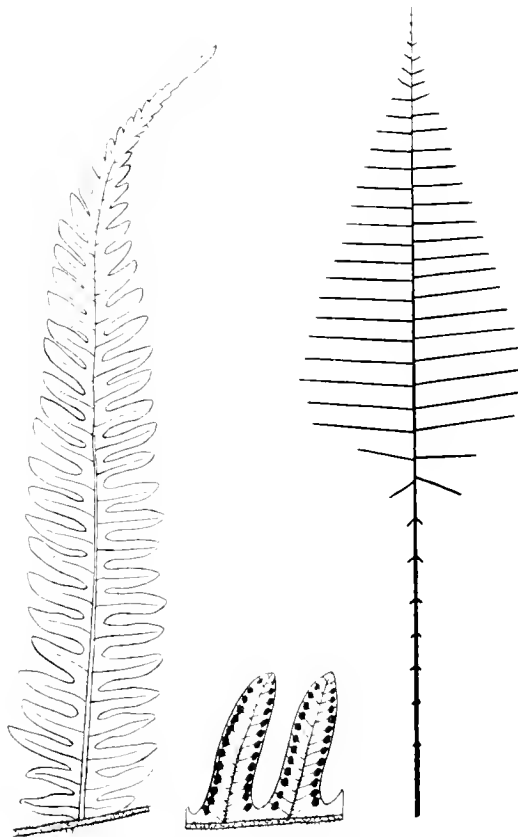


Fig. 46. *D. Christensenii* Christ.

68. *Dryopteris Cañadasii* (Sod.) C. Chr. Index 256. 1905: Hieron. Hedwigia 46: 339. 1907 — [Fig. 44].

Syn. *Nephrodium Cañadasii* Sodiro, Recensio 48. 1883; Crypt. vasc. quit. 236. 1893.

Type from Ecuador, leg. Sodiro (HC!). A slightly different specimen from Santa Ines et Playa, leg. Stübel n. 883 a (HB).

An excellent species, resembling mostly *D. Mercurii*, but very distinct by its rachis, costae and costulae beneath being cinereo-tomentose, densely clothed with short, stellate hairs as in *D. Stübelii*, from which it differs by its eglandulose under surface and its basal segments being somewhat abbreviated. Both surfaces between the veins very shortly pubescent, on the costae and veins above setose. Sori small, almost medial. Pinnæ $1\frac{1}{2}$ dm. long, $2\frac{1}{2}$ dm. broad; segments with rounded apex or sometimes subacute, patent or a little falcate, linear, 3 mm. broad. Veins 17—20 jugate.

Stübel's specimen differs from the type by its thinner pubescence, most hairs being simple.

69. *Dryopteris lasiopteris* (Sod.) C. Chr. Ind. 274. 1905; Hier. Hedwigia 46: 332. 1907 — [Fig. 45].

Syn. *Nephrodium lasiopteris* Sodiro, Recensio 45. 1883; Cr. vasc. quit. 242. 1893.

Type from Ecuador, leg. Sodiro (HC!). — I also refer here a specimen from Columbia: Galipan, Moritz n. 106 b (HB) and fully agreeing with the type is a plant from Costa Rica: Tablazo, 1900 m., P. Biolley IX/1906 n. 67 pt. (HC).

A well-marked species, distinguished by its densely ochraceo-pubescent rachis and falcate segments, which are only $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{4}$ cm. long with 10—15 close veins to a side; shape of lamina agreeing with type IV, reduced pinnæ only 1—3, very small, upper ones without aërophore. Stem very long; texture thin but firm. Upperside sparsely hairy only along the costæ, underside rather densely pubescent on costæ and costulae. Basal segments of the lower pinnæ sometimes considerably reduced. Sori a little above the middle of the vein with a deciduous, pubescent indusium. — Near *D. rudis* but smaller, glabrous between the veins and with fewer veins.

70. *Dryopteris Christensenii* Christ, Bull. Boiss. II. 7: 263. 1907. n. sp. — [Fig. 46].

Costa Rica: Tablazo, 1900 m. Bords de l'eau, leg. P. Biolley IX/1906. n. 67 pt. (HC).

Eudryopteris rhizomate (erecto?); stipitibus griseis, brevissime pubescentibus, c. 8 cm. longis. Lamina lanceolata, 6—7 dm. longa, medio 2 dm. lata, acuminata, versus basin subabrupte attenuata, membranacea, rachibus costisque utrinque brevissime pubescentibus, pagina superiore minutissime puberula, inferiore costulis puberulis exceptis glaberrima, eglandulosa, bipinnatifida. Pinnis 30—40 jugis,

superioribus approximatis, inferioribus $2\frac{1}{2}$ cm. remotis, suboppositis, horizontalibus vel paulo erectis, inferioribus 5—6 jugis abrupte reductis, auriculiformibus, sequentibus 2 jugis abbreviatis, 6—8 cm. longis, mediis maximis, c. 10 cm. longis, 2 cm. latis, sessilibus, apice caudato-acuminato integro excepto ad alam 1 mm. latam pinnatifidis. Laciniis 20—30 jugis, patentibus, sinibus rotundis separatis, parum obliquis, acutis vel subobtusis, basalibus aequalibus vel paulum abbreviatis. Venis 11—14 jugis, indivisis. Soris margini approximatis, exindusiatis; sporangiis glabris.

This new species much resembles *D. concinna* in pubescence, but it differs by its size, more veins and glabrous sporangia. It also comes near to *D. scalaris*, but its lamina narrows rather suddenly towards its base, not through a long row of gradually reduced pinnae, and it differs from the other species of this group by its very fine, nearly microscopical pubescence without long hairs.

71. *Dryopteris limbata* (Sw.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813. 1891.

Syn. *Aspidium limbatum* Sw. Schrad. Journ. 1800²: 35. 1801; Syn. Fil. 50. 251. 1806; *Nephrodium limbatum* Desv. Mém. Soc. Linn. Paris 6: 260. 1827; Bak. Syn. Fil. 269; *Amanropelta Breutelii* Kunze, Farnkr. 1: 109 tab. 51. 1843; *Aspidium Breutelii* Mett. Pheg. und Aspid. 85 n. 204. 1858.

Type from Guadeloupe (non vidi). I have seen a specimen from the same island, leg. L'Herminier n. 168 (HB), and another from St. Kitts, leg. Breutel (HB). — JENMAN has found the species in Jamaica.

A very characteristic species, not to be confounded with others, still a near ally of *D. Sprengelii*. Sori are placed very near the edge on short teeth, in which the veins run out, and often they protrude beyond the margin. The indusium is large and persistent. In sterile pinnae, which often are considerably broader than the fertile one, the veins are often furcate. Pinnae 2 dm. or more long, $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{4}$ cm. broad. The enlarged basal segments cover the rachis as described by METTENIUS.

72. *Dryopteris scalaris* (Christ) C. Chr. — [Fig. 47].

Syn. *Aspidium scalare* Christ, Bull. L'Herb. Boiss. II. 6: 159. 1906.

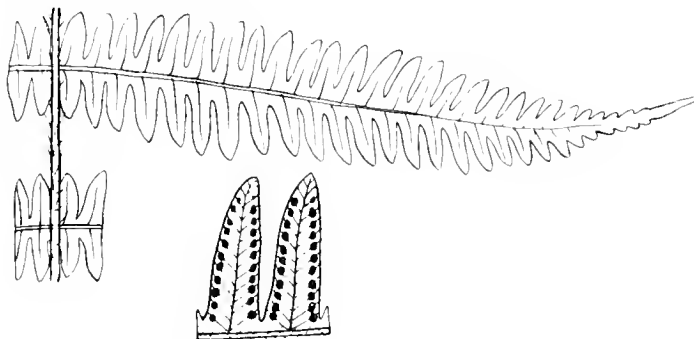


Fig. 47. *D. scalaris* (Christ) C. Chr. Donnell-Smith n. 8357.

Type from Guatemala: Cubilquitz, leg. Türekheim ed Donnell-Smith n. 8357 (HC!).

Costa Rica: Valle del Rio Navarro, C. Wercklé (HC). — Cartago, H. Polakowsky n. 444 (HB). — San José, 1169 m., P. Biolley 1906 n. 104 (HC).

? Mexico: S. Christobal, L. Münch (HC).

In its most marked form this species from its habit can very well be distinguished from the others of this group, but I have seen several intermediate forms between it and *D. Mercurii*. The typical form is very characteristic by its leaf narrowing gradually through a long row of reduced pinnæ, the lowermost of which are auriculiform, and further by its very regularly placed, horizontal, as a rule opposite pinnæ, which are very finely pubescent but eglandulose on the underside; rachis sparsely furnished with deciduous, soft, whitish hairs. Veins only 10 to 12 to a side. Texture rather thin, but firm.

73. *Dryopteris rudis* (Kze.) C. Chr. Ind. 289. 1905; Hieron. Hedwigia 46: 336. 1907 — [Fig. 48].

Syn. *Polypodium rude* Kunze, Linnaea 13: 133, 1839; Bak. Syn. 307. 1867; *Phegopteris rudis* Mett. Fil. Hort. Lips. 83. 1856. — ? *Polypodium ctenoides* Jemm. Bull. Dept. Jamaica 4: 129. 1897; *Dryopteris ctenoides* C. Chr. Index 260. 1905, an *Polypodium ctenoides* Fée, 11 mém. 54 tab. 14 fig. 2. 1866? — On *Alsophila pilosa* Mart. & Gal. Foug. Mex. 78 tab. 42. 1842, by most authors referred to *D. rudis*, see under *D. plerifolia*.

Type from Mexico, leg. Schiede (non vidi).

Of this species I have seen a specimen, determined by Kunze, from Venezuela, prope Chacao, E. Otto n. 612 (HB), which I take for the true *D. rudis*: with it some specimens from Mexico, leg. Liebmann (HH.), agree very well.

D. rudis is a member of the group of *D. Sprengelii*, but very often misunderstood by the pteridologists, probably because BAKER in Syn. Fil. describes the species as having a lamina with the lowest pinnæ not reduced. It is the typical species of a long row of andine species, well-marked by their size and as a rule very hairy rachis and other vascular parts.

D. rudis has a strong, grayish, glabrous or deciduously pubescent stem, which apparently is long, up to 3 dm., but as a fact it is very short, the lamina downwards being abruptly much narrowed; the lower 6—7 pair of pinnæ are reduced to mere glands or warts with spaces of 4 cm. between two pairs; they are very inconspicuous, and the lower part of the rachis, therefore, can be mistaken for the upper part of the stem; above these glandlike pinnæ are one or two pair of abbreviated, reflexed pinnæ; the shape of the lamina thus agrees with the typus IV, its length reaching 1 m. Developed pinnæ numerous, alternate, acuminate, 15—20 cm. long by 3 cm. broad with an acute aërophore. Rachis angular, trisulcate and densely ochraceo-tomentose above, convex and less hairy beneath. Both surfaces along the costæ and veins shortly hispido-pilose, between the veins furnished with

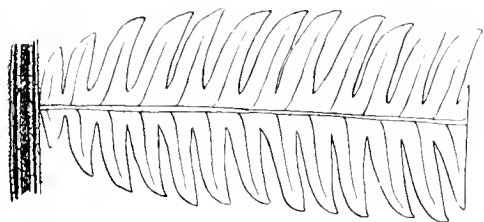


Fig. 48. *D. rudis* (Kze.) C. Chr. Otto n. 612.

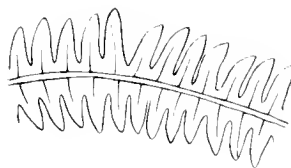
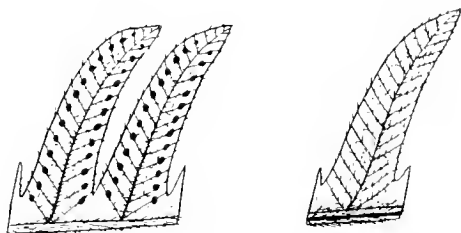


Fig. 50. *D. mertensioides* C. Chr.

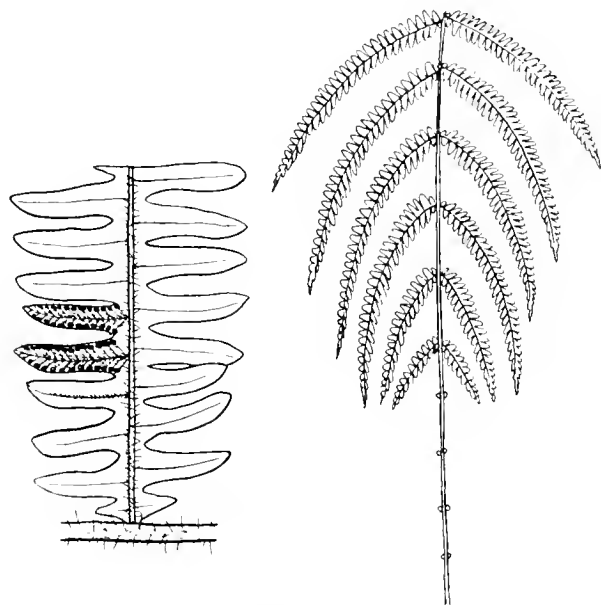
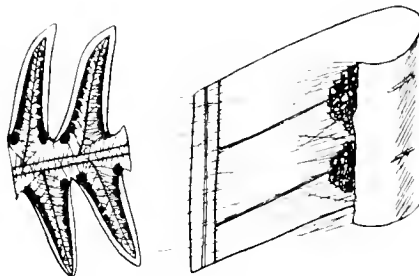


Fig. 49. *D. plerifolia* (Mett.) O. Ktze. Moritz n. 103.

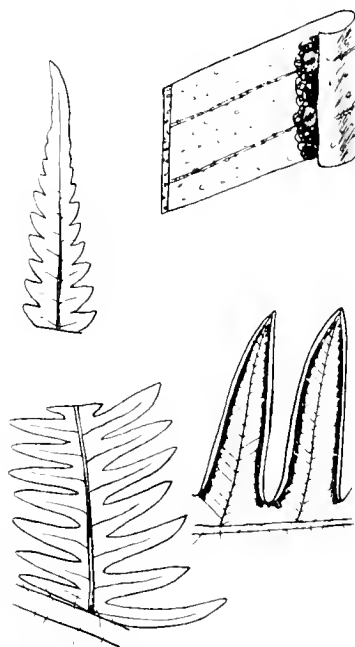


Fig. 51. *D. cheilanthoides* (Kze.) C. Chr. Glaziou n. 15762.

scattered lamate hairs. Texture firm, chartaceous; colour brown. Segments close, a little falcate, acute, about 4 mm. broad, their edges slightly revolute, the basal pair considerably reduced in the lower pinnae, equal-sized in the upper; the sinus between the segments acute narrow. Veins about 15 to a side, prominent on the upperside. Sori small, a little above the middle of the vein, soon dispersed, exindusiate.

Polypodium ctenoides Jenman seems to me to be the same species, judging from a fragment from Jamaica, leg. et det. Jenman (HB). It is probable that JENMAN was right in naming his plant *P. ctenoides*, but having seen no specimen from San Domingo, the type locality of *Plegopteris ctenoides* Fée, I dare not identify the species of FÉE with *D. rudis*.

D. Leprieurii (Hk.) O. Ktze. is a near relative of *D. rudis*, resembling it very closely in general habit, but it belongs to the group of species, which have their lower pinnae not at all reduced and which, therefore, are not included in this paper.

74. *Dryopteris Engelii* Hieron. *Hedwigia* 46: 339. tab. 6 fig. 12. 1907.

Type from Venezuela: Merida, leg. Engel n. 90 (HB!).

Doubtful if specifically different from *D. rudis*. It is to that species as *D. Mercurii* is to *D. Sprengelii*.

75. *Dryopteris nervosa* (Kl.) C. Chr. *Ind.* 279. 1905.

Syn. *Polypodium nervosum* Klotzsch, *Linnaea* 20: 386. 1847; *Nephrodium nervosum* Hieron. *Engl. Jahrb.* 34: 445. 1904.

Type from British Guiana, leg. Schomburgk n. 1165 (HB!). — Also in Costa Rica, C. Wercklé 1903 (HC).

Rhizomate? Stipitibus (ad pinnas abortivas infimas) 2 dm. longis, validis, minute pubescentibus. Lamina lanceolata, 1 m. longa, 2¹/₂ dm. lata, ad basin abrupte attenuata, rigide membranacea vel subcoriacea, nitida, eglandulosa, subtus ad costas costulasque hispido-setosa et inter venas minute pubescente vel fere glabra, supra costulis setosis exceptis glabra, marginibus sparse ciliata. Pinnis numerosis, alternis, oblongis, longe acuminatis, maximis 10—12 cm. longis, 2 cm. latis, ad basin aërophoro squamaeforme instructis, inferioribus 6—7 jugis valde reductis, imis glanduliformibus (Typus IV). Laciniis numerosis, ala 1 mm lata connectis, patentibus, acutis, basalibus subaequalibus. Venis 12—14 jugis, utrinque prominulis, costis costulisque stramineis. Soris parvis, medialibus, a marginibus subrevolutis non obtectis. Indusio non reperto.

I have redescribed this species after WERCKLÉ's specimen, which very well agrees with the somewhat imperfect original one. *D. nervosa* is intermediate between *D. rudis* and *D. cheilanthoides*, differing from the former by its narrower and not throughout setose leaf, from the latter by its margins not being much revolute

and covering the sori, by its lower basal segment not being longer than the others, and by its medial sori.

Another specimen from Costa Rica, leg. H. Pittier n. 1935 (HC), described by CHRIST in Bull. Soc. bot. Belg. 35: 213. 1896 as *Aspidium resino-foetidum* is either a variety of *D. nervosa* or a new closely allied species. Its leaf is very coriaceous, nearly glabrous and eglandulose; in habit it mostly resembles *D. cheilanthoides*, in the position of its sori *D. nervosa*.

76. *Dryopteris strigifera* Hieron. Hedwigia 46: 337. tab. 5 fig. 10. 1907.

Type from Columbia: Llanos de San Martin, leg. Stübel n. 711 (HB!).

77. *Dryopteris Brausei* Hieron. Hedwigia 46: 337. tab. 6 fig. 11. 1907.

Type from Columbia: in valle fluminis Rio Paez, leg. Stübel n. 145 (HB!).

78. *Dryopteris pterifolia* (Mett.) O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813. 1891; Hieron.

Hedwigia 46: 338. 1907 — [Fig. 49].

Syn. *Aspidium pterifolium* Mett.; Kuhn, Linnaea 36: 110. 1869; *Nephrodium pterifolium* Bak. Syn. Fil. 497. 1874. *Nephrodium retrorsum* Sodiro, Recensio 51. 1883; Crypt. vasc. quit. 244. 1893; *Dryopteris retrorsa* C. Chr. Index 288. 1905.

Type from Bolivia: leg. Mandon n. 15 (HB!).

I refer here the following specimens:

Venezuela, Tovar, Moritz n. 403 (HB).

Ecuador: Andes quitensis, Sodiro (HB).

Near *D. rudis*, but different in pubescence and very characteristic by its habit. Leaf 1—1½ m. long; stem more than 1 cm. thick at base with several dull scales. The lowest 3—4 pair of pinnae very small, glanduliform (Type IV), the developed ones at distances of 6 cm., the largest up to 3 dm. long by 4 cm. broad; the pairs below the middle of the lamina opposite, pendent about from the middle, the upper ones alternate and patent. Rachis, costae and veins rather densely hairy with long, soft hairs (not setose as in *D. rudis*). Large tuberculiform aërophore. Segments linear, obtuse, with nearly their own breadth between, the basal pair of the lower pinnae much reduced. 15—18 pair of veins. Sori near the margin and sometimes nearly covered by the somewhat revolute margin.

N. retrorsum Sod. is this species. SODIRO says: "Rachibus subtetragonis rachilisque primum squamulis elongatis, angustis, ochraceis, mature deciduis conspersis"; such scales I have not seen; they have probably fallen in the specimens seen; further he says: "involucro subdiscoideo, basi retuso, caducissimo", while METTENIUS in his diagnosis says: "indusium manifestum, membranaceum, tenerum setis elongatis hamatis instructum". I have failed to find an indusium.

Nephrodium piloso-hispidum Hk. sp. 4: 105. 1862, by BAKER united with *D. rudis*, may be this species (see Hieronymus, Hedwigia 46: 339); if so, the name has priority. Further Hieronymus is of opinion (l. c. 338) that *Alsophila pilosa* Mart. &

Gal. Mém. Foug. Mex. 78 tab. 22. 1842 belongs to *D. pterifolia* rather than to *D. rudis*, and judging from the bad figure it agrees in pubescence better with the former. Still *D. pterifolia* is not found north of Panama, while *D. rudis* is a common species in Mexico, at least in the region (Mirador) where GALEOTTI found *A. pilosa*. (Conf. Liebmann: Mexico Bregner, in Vid. Selsk. Skr. Kjøbenhavn V: I. 205. 1849). I, therefore, think it better to reduce *A. pilosa* to a synonym of *D. rudis*. A greater part of the figures in the work of MARTENS & GALEOTTI must for identification of species be critically used.

79. *Dryopteris macradenia* (Sod.) C. Chr. Ind. 276. 1905.

Syn. *Nephrodium macradenium* Sodiro, Recensio 47. 1883; Cr. vasc. quit. 242. 1893.

Type from Ecuador, leg. Sodiro (HC).

Ample. Stem 60–80 cm. long, more than 1 cm. thick, finely and decidedly hairy. Rachis like costæ and veins on both sides rather densely but very shortly pubescent, texture rigidly papyraceous, colour brown, 2–3 pairs of reduced, auriculiform pinnae, middle pinnae 1½ dem. long by 2 cm. broad, lanceolate with a large aërophore at their base. Segments close, patent, acute, the basal ones sometimes a little enlarged. Veins indistinct, about 15 to a side; sori near the margin; indusium not seen, according to SODIRO it is glandulose.

80. *Dryopteris horrens* Hieron. Hedwigia 46: 341 tab. 6 fig. 14. 1907.

Type from Ecuador: prope La Boca del Mundo Nuevo, 2600 m. leg. Stübel n. 338 (HB!).

A peculiar species. Only in the mature frond does the crenate revolute margin cover the sori.

81. *Dryopteris mertensioides* sp. nov. — [Fig. 50].

Costa Rica: Navarro, 1400 m., leg. C. Wrecklé 1905 (HC).

Eudryopteris rhizomate? Stipitibus validis, 3–4 dem. longis, superne bisulcatis, sparse pubescentibus, mox glabris, fusco-stramineis, ad basin fuscescentibus et squamis 1 dem. longis, deciduis vestitis. Lamina lanceolata, 1 m. vel ultra longa, 2½–3 dem. lata, ad basin abrupte attenuata, versus apicem acuminatum pinnatifidum sensim decrescente, coriacea, pallide viridi, supra glabra vel ad costas setis paucis sparse instructa subtus ad costas costulasque pilis longis albidis patentibus hirta, eglandulosa, marginibus pilis longis dense ciliatis, bipinnatifida; rachibus stramineis, sparse pubescentibus, mox glabratibus. Pinnis numerosis, patentibus, subapproximatis, suboppositis, inferioribus 5–6 jugis valde reductis, infimis glanduliformibus (Typus IV), maximis 12–15 cm. longis, vix 2 cm. latis, lineari-oblongis, sessilibus, acuminatis, ad basin aërophoro squamis longis atro-brunneis, deciduis dense vestito instructis, inaequalibus. Laciniis numerosis, integris, patentibus ala 1 mm. lata connectis, anterioribus 8 mm. longis, posterioribus ad 12 mm. longis,

oblongis, acutis, marginibus dense fimbriato-ciliatis revolutis, basalibus subaequalibus. Venis indistinctis, 15—18 jugis, simplicibus. Soris parvis, margini approximatis, a marginibus revolutis fimbriatis obtectis. Indusiis non repertis.

This new species is intermediate between *D. cheilanthoides* and *D. nervosa*, resembling the former in texture and revolute edges, which cover the sori, and the latter in habit and small sori. It is, however, a very distinct new species, well characterized by its revolute edges, which are densely ciliate and recall the indusium of certain species of *Cheilanthus*. In its costae and costulae beneath being rather densely covered with soft hairs it resembles *D. pterifolia*. The aërophore is clothed with long, brown scales, which as a rule have fallen off in the mature leaf. In general habit the leaf resembles a branch of a species of *Gleichenia* § *Mertensia*, thence the name.

82. *Dryopteris cheilanthoides* (Kze.) C. Chr. Ind. 257. 1905 — [Fig. 51].

Syn. *Aspidium cheilanthoides* Kze. Linnaea 22: 378. 1849; Mett. Aspid. 84 n. 203. *Nephrodium resino-foetidum* Hk. sp. 4: 105. 1862; Bak. Syn. 269; *Aspidium resino-foetidum* Christ, Farnkr. d. Erde 253. 1897; *Dryopteris resino-foetida* O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 813. 1891.

Type from Brazil; leg. Regnell (non vidi).

“Caudex crassus brevis adscendens e terra apice exserens” (MOSÉN in sched.). Stipitibus robustis ad 2 dem. longis, stramineis vel brunneis basi fusciscentibus, versus basin squamis 1 cm. longis, brunneis, laxis, ovato-acuminatis instructis, sursum glabris, glandulosis. Lamina lanceolata, ad 1 m. longa, $2\frac{1}{2}$ —4 dem. lata, utrinque decrescente, coriacea vel subcoriacea, bipinnatifida. Rachibus stramineis vel fuscis, glandulosis et pilis longis, albidis, deciduis plus minusve pilosis. Pinnis numerosis, c. 30 jugis, ad basin aërophoro prominente, acuto instructis, alternis vel suboppositis vel inferioribus saepe fere oppositis, basi truncata, dilatata sessilibus, lineari-oblongis, acuminatis, mediis ad 2 dem. longis, $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ cm. latis, costis subtus pilis albidis, deciduis sparse pilosis exceptis glabris, sed subtus dense glandulosis, pectinato-pinnatifidis, inferioribus 3—4 jugis abrupte abbreviatis, infimis minimis, saepe glanduliformibus (Typus IV). Laciniis numerosis, acutis vel subobtusis, interdum leviter falcatis, marginibus integris revolutis, 1—2 cm. longis, — posterioribus saepe longioribus — 3 mm. latis, basale posteriore prolongata. Venis indivisis, densis, 12—18 jugis, omnibus soriferis. Soris submarginalibus, lineam continuam formantibus, a marginibus revolutis tectis. Indusiis persistentibus, glandulosis.

This species is probably the most distinct in the group. Even in very young fronds the margins are reflexed and adpressed to the under surface quite hiding the young undeveloped sori, and one can take such fronds for a *Pteris* or *Cheilanthus*, still the habit is that of a common *Lastrea*. — I have not seen the original specimen, but my plants from Brazil agree perfectly with the original diagnosis. It is no doubt this species, which BAKER in “Flora Brasiliensis” and other authors

have described or determined as *resino-foetidum*. I have examined the following specimens from Brazil: Minas Geraes: Lagoa Santa, Warming (HH). In this specimen two pair of sterile pinnæ are to be found, which are broader than the soriferous ones and with basiscop segments enlarged and dentate. — Caldas, Mosén n. 2174 (HH, HS), n. 2175 (HS). — Ouro Preto, M. Gomes n. 3009 (HC). — Glaziou n. 15762, 15763 (HH). — Rio Grande do Sul: Passo Mansa, Haerchen (HR).

The following specimens from the Andes lack the long, white hairs on rachis and costæ beneath, characteristic of the plants from Brazil, otherwise they agree very well with them:

Venezuela: Caracas, Dr. Kosas (HB, HS).

Columbia: Ocaña, Schlim n. 494 (HB).

Costa Rica: Cartago, 2000–2200 m., Wrecklé 1905 (HC). — San José, 1160 m., P. Biolley 1906 n. 25 (HC = var. *eglandulosa* C. Chr. Christ, Bull. Boiss. II. 7: 262. 1907).

Mexico, Schaffner, Karwinski (HB).

I have above reduced *Nephrodium resino-foetidum* to a mere synonym of *D. cheilanthoides*, and I have no doubt that I am right in doing so. I have only seen a few segments in Herb. Berol. of the type-specimen of *N. resino-foetidum* (Spruce n. 5302), which METTENIUS has named *Aspidium cheilanthoides* = *resino-foetidum* Hk. HOOKER describes the rachis as glabrous, as does METTENIUS in his description of *A. cheilanthoides*. The fact is, that the long, white hairs on the rachis and costæ in the specimens from Brazil are very deciduous and in old specimens mostly absent. In the specimens from Venezuela and Mexico, mentioned above, I find no hairs, and these are thus most probably true *resino-foetidum*, but I am sure that they in no way differ from the Brazilian form. JENMAN has found *resino-foetidum* in Jamaica, and he describes (Bull. Dept. Jamaica n. s. 3: 66. 1896) the rachis as “stramineous, puberulous”, quite as in most of our plants from South Brazil. A remarkable character for *resino-foetidum* is mentioned by HOOKER, who says, that “the recent plant had a peculiarly foetid-resinous smell”; most singularly JENMAN says (l. c.), that the growing plant has “a delicious peach perfume” and further it has “densely viscid fronds and mucous stipites and caudex”. CHRIST says (Farnkräuter d. Erde 253): “Pflanze kahl, aber mit einer brännlichen, nach Asphalt riechenden Substanz dünn überzogen”. This peculiarity so diversely described is not mentioned by Brazilian collectors; if true *D. cheilanthoides* agrees in this, the last doubt as to its identity with *resino-foetidum* is removed.

Another synonym of our species is without doubt *Aspidium decrescens* Kunze hb.; Mett. Aspid. 84 n. 202. 1858; *Dryopteris decrescens* O. Ktze. Rev. Gen. Pl. 2: 812. 1891; C. Chr. Ind. 261, from Venezuela, leg. Funck & Schlim n. 1229, of which I have seen a fragment in Herb. Mett. (HB). This is certainly not the same as *Nephrodium decrescens* Bak. Syn. 497 (Lindig n. 292). METTENIUS sees the differences between *decrescens* and *cheilanthoides* in the somewhat hairy frond with the lower pinnæ conspicuously reduced and the medial sori of the former. As to these characters the two first agree very well with good specimens of *D. cheilanthoides*,

and the third does not agree exactly with the original specimen, although the sori in a segment especially the basal are somewhat removed from the margin, at best described as supramedial, while in *D. cheilanthoides* they are placed closely to the sinus.

Nephrodium decrescens Bak. from Columbia: Bogotá, 2800 m., Lindig n. 292 (HB!), is a more different form, which I prefer to place here as a variety of *D. cheilanthoides*. It differs mainly from the type by its margins being not at all or only faintly revolute and not covering the sori. Indusium small, deciduous, glabrous or a little glandulose. Texture somewhat thinner. As this form is different from the original *A. decrescens* I call it

D. cheilanthoides (Kze.) var. *subplana*.

The Costa Rican specimens referred above to this species differ in being eglandulose. I have named that form var. *eglandulosa*, and it is shortly described in Bull. Boiss. 1907. 262.



APPENDIX.

As an appendix to the above revision I give here diagnoses of two new species, which do not belong to the group of *D. opposita*, although their lower pinnae are somewhat reduced. In my opinion they belong to the group of *D. patens* and *D. parasitica*. Dr. H. CURIST has kindly sent me the following diagnosis of *D. urens*, which I publish with pleasure here, because the species is furnished with burning hairs, a peculiarity unknown before within the class of *Pteridophyta*.

After having written the above and after having forwarded my manuscript to the printer I have received from Dr. ROSENSTOCK a diagnosis of a new species, *Dryopteris urens* Ros., from Uruguay, Punta Ballena, leg. Arechavaleta. Comparing his description with that of Dr. CURIST published here I have no doubt, that ROSENSTOCK's *D. urens* is quite the same species, and the name must then, of course, be attributed to him.

Dryopteris urens Rosenstock in Fedde: Repertorium 4: 5. 1907 — [Fig. 52 I].

Uruguay, lat. Atlant., prope Punta Ballenas in arenis humidis, leg. Mariano B. Berro 2. Jan. 1907 (HC).

Ampla, ultra 80 cent. longa, rhizomate stipite longo, 3 ad 4 mill. crasso, cum rachi luteo-viridi, pilis albidis flexuosis 1 mill. longis dense vestito, sicce anguloso. Fronde ovato-oblonga, 80 cent. longa, 20 cent. lata, acuminata, versus basin subito in auriculas aliquot oblongas acuminatas et laciniatas 3 cent. longas contracta, bipinnatisecta, pinnis inferioribus remotis oppositis, caeteris alternis et confertis, ca. 40 utrinque, erecto-patentibus, usque ad 17 cent. longis, 23 mill. latis, sessilibus, insertione subcallosa, ligulato-lanceolatis, acuminato-caudatis, basi subdilatatis, i. e. segmento anteriore ancto et interdum laciniatis, costa viridi subflexuosa basi 1 mill. crassa; pinnis ad basin usque ad costam, caeterum usque ad alam utrinque 1 aut 1½ mm. latam incis. Segmentis ligulato-oblongis ca. 50 utrinque, pectinato-confertis, sinu acutissimo et fere nullo separatis, 1 cent. longis, basi 3½ mill. latis, subfalcatis subacutis integris. Nervis inconspicuis liberis simplicibus 10 ad 12 utrinque, obliquis, marginem attingentibus, infimis saepe in sinum convergentibus. — Soris 8 ad 10 utrinque, mediis, spatium inter costulam marginemque occupantibus, contiguis nec confluentibus, rotundis 1 mill. latis dilute brunneis, indusio minuto mox evanido ciliato. Sporangii glabris. — Costis costulis

nervis faciebus margineque pilis albidis rigidis acutis (nec glanduligeris) patentibus dense vestitis et ciliatis. — Textura herbacea, colore laete sed dilute viridi, opaco.

Habitu *D. parasiticae* (L.) a qua differt nervis pluribus haud anastomosantibus, pinnis profundius incisis, segmentis angustioribus subfalcatis magis numerosis, pubescentia peculiari.

Ex epistola cl. inventoris planta apud incolas nota ob vim urticantem pilorum, ita ut faciei humanae incommodum fiat, si manibus contactu filicis inquinatis tangitur. (H. CHRIST scripsit.)

To the above diagnosis I shall add: Lamina subtus glandulis sessilibus aureis minutis sparse instructa.

The structure of the hairs does not differ from the hairs of allied species. — The species is a near ally of *D. parasitica* and *D. patens*, having a similar indusium and the lower veins running into the sinus. The base of the lamina judging from the diagnosis is somewhat reduced, or rather the lower pinnæ are somewhat abbreviated, but certainly not to the same extent as in most species of the group of *D. opposita*.

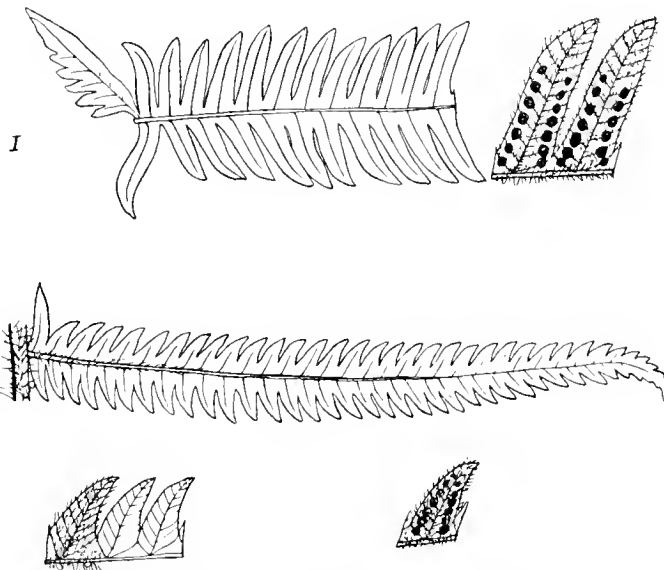


Fig. 52. I. *D. urens* Ros. — II. *D. Bangii* C. Chr.

The three segments show both the venation of *Lastrea* and of *Nephrodium*.

***Dryopteris Bangii* n. sp. — [Fig. 52 II].**

Bolivia: Near Coroica, Yungaz, leg. A. Miguel Bang $\frac{1}{7}$ 1894 n. 2321 (HII).

Dryopteris rhizomate repente, glabro, Stipitibus 2—3 cm. distantibus, c. 4 dem. longis, ad $1\frac{1}{2}$ cm. crassis, fusco-stramineis basi nigrescentibus, superne trisulcatis, pubescentibus et ad basin squamis paucis, laxis, deciduis instructis. Lamina lanceolata, $5\frac{1}{2}$ dem. longa, infra medium $1\frac{1}{2}$ —2 dem. lata, utrinque attenuata, acu-

minata vel ad apicem abrupte caudata, papyracea, obscure viridi, ubique dense et molliter pubescente, bipinnatifida. Rachi straminea, complanata, superne late sulcata, dense pilosa. Pinnis alternis, basi dilatata sessilibus, linearibus, versus apicem serratum breviter acuminatum attenuatis, maximis 8–9 cm. longis, 12–14 mm. latis, costis subtus prominulis convexis, superne complanatis, sulcatis; infimis abbreviatis, 3–4 cm. longis, fere oppositis, ad $4\frac{1}{2}$ cm. remotis. Laciniis 25–30 jugis, approximatis, falcatis, aentis, basi latioribus; lacinia basali anteriore dimidio majore. Venis indivisis, 8–10 jugis, infimis plerumque conniventibus vel anastomosantibus more subgen. *Eunephrodii* Syn. Fil., vel interdum liberis more subgen. *Lastreae* Syn. Fil., fere omnibus soriferis. Soris rubrescentibus supra medium venarum insidentibus. Indusiis reniformibus, persistentibus, rubris, pilosis.

The specimen was distributed "Ex Herbario Collegii Columbiae, a N. L. Britton et H. H. Rusby distributæ" as *Nephrodium conterminum* Desv., a species with not even the slightest alliance of course with our plant. It comes nearest to *D. parasitica* (L.), but it is much more hairy, much firmer in texture, has a much longer stem, a different colour and the whole aspect of the plant does not resemble any species of § *Cyclosorus*, known to me. The systematic position in the genus is doubtful, as one can find in the same pinna both true *Nephrodium* and true *Lastrea*-venation and transitions between the two kinds; still the first is the rule.

INDEX TO THE SPECIES AND PRINCIPAL SYNONYMS.

(Names of accepted species in italics.)

	No.		No.		No.
<i>Alsophila</i>		<i>ptarmica</i> Kze.	24	<i>etnooides</i> Fée C. Chr.	73
<i>pilosa</i> Mart. & Gal.	73	<i>pterifolium</i> Mett.	78	<i>decrescens</i> (Mett.) O. K.	82
<i>Amauropelta</i>		<i>resino-foetidum</i> Christ	75	<i>delicatula</i> Fée C. Chr.	30
<i>Brentelii</i> Kze.	71	<i>rigidulum</i> Mett.	34	<i>diplazioides</i> (Desv.) Urb.	58
<i>Aspidium</i>		<i>Rivoirei</i> Fée	25	<i>diplazioides</i> (Moritz) O. K.	56
<i>achalense</i> Hier.	64	<i>rivularioides</i> Fée	41	<i>Engelii</i> Hier.	74
<i>Alfarii</i> Christ	6	<i>rivulorum</i> Link.	25	<i>eriosora</i> (Fée) C. Chr.	42
<i>Arechavaletae</i> Hier.	41	<i>sanctum</i> Mett.	32	<i>firma</i> (Bak.) C. Chr.	36
<i>argentinum</i> Hier.	4	<i>scalare</i> Christ	72	<i>Funckii</i> (Mett.) O. K.	35
<i>atrorubens</i> Mett.	54	<i>siambonense</i> Hier.	63	<i>Galanderi</i> (Hier.) C. Chr.	16
<i>Berteroanum</i> Fée	44, 65	<i>simplicissimum</i> Christ	15	<i>Germaniana</i> (Fée) C. Chr.	55
<i>Brentelii</i> (Kze.) Mett.	71	<i>Sprengelii</i> Klf.	65	<i>Glaziovii</i> (Christ) C. Chr.	62
<i>coarctatum</i> Kze.	27	<i>strigosum</i> Christ	6	<i>heteroclita</i> (Desv.) C. Chr.	60
<i>consanguineum</i> Fée	33	<i>strigosum</i> Fée	25	<i>Hieronymusii</i> C. Chr.	45
<i>conterminum</i> Willd.	25	<i>tenerrimum</i> Fée	50	<i>horrens</i> Hier.	80
— var. <i>resiniferum</i> Mett.	28	<i>velatum</i> Kze.	22	<i>hydrophila</i> (Fée) C. Chr.	30
<i>decrescens</i> Mett.	82	Dryopteris		<i>Jenmani</i> (Bak.) C. Chr.	44
<i>diplazioides</i> Moritz	56	<i>achalensis</i> (Hier.) C. Chr.	64	<i>Jürgensii</i> (Ros.) C. Chr.	38
<i>elatior</i> Fée	50	<i>Alfarii</i> (Christ) C. Chr.	6	<i>Kaulfussii</i> (Link.) O. K.	5
<i>eriosorum</i> Fée	42	<i>amphioxyptris</i> (Sod.) C. Chr.	52	<i>laevigata</i> (Mett.) C. Chr.	17
<i>exsudans</i> Fourn.	28	<i>Arechavaletae</i> (Hier.) C. Chr.	41	<i>lasiopteris</i> (Sod.) C. Chr.	69
<i>frigidum</i> Christ	21	<i>argentina</i> (Hier.) C. Chr.	5	<i>lepidula</i> Hier.	12
<i>Funckii</i> Mett.	35	<i>aspidioides</i> (Willd.) C. Chr.	23	<i>limbata</i> (Sw.) O. K.	71
<i>Galanderi</i> Hier.	16	<i>atropurpurea</i> Hier.	48	<i>Lindigii</i> C. Chr.	15
<i>glanduliferum</i> Karst.	65	<i>atrorubens</i> (Mett.) C. Chr.	54	<i>Lindmani</i> C. Chr.	13
<i>Glaziovii</i> Christ	62	<i>atrovirens</i> C. Chr.	61	<i>litigiosa</i> (Liebm.) C. Chr.	28
<i>helveolum</i> Fée	44	<i>Balbisii</i> Urban	65	<i>Lorentzii</i> (Hier.) C. Chr.	3
<i>Kaulfussii</i> Link.	5	<i>Bangii</i> C. Chr.	appendix	<i>lustrata</i> (Hier.) C. Chr.	11
<i>lasiesthes</i> Kze.	5	<i>boqucronensis</i> Hier.	11	<i>maeradenia</i> (Sod.) C. Chr.	79
<i>limbatum</i> Sw.	71	<i>Brausei</i> Hier.	77	<i>Mercurii</i> (A. Br.) Hier.	66
<i>Lorentzii</i> Hier.	3	<i>camporum</i> (Lindm.) C. Chr.	41	<i>mertensioides</i> C. Chr.	81
<i>Mercurii</i> A. Br.	66	<i>Cañalasi</i> (Sod.) C. Chr.	68	<i>mollicula</i> (Kze.) C. Chr.	1
<i>molliculum</i> Mett.	1	<i>caucaensis</i> (Hier.) C. Chr.	21	<i>Moritziana</i> Urban	56
<i>Navarrense</i> Christ	6	<i>cheilanthoides</i> (Kze.) C. Chr.	82	<i>Mosenii</i> C. Chr.	39
<i>oligocarpum</i> H. B. K.	5	<i>Christensenii</i> Christ	70	<i>muzensis</i> Hier.	10
<i>pachyrachis</i> Kze.	44	<i>coarctata</i> (Kze.) C. Chr.	27	<i>nervosa</i> (Kl.) C. Chr.	75
<i>palustre</i> Mett.	49	<i>columbiana</i> C. Chr.	9	<i>nimbata</i> (Jenm.) C. Chr.	53
<i>physomatioides</i> Kuhn & Christ	31	<i>concinna</i> Willd.) O. K.	1	<i>Nockiana</i> (Jenm.) C. Chr.	8
<i>pilosulum</i> Kl. & Karst.	6	<i>consanguinea</i> (Fée) C. Chr.	33	<i>oligocarpa</i> (H. B. Willd.) O. K.	5
<i>platyrachis</i> Fée	44	<i>consimilis</i> (Fée) C. Chr.	59	<i>opposita</i> (Vahl) Urban	25
<i>polyphyllum</i> Klf.	25	<i>corazonensis</i> (Bak.) C. Chr.	57	<i>pachyrachis</i> (Kze.) O. K.	11
<i>pseudomontanum</i> Hier.	40	<i>crassipes</i> (Sod.) C. Chr.	44	<i>palustris</i> (Mett.) O. K.	49

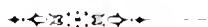
<i>panamensis</i> (Pr.) C. Chr.	No. 28	<i>Gymnogramma</i>	No.	<i>supinum</i> Sod.	No. 46
<i>Pavoniana</i> (Kl.) C. Chr.	18	<i>asplenioides</i> Sw.	24	<i>Phegopteris</i>	
<i>physematioides</i> (Kuhn & Christ) C. Chr.	31	<i>consimilis</i> Fée	59	<i>adenochrysa</i> Fée	1
<i>pilosula</i> (Kl. & Karst.) Hier.	6	<i>diplazioides</i> Desv.	58	<i>aspidioides</i> Mett.	23
<i>pseudomontana</i> (Hier.) C. Chr.	40	<i>gracilis</i> Hew.	60	<i>etenoides</i> Fée	73
<i>pseudothelypteris</i> (Ros.) C. Chr.	41	<i>Linkiana</i> Kze.	58	<i>deflexa</i> Mett.	15
<i>ptarmica</i> (Kze.) O. K.	24	<i>oppositans</i> Fée	58	<i>delicatula</i> Fée	30
<i>pterifolia</i> (Mett.) O. K.	78	<i>polypodioides</i> Lmk.	58	<i>diplazioides</i> Mett.	58
<i>recumbens</i> Ros.	51	<i>rupestris</i> Kze.	58	<i>Duchassaingiana</i> Fée	58
<i>Reynelliana</i> C. Chr.	20	<i>Stierii</i> Ros.	2	<i>elongata</i> Fourn.	1
<i>resino-foetida</i> (Hk.) O. K.	82	<i>Lastrea</i>		<i>Germaniana</i> Fée	55
<i>retrorsa</i> (Sod.) C. Chr.	78	<i>angusta</i> Pr.	65	<i>gracilis</i> Mett.	60
<i>retusa</i> (Sw.) C. Chr.	5	<i>Leptogramma</i>		<i>hydrophila</i> Fée	30
<i>riopardensis</i> Ros.	26	<i>rupestris</i> Kl.	58	<i>laevigata</i> Mett.	17
<i>rioverdensis</i> C. Chr.	19	<i>Nephrodium</i>		<i>Linkiana</i> Mett.	58
<i>rioularioides</i> (Fée) C. Chr.	41	<i>amphioxopteris</i> Sod.	52	<i>rustica</i> Fée	53
<i>Rosenstockii</i> C. Chr.	43	<i>Cañadasii</i> Sod.	68	<i>sculpturoides</i> Fée	34
<i>rudis</i> (Kze.) C. Chr.	73	<i>caribacum</i> Jenm.	30	<i>tenella</i> Fée	32
<i>rupestris</i> (Kl.) C. Chr.	58	<i>caicaense</i> Hier.	21	<i>Polypodium</i>	
<i>rustica</i> (Fée) C. Chr.	53	<i>corazonense</i> Bak.	57	<i>Balbisii</i> Spr.	32
<i>sancta</i> (L.) O. K.	32	<i>crassipes</i> Sod.	44	<i>camporum</i> Lindm.	41
<i>Santae Catharinae</i> Ros.	37	<i>decrescens</i> Bak.	82	<i>concinnum</i> Willd.	1
<i>scataris</i> (Christ) C. Chr.	72	<i>deflexum</i> Pr.	15	<i>consanguineum</i> Kl.	5
<i>sculpturoides</i> (Fée) C. Chr.	34	<i>diplazioides</i> Hk.	56	<i>etenoides</i> Jenm.	73
<i>scariosa</i> Ros.	42	<i>firmum</i> Bak.	36	<i>gracilentum</i> Jenm.	28
<i>siambonensis</i> (Hier.) C. Chr.	63	<i>Jenmani</i> Bak.	44	<i>heteroclitum</i> Desv.	60
<i>silviensis</i> Hier.	29	<i>Jürgensii</i> Ros.	38	<i>Hewardii</i> Gres.	60
<i>simplicissima</i> (Christ) C. Chr.	15	<i>Kaulfussii</i> Hk.	5	<i>Lechleri</i> Bak.	17
<i>Sprengelii</i> (Kth.) O. K.	65	<i>Kaulfussii</i> Lindm.	58	<i>litigiosum</i> Liebm.	28
<i>stenophylla</i> (Sod.) C. Chr.	1	<i>lasiopteris</i> Sod.	69	<i>molliculum</i> Kze.	1
<i>stenophylla</i> Hier.	45	<i>lustratum</i> Hier.	14	<i>nervosum</i> Kl.	75
<i>Stierii</i> (Ros.) C. Chr.	2	<i>maeradenium</i> Sod.	79	<i>oligocarpum</i> Willd.	5
<i>strigifera</i> Hier.	76	<i>nimbatum</i> Jenm.	53	<i>oligosorum</i> Kl.	5, 6
<i>Stübelii</i> Hier.	67	<i>Noekianum</i> Jenm.	7	<i>oppositum</i> Vahl	25
<i>supina</i> (Sod.) C. Chr.	46	<i>pachyrachis</i> Bak.	44	<i>Pavonianum</i> Kl.	18
<i>tablaziensis</i> Christ	7	<i>panamensis</i> Pr.	28	<i>Plumieri</i> Desv.	25
<i>tenerrima</i> (Fée) Ros.	50	<i>piloso-hispidum</i> Hk.	78	<i>pubescens</i> Raddi	5
<i>urens</i> Ros. & Christ	appendix	<i>pseudo-thelypteris</i> Ros.	41	<i>retusum</i> Sw.	5
<i>utañugensis</i> Hier.	47	<i>resino-foetidum</i> Hk.	82	<i>rivulorum</i> Raddi	25
<i>velata</i> (Kze.) O. K.	22	<i>retrorsum</i> Sod.	78	<i>rude</i> Kze.	73
<i>Grammitis</i>		<i>rigidulum</i> Bak.	34	<i>ruffum</i> Poir.	4
<i>Hewardii</i> Moore	60	<i>Sherringii</i> Jenm.	65	<i>rusticum</i> Bak.	53
		<i>stenophyllum</i> Sod.	1	<i>saxicola</i> Sw.	24
		<i>stramineum</i> Sod.	44		

AN ECOLOGICAL AND SYSTEMATIC
ACCOUNT OF THE CAULERPAS
OF THE DANISH WEST INDIES

BY

F. BØRGESEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 5



KØBENHAVN

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

INTRODUCTION.

This treatise is based upon material collected during my three visits to the Danish West Indies in 1892, 1895—96 and now most recently in 1905—06. During my stay there I have myself collected a rather large material of algæ, and further from Mr. O. HANSEN at St. Croix I have received several collections of algæ, among them *Caulerpa*s, for which I here bring him my best thanks. Likewise, Dr. TH. MORTENSEN who together with me visited the islands in 1905—06 has given me several collections of algæ from his dredgings, for which I am much indebted to him.

For the determination of my material of *Caulerpa* I have naturally first of all consulted the collections of the Botanical Museum, Copenhagen. Likewise during repeated visits to Lund I have been able by the kindness of Professor O. NORDSTEDT to use the Herbarium of AGARDH. Further I have had the collection of the Botanical Museum in Hamburg on loan. And finally Mme. WEBER VAN BOSSE has had the great kindness to lend me from her large *Caulerpa*-collections material of the comprehensive species *Caulerpa racemosa* and *C. cupressoides* and a few other species.

The figures are for the most part drawn by Mr. mag. sc. OVE ROSTRUP under my inspection. Miss KAREN BOYE has drawn the figures 23, 29 and 30 and I have myself drawn the figures 1, 3, 4, 27.

I. General Part.

Notes on the external conditions under which the Caulerpas live in Danish West India.

Before mentioning in more detail the ecology and classification of the Caulerpas, it seems to me advisable to give a short survey of the conditions of life in the localities where we meet with these forms.

It may at once be said that the much exposed shores which, not being sheltered by off-lying rocky islands or coral-reefs, are open to the whole power of the sea, can be left out of all consideration, as I have never met with Caulerpas at these places. This agrees also with the observations of SYDELIUS in Ceylon, who did not find Caulerpas growing in the most exposed localities. Out in the open sea it is only in deeper water that we find the Caulerpas.

To facilitate the survey I believe that we can distinguish three types of localities which, however different they are mutually, are naturally united imperceptibly to each other. To these can be given the following delimitations: the somewhat exposed localities, the sheltered localities and the deeper water.

As to the more exposed localities where Caulerpas are to be found, these commonly consist of stretches with shallow water behind the coral-reefs which shelter them. The force of the sea is always broken by the reef which reaches nearly to the surface, but nevertheless the waves commonly wash over the reef and continue their motion, but weakly, towards the shore itself. On the open side, where the sea breaks, we do not find any *Caulerpa*; these occur only at some distance from the surf. Where on the other hand some shelter occurs, e. g. fore-lying islands, we can also find a few *Caulerpa*-species on the exposed side of the reef and they can likewise grow along the shores of the more or less reef-broken parts of the sea where a considerable surf can occur, at least in the larger bays e. g. on the south coast of St. Croix, where the reef often lies at a considerable distance from the shore. Thus, as the waves when they break on the reef partly wash over it, the water is constantly renewed in the basin behind the reef and an outrunning current is therefore always to be found at the places where the reef is low. This renewing of the water has also importance from the fact that the tide is wanting or in every case is of no practical significance in the Danish

West Indies, and the change in the volume of water caused by the tide does not therefore take place. With higher seas the waves naturally wash in higher degree over the reef, and the algæ, which grow behind it, are naturally exposed to a rather strong motion. The bottom, which is commonly rather fast, consists of dazzling white coral-sand often mixed with larger or smaller pieces of coral; also stationary rocks or coral-reefs are to be found; the Caulerpas occur on sand bottom as well as on the rocks and corals. When the Caulerpas grow on the corals I think the latter are always dead; on living corals Caulerpas or other algæ most probably do not occur, though one would think that where the corals live luxuriantly the algæ would also grow well there. The corals occur especially on more exposed localities, where we have some current and the renewal of the water is thus constant; even if some localities are perhaps too exposed for the Caulerpas other algæ might be able to grow there, but they are also commonly wanting. SVEDELIUS has also mentioned this fact (29, pag. 192–3); but at the same time he points out, that the Caulerpas among the algæ are just the most suited to live there and that they are also able to live between living corals. But as far I have seen in the West Indies it is only on dead corals that the Caulerpas grow; how far the Caulerpas may be able to fix themselves on living corals I consider as rather doubtful, and just the fact that at places where the corals grow especially luxuriant and quite occupy the bottom we do not find any Caulerpas or other algæ speaks against it; it is most probably only in localities less favourable for the corals, where dead corals also occur, that the Caulerpas are able to introduce themselves. In this connection I may also mention that certain *Corallinaceæ* seem to me to be pioneers in just as high degree as the Caulerpas with regard to getting foothold among the corals.

The water being steadily renewed is clean and quite clear and the light is therefore strongly reflected when it further meets the whitish bottom. Yet I need only point out that the water in the smaller basins can naturally be heated up somewhat by the sun, but commonly the renewal of the water is so great that this has only less importance.

The algæ which occur here in these localities are thus exposed to some surf and intense sunlight; the water is clear and fresh and the substratum sand bottom, rocks and coral-reefs.

Going now from these localities to the more sheltered, such as we find e. g. in the bays and lagoons, we meet with quite different conditions of life. Here is, firstly, complete shelter; the water can only seldom be in movement worth mentioning as the entrances to these places are commonly sheltered by off lying coral-reefs or sand-banks or what is the most common, the vegetation of the mangroves has gradually pushed from the shores into the shallow water and nearly closed the entrance to the lagoon, so that there is only connection with the sea through a narrow passage. The water in the lagoon is therefore only renewed to a small extent; it is commonly very unclear, lilled up with quite small mud particles and

that often to such a degree that it is impossible to see the bottom even in quite shallow water. The bottom is soft and consists of grayish mud mixed more or less with sand. By reason of the muddy water the light is moderate and the mangroves also, where they occur, cast a rather strong shadow, which is of special importance for the *Caulerpa* growing on the roots. Finally it must be pointed out that the water after heavy rains may become very brackish.

The conditions of life which the algæ meet with here are therefore, firstly shelter, further moderate light, slight renewal of the water which probably is often very brackish; finally an often very soft bottom.

In spite of these, one would think anything but favourable, conditions of life we find in the lagoons an often very rich alga-vegetation covering quite densely the soft bottom. *Penicillus capitatus* is especially characteristic for these localities but among them creep several *Caulerpa*-species often in great number (cfr. BÖRGESSEN 7, p. 4 and 5, p. 51—54).

Finally, we find the *Caulerpa*s in deeper water out in the more open sea. The conditions of life which are offered the algæ here are, firstly, quiet at least from the movement of the sea owing to the greater depth; on the other hand a relatively strong current may probably often occur here and the water is therefore constantly renewed; further, the light is moderate; compared with those in shallow water the conditions of life, e. g. the temperature, salinity etc. in deeper water, may on the whole be characterized as very uniform.

Naturally these mutually so different localities are, as I have already pointed out, connected by imperceptible transitions. The sheltering coral-reef need only be a little higher for example, so that the waves more rarely wash over it, and the water behind will then only more seldom be renewed, the bottom will be softer, the finer particles being able to precipitate, and we thus get an imperceptible transition to the stagnant water in the lagoon, quite in the same way as we have from shallow water an imperceptible transition to the deeper. I have chosen these different types of localities, not only because it seems to me that these can be considered as the chief types about which the others can be arranged, but also because we just here find characteristic forms of the algæ.

In these different localities we now find the *Caulerpa*s, which is in good accordance with what SVEDELIUS has observed in Ceylon and quite in contradiction to the view of REINKE (27) concerning the occurrence of the *Caulerpa*s (about which more later on).

When SVEDELIUS (30, pag. 82) however writes: "Concerning the ecology of the *Caulerpa*s, there are in the botanical literature very few, indeed practically no reports" I can, however, not quite agree with him, even if it is quite true for the most part that we only find but little. I shall not here mention in more detail my little preliminary paper (5) on the algal vegetation in the Danish West Indies which has hitherto been unnoticed¹⁾ but in which, however, somewhat is said

¹⁾ e. g. also in OLTMANN'S *Morphologie und Biologie der Algen*.

about the ecology of the algæ on the whole and also about the conditions under which the Caulerpas live in the West Indies. I shall here only point out some of the papers (several of them for the rest also mentioned by SVEDELIUS), where we find information as to the occurrence of the Caulerpas, sufficient in any case to show that these algæ do not at all live under quite uniform external conditions. In the works of HARVEY (15, 16), for example, we find under several species indications of the mode of living of the species. The same must be said about the paper of MAZÉ and SCHRAMM (22) where we find under every species of *Caulerpa* even fairly detailed indications concerning the occurrence of the species, e. g. in what substratum it is found, if it was growing in sheltered or exposed localities, in what depth it occurred (a single species has been dredged in 50 meters depth), if the water was clear or not etc. And as to the ecology of *Caulerpa prolifera* this species has been treated so many times in different papers of different authors that it must be said to be well-known.

We have information from recent years also, e. g. in REINBOLD's paper (26) on the algæ collected by JOHS. SCHMIDT in Siam; in Mlle. VICKERS' papers (36, 37) on the algæ from the Canary Islands and from Barbadoes, in COLLINS' paper on the algæ of Jamaica and in several others.

The rhizome and root of the Caulerpas and their variations under different external conditions.

In my preliminary notice on the algal vegetation of the Danish West Indies (5) I have pointed out that we find algæ and among them Caulerpas on rocky and coral bottom, on loose bottom, gravel sand and mud bottom and finally on the mangrove roots. That algæ are found on rocks etc. is very natural; most algæ at least in the northern seas being, as is well known, lithophile; epiphytic algæ are also what we should expect. On the other hand sand and mud loving algæ are very peculiar the first time one sees them¹⁾.

¹⁾ I may here reprint what I have said earlier about this matter. On page 52 in my preliminary paper I write the following: "Here on this loose sandbottom a rich alga-vegetation is growing, not rich in species, it is true, but on the other hand rich in individuals. We here find a group of algæ which are adapted to establishing themselves and growing on the loose bottom (psammophile and pelophile algæ) to which we have no counterpart in the northern seas. To be sure, the localities where these algæ grow are rather protected against the open sea by the coralreefs or by being situated in bays, and we therefore can not compare them with the sandy, sterile west coast of Jutland f. i. where the sandy bottom during gales is in a motion so lively, that even in a tropical climate we could not expect to find any vegetation at all; but even in more protected localities with sandy or muddy bottom in the North, fixed algæ (the *Characeæ* excepted), as is well known, are entirely wanting, they occur at once, however, where a stone or some other firm object is found, to which they can attach themselves. This alga-vegetation established and growing in the loose bottom is peculiar for the warmer seas". I have further pointed out that the algæ we find here can be divided into two groups: The creeping algæ and the algæ fixed to the same spot. The last mentioned comprehend species of *Udotea*, *Penicillus* and *Halimeda* and have therefore no interest for us here whereas on the other hand the first group comprise the *Caulerpa*-species.

The question now arises if we also find in these very varied localities different types with regard to the development of the rhizome and roots and with regard to the mode of growth on the whole. SVEDELIUS for Ceylon has distinguished between 3 types, namely, the *Caulerpa verticillata* type, sand Caulerpas and rock and coral Caulerpas. This is in good accordance with the divisions I have given in my earlier paper. We have namely in the Danish West Indies the following groups: sand and mud Caulerpas, rock and coral-reef Caulerpas and finally the *Caulerpa verticillata* group which I prefer to call the epiphytic or mud-collecting Caulerpas.

(1) The epiphytic or mud-collecting Caulerpas. To this group belongs *Caulerpa verticillata*, which in the Danish West Indies is very common on the mangrove roots, as I already have pointed out in my paper (5, p. 55—56). As a thick dark-green sheath it covers the roots of the mangroves and if we try to draw it loose from these we commonly get a whole clump, which on the under side shows itself to consist of a dense tissue of the nearly thread-line rhizomes which are woven together and between which quantities of fine mud and different organic particles are mixed together. If we try to separate the plant more without spending greater care on it, we commonly only obtain some tuft-like pieces without rhizomes, such as we often find in herbaria, and is in accordance with REINKE's figure (27, pag. 7). REINKE indeed had the opinion that the plant probably had no rhizome. As I have mentioned (5, p. 56), and later on I shall come back to it in more detail, this is not right. By a careful preparation of one of the above-named dense tufts, one can commonly get somewhat easily such a plant as shown in figure 1.

As mentioned we find mud and organic objects packed in between the thread-like rhizomes and that often in considerable quantities. Even if we collect the plants in clear water and these apparently are quite clean and only touch the mangrove roots, the water directly becomes muddy from the mud present and we have commonly some work in clearing the plant before preparation.

In Ceylon SVEDELIUS did not find *Caulerpa verticillata* epiphytic but on the contrary growing on low rocks covered with mud and sand in the mouth of a stream. It was here growing in dense tufts collecting sand and mud between the rhizomes and that often to so great an extent, that there could be danger of oversanding; but as pointed out by SVEDELIUS, the plant is by means of the oblique, even often vertically placed rhizomes soon able to grow out of the sand again; by reason of this capacity SVEDELIUS says that it "reminds us to some extent of many dune grasses". Only once have I found *C. verticillata* growing in a locality, I think, similar to those at Ceylon. In the harbour of St. Thomas on the northwest end of the Hurricane Island, in the narrow and shallow sound which lies between this Island and St. Thomas, I have found *C. verticillata* growing partly on an old bridge built of limestone and piles, partly also spreading itself from here somewhat on the stones etc. lying on the bottom itself. Likewise as on the mangrove roots it was filled with mud and organic material, but any danger of being oversanded is

scarcely present here. The locality is quite sheltered and the water for the most part quite clear as no stream is running out here from the land; only during heavy rainfalls the water mingled with mud and sand might naturally come down from the land. Out on the loose bottom itself I have not observed *C. verticillata* and as far as I can discern from the description of SVEDELIUS about its mode of life in Ceylon, I may suppose that it also keeps to a fast substratum there. That SVEDELIUS has not found it growing on the roots of the mangroves in Ceylon, I think is due to the fact that the tide there is rather strong, so that the roots of the mangroves are laid dry for a long time, a condition *Caulerpa verticillata* can not live under. SVEDELIUS also mentions expressly that it does not grow higher up than to the low water mark. That *Caulerpa verticillata* by means of this mud-collecting ability, which it has in common with the great part of the many richly ramified algæ we find on the mangrove roots, has no little importance in the accumulation of land in the lagoons, I need only just mention here.

(2) Sand and mud Caulerpas. On sand bottom often more or less mixed with mud, and on gravel bottom, we find several different species creeping on the loose bottom. In shallow water e. g., I have found *Caulerpa cupressoides* in several forms, *Caulerpa crassifolia*, *Caulerpa racemosa* var. *latevirens*, *Caulerpa sertularioides* and *Caulerpa taxifolia*; in deeper water *Caulerpa Ashmeadi*, *Caulerpa prolifera*, *C. racemosa* var. *Lamourouxii* and different forms of *C. cupressoides*. By means of their usually vigorous rhizomes these species often grow far and wide over the loose and often soft bottom, and often form extensive growths sometimes of a single species sometimes also of mixed species. The rhizome is as mentioned vigorous, often with a pointed front end with which it can easily bore its way through the sand. The most characteristic sand *Caulerpa* is *C. cupressoides*, which especially reminds one of certain dune plants e. g. *Carex arenaria*, as I have pointed out in earlier papers (7, p. 4, 5, p. 54). With its nearly awl-shaped end of the rhizome it bores its way through the sand, and the often more than 1 meter long rhizomes, which are straight as a line and from which at short distances the erect assimilators grow up over the sand bottom, are in a sort of way like those in *Carex arenaria*.

From the rhizome at about the same distance from one another as the erect shoots, vigorous roots grow down in the sand; these roots are at first undivided but in a depth of about 2—3 cm. they divide up into numerous fine rhizoids to which sand and gravel are fastened, in such a way that one commonly when taking the plant up from the bottom, gets a whole clump of this material pasted together. Compare for example the figures 9, 12, 16, 17, 18. Quite the same way of fastening themselves is found also in other algæ e. g. *Penicillus*, *Halimeda* and *Udotea* growing in this loose bottom (5, p. 54); it must be said to be an excellent method of fixing the plant in the loose bottom, to knit the loose material together in such a way that it can replace a fixed substratum. As I have mentioned earlier

it is only in sheltered places, however, that we meet with these algæ; on more exposed places the bottom must be of a coarser consistency if the algæ are to be able to fix themselves. We find therefore these algæ in shallow water in sheltered localities and further in deeper water where the surf is not felt. SVEDELIUS has pointed out the same thing.

(3) Rock and coral-reef *Caulerpas*. It is especially forms of *Caulerpa racemosa* we find here, but several of the above-mentioned *Caulerpa*-species can also be met with on a firm substratum. They can be divided into two groups, namely, the forms which grow in exposed localities and those growing in sheltered ones.

The first group is represented by *Caulerpa racemosa* f. *reducta* which is found in the most exposed places where *Caulerpas* are upon the whole found. It is only in one locality that I have found it, namely, on the coral-reef to the west of Hurricane Island which connects this island with St. Thomas. The locality is not completely open to the ocean, in such quite exposed places we do not find any *Caulerpas* at all and when SVEDELIUS p. 87 writes that "*C. latevirens* f. *laxa* is a pronounced, even though rare, example of a rock *Caulerpa* growing in strongly exposed localities where no other alga happens to occur"¹⁾, this is in no way in accordance with what is the case in the Danish West Indies, where indeed many algæ growing in much more exposed places are to be found. The locality at St. Thomas mentioned here is somewhat sheltered by a small forelying island but nevertheless the swell can run vigorously, especially through the sound east of Water Island, in such a way that the waves break steadily on the reef. In this we find the forma *reducta* growing in large patches, here and there mingled with other algæ e. g. *Cladophoropsis membranacea*, *Dictyosphaeria favulosa*, *Valonias* etc., all species of alga which form firm patches on which the sea breaks. If we consider a piece of the *Caulerpa*-patches, we find that it consists of a great quantity of rhizomes entangled in each other to a firm tissue. By numerous richly ramified rhizoids it is firmly fastened to the rocks. For more special description I may here refer to the special part.

Are we now going from these the most exposed places to more sheltered ones, we find that the plants are larger in all regards. The rhizome is more vigorous and well developed rhizoids attach the plant to the rocks and corals; into the fine pores of the latter the rhizoids are easily able to penetrate. It is especially the var. *clavifera*, *uvifera* and *occidentalis* we find here.

What on the whole distinguishes the rock and coral-reef *Caulerpa* from the sand *Caulerpa* is that the roots in the last mentioned first grow vigorously without division some cms. down into the bottom and then suddenly become divided into numerous rhizoids, whereas the roots of the rock and coral *Caulerpa* on the contrary are commonly directly divided into several branches, which by degrees are divided into a great multitude of thin rhizoids. But on the other hand, an even transition between the two forms is naturally to be found and as SVEDELIUS has

¹⁾ The emphasis is mine.

pointed out (l. c. p. 87), we can even find in the same species sometimes the one form sometimes the other according to the substratum upon which it grows. Compare also REINKE page 58.

The different types of assimilation-shoots in *Caulerpa* and their ecological adaptation to the surrounding external conditions.

Whilst, as we have seen from the preceding, there is a no small difference in the root-system of the *Caulerpas* according as they grow on rocky or sandy bottom, which shows plainly an ecological adaptation quite in accordance with what SVEDELIUS has found in Ceylon, we shall now examine if a similar ecological adaptation is to be found in the assimilation-shoots which in much higher degree show a multitude of morphological differences.

AS SVEDELIUS has pointed out, this great multitude of forms seems just to have been the reason why REINKE arrived at the conclusion that the *Caulerpas* are of specially great interest, living as they do, in his opinion, under very uniform conditions but nevertheless developing this very great richness of forms. In his paper: "Ueber *Caulerpa*", p. 67 REINKE writes: "Die Gattung *Caulerpa* ist auch darum interessant, weil sie zeigt, dass unter gleichen äusseren Lebensbedingungen, bei im wesentlichen gleicher innerer Struktur die äussere Gestalt ausserordentlich verschieden sein kann. Sie lehrt, dass die gleichen funktionellen Aufgaben, auf denen das Leben beruht, unter den gleichen Umständen durch eine sehr verschiedenartige Gliederung des Organismus gelöst werden können. Hierin besteht das Wesen der organischen Mannigfaltigkeit; dadurch wird die Vielgestaltigkeit der Formen zu einem so wichtigen Probleme der Biologie". And REINKE continues: "Alle *Caulerpen* sind dem Lichtleben im Wasser angepasst; jede Art ist ein Specialfall dieser Anpassung, und alle sind verschieden geformt. Diese Verschiedenheit beruht aber nicht auf besonderen Anpassungscharakteren. Die Assimilationsarbeit lässt sich bewerkstelligen so gut mit den gleichartigen feinen Fäden der *C. fastigiata*, wie mit den breiten ungetheilten Blättern der *C. prolifera*, den grossen fiederspaltigen Blättern der *C. taxifolia* und den kleinen einfachen Blättern der *C. racemosa* und *C. Lycopodium*".

How untenable this view is, not only in the assertion that the *Caulerpas* live under uniform external conditions but also that they should not show any adaptation at all, I shall indicate later on in more detail. As SVEDELIUS has pointed out, it seems that REINKE himself has nevertheless had the feeling that some adaptation is to be found in the *Caulerpas*, which is clear from what he writes on the next page: "Mit Rücksicht auf diesen Umstand will ich auch gar nicht verkennen, dass einzelne *Caulerpa*arten ihrer Organisation nach vollkommener, ich meine den Hauptfunktionen vollkommener angepasst, andere unvollkommener genannt werden können. Bei Arten, wie *C. hypnoides*, bringt die Kleinblättrigkeit es mit sich, dass sie in jeder Lage das Sonnenlicht vielleicht besser ausnutzen, als

C. taxifolia oder *prolifera*, im bewegten Wasser dürften sich gleichfalls Vorzüge gegenüber den letzteren gelten machen."

We shall now consider a little more in detail the great difference we meet with in the assimilation-shoots of the West Indian forms of *Caulerpa*. We meet with forms which, as *C. prolifera*, have a single large undivided leaf, we find forms which like *C. sertularioides* and *C. Ashmeadi* have the leaf divided into numerous round or clavate pinnules and further others such as *C. taxifolia* and *C. crassifolia* where the pinnules are flattened, narrow in the former, broader in the latter. Further we have species where the pinnules are placed on all sides round the rachis, but where the pinnules are of very different form, e. g. nearly cylindrical in *C. racemosa* var. *latevirens* or swollen towards the top in *C. racemosa* var. *clavifera*, var. *uvifera* and var. *occidentalis*; or the pinnules are dichotomously divided into thread-fine segments, e. g. in *C. verticillata*.

In this great multitude of forms we can distinguish the following two groups, namely, the species in which the assimilators are leaf-like, bilateral, and the species which have the pinnules arranged on all sides, constructed radially. SVEDELIUS distinguishes the Ceylon *Caulerpas* in a similar way in these two groups, but he has further a third type, the *C. sertularioides*-type; he keeps this as a distinct group especially because *Caulerpa sertularioides*, the only representative for it lives for the most part in shallow water while the other bilateral forms of *Caulerpa* live according to the observations of SVEDELIUS in deeper water. As this is not quite in accordance with my observations in the West Indies, as I shall show later on, I will only maintain the two groups mentioned above.

As we shall now consider a little more in detail the different forms belonging to the two groups, we may at the same time try to find among the great richness of forms of the assimilation-shoots, whether any adaptation to the surrounding condition of life occurs.

(1) *Caulerpas* with leaf-like, bilateral assimilation-shoots. That the leaf-like *Caulerpas* are derived from the radial forms which are certainly the most primitive I quite agree with SVEDELIUS. As SVEDELIUS points out, we often find on the same plant both bilateral and radial shoots, which shows that the two forms are very nearly related, but we will further find on more thorough examination that several of the bilateral species are often radial at the base of the shoots. In addition to the specimens mentioned by SVEDELIUS, viz.: *C. Lessonii*, *C. taxifolia*, f. *tristichophylla* and *C. dicholoma*, I have often found the same in the otherwise distichous forms of *C. cupressoides* (Fig. 16 and 17), and in *C. sertularioides* f. *Farlowii* (Fig. 11). Even the markedly bilateral *Caulerpa prolifera* has by experimental culture given cylindrical shoots, as KLEMM (19, p. 468-9) has shown.

We will begin with the examination of *C. prolifera*. This species occurs in the West Indies partly in the littoral region and here even in the uppermost parts, and in rather exposed but also sheltered localities, partly also common, as far as I can judge from dredging, in deeper water. In shallow water and in somewhat

exposed localities the leaf is often narrow and it has often numerous proliferations. This seems to be in good accordance with the observation of JANSE (18) in the Gulf of Naples where *Caulerpa prolifera* has in recent years spread itself out into some open, exposed parts of the Gulf. This is especially due to its many proliferations, which seem to be especially developed in turbulent seas and which when torn off are an excellent means of distribution. On the other hand it is the broad form, f. *obovata* (Fig. 5), we find especially in deep water and even if the proliferations are also fairly often to be found here they are far from being so common as in shallow water. A form nearly as broad as the one figured occurs also on the shores and that even in rather exposed places. The advantage of this broad and flat leaf is evident, the surface of assimilation being larger, but on the other hand this broad leaf also runs the risk of being lacerated when it grows in an exposed place; this is also often the case in spite of the leaf in the West Indian form being thicker and more leathery than in the European form. SYDELIUS' description of the occurrence of *Caulerpa prolifera* is therefore not quite in accordance with what is the case in the Danish West Indies nor in the Mediterranean and the surrounding seas, where *C. prolifera* seems indeed to prefer deeper water in sheltered places, but is also to be found in turbulent localities and in shallow water.

While *C. prolifera* thus has the leaf undivided but as mentioned often lacerated and worn at the apex when living on exposed coasts, the other bilateral species have the leaf divided into more or fewer parts which when they are growing in exposed places may certainly be of advantage.

Caulerpa laxifolia has the leaf divided into many linear wings. It occurs commonly in shallow water both in sheltered and also in rather exposed places and it is further found in deeper water. The leaves grow larger here and are commonly without proliferations, just as the rhythmical growth characterizing the plant in shallow water seems to be wanting here. But when SYDELIUS writes: "It avoids exposed localities when it grows in the upper littoral zone", this is as mentioned above not in accordance with its occurrence in the Danish West Indies where it can grow in rather exposed localities. On the other hand, SYDELIUS' remarks suit better *Caulerpa crassifolia*, a species occurring commonly in shallow water in sheltered places, whereas on more exposed coasts it is seldom and only badly developed. In deeper water it is also to be found and here the leaf grows larger and is without proliferations or rhythmical growth.

Caulerpa Ashmeadi I have only found in deeper water in about 20—35 meters depth; how far this species elsewhere also is only to be found in deeper water I do not know. HARVEY (16) does not mention anything about this matter. *Caulerpa Webbiana* f. *disticha* I have likewise only found in deeper water in the Danish West India, even down to a depth of about 50 meters, but it is to be found in shallow water at other places.

On the other hand *C. sertularioides* is a specially littoral alga only occurring

in shallow water; it is to be found on rather exposed coasts where its finely divided leaves wave to and fro in the water; it is a smaller form f. *brevipes* we find here. In more sheltered places it grows larger and the pinnules are often thinner, viz. f. *longiseta*.

As is seen from the above, it may for the West Indian forms of *Caulerpa* be said that the bilateral forms occur both in shallow water and here not only in sheltered places but also in exposed as in deeper water. The result of SVEDELIUS' investigations is as follows: "An examination of the occurrence of the larger bilateral *Caulerpa* forms both in Ceylon and on other coasts, where anything is known of them, consequently shows that in any case they have not their main distribution in the littoral zone — even if isolated specimens occur there — but that this must be located in deeper and quieter regions". In order to reach this result he excludes *Caulerpa sertularioides* from this group and considers it as a special type. But when, we may well say, the most distinctly leaf-like *Caulerpa*, *C. prolifera*, occurs littorally and that even in rather exposed places, and further other species e. g. *C. taxifolia* also have the same habitat, I can not see any obligatory reason for considering *C. sertularioides* as a representative of a special group. The result of my investigations is therefore, that the bilateral leaf-like *Caulerpas* are to be found both in shallow water (in company here with the radial *Caulerpas*, which, as we shall see later, are restricted to shallow water exclusively in Danish West India and as it seems also elsewhere) and further in deep water where they seems to reign alone.

It has in this connection a great interest to see how the deepest-going forms of the form-rich species *C. cupressoides* and *C. racemosa* behave in deep water.

Firstly as regards *C. cupressoides*, referring for more detail to the systematic part, it appears that, as we gradually pass from exposed coasts with intense light to sheltered with more or less muddy, unclear water, the branches become more and more distichous and we finally come to specimens from deep water, 20–30 meters, which are quite distichous, where even the branches are situated in the same plane.

C. racemosa behaves in the same way. Of this very form-rich species I have some few times found a few distichous specimens in deep water in the Danish West Indies which I have referred to the var. *Lamourouxii*. In accordance with this, *C. sertularioides*, which always grows at least in the Danish West Indies in shallow water, shows a disposition to be radial (f. *Farlowii*), and SVEDELIUS found a radial form of *C. taxifolia*, f. *tristichophylla*, in a depth of about 6 meters it is true, but this depth in the tropics is of no importance. Also *C. Webbiana*, the f. *disticha* of which is found in a depth of about 50 meters at St. Jan is commonly radial in shallow water even if f. *disticha* is also found there.

If we now ask whether the bilateral form can be especially useful for the plants in deep water, it seems to me that this must be answered in the affirmative, as the leaf, at least where a current is present even though feeble, will most pro-

bably be forced to turn one of the broad sides of the leaf upwards and thus be able with the greatest possible surface to intercept the rays of light. In this connection it is also of interest that *Caulerpa Webbiana* f. *disticha*, the *Caulerpa*-species I have found deepest down and whose small ca. 1 cm. high and rather rigid leaf can scarcely be bent by the current, has its leaves curved outwards and then downwards with the flat side upwards towards the light just like a dorsiventral leaf.

(2) The radial *Caulerpas*. In the Danish West Indies these are represented by the two form-rich species *C. racemosa* and *C. cupressoides* and by *C. verticillata*. The last-mentioned species I have already dealt with; in the West Indies it frequents the very quiet habitat on the roots of the mangroves where its finely divided, bushy assimilators seem to be well adapted to the surrounding conditions of life. Of *Caulerpa racemosa* we have the varieties var. *uvifera*, var. *clavifera*, var. *occidentalis* and var. *latevirens*, and of *Caulerpa cupressoides* var. *mamillosa*, var. *ericifolia* (which typically developed has not yet been found in Danish West Indies), var. *typica* and var. *plumarioides* which already has many distichous branches. In what localities do we meet with these forms? If we first consider the forms of *C. racemosa*, then var. *clavifera* and var. *uvifera* are both commonly met with in shallow water near the surface of the sea. Var. *clavifera* is so to speak met with everywhere on the coral-reefs or rocks in somewhat exposed places. It grows here in a dense carpet between corals and *Lithothamnium*, but also on rocks. And often it grows so near the surface of the sea, that at low water it is laid more or less dry. It can grow in rather exposed localities and the more exposed the shorter are the assimilators while the rhizomes grow more intertwined; thus we get the characteristic, compact carpets which upwards are formed by the densely placed ramuli downwards by the rhizomes (cfr. Fig. 25 and 26). When the plant has this form it is fastened immovably to the rocks. If we go to a little more sheltered locality or a little deeper water (one meter or two) we find that the assimilators grow longer; we meet here with forms of var. *clavifera*, of var. *uvifera* and of var. *occidentalis*; the rather long assimilators in these forms wave to and fro in the sea. These three forms are all, as far as I have seen in Danish West India, attached to rocks and coral-reefs, that is, firm bottom. Of the *racemosa*-forms I have only found the form I have called var. *latevirens* on loose bottom in shallow water. As I have mentioned it in more detail in the systematic part, this form was found growing in a locality where the water was always unclear; it is therefore to be considered as a shadow-form which comes rather near to the forms from deep water.

The radial forms of *Caulerpa cupressoides* grow in very similar localities as those of *Caulerpa racemosa* and show quite parallel growth. Var. *mamillosa* which occurs in the most exposed localities where this species is to be found, is common on and especially inside the coral-reefs where accumulations of coral-sand are found; at the most exposed places the ramuli are quite short and occur in 6—7

rows. If we go to more sheltered places or a little deeper, we find forma *typica* with longer ramuli and commonly only 3 rows of ramuli. And finally in the quiet and often dirty water of the lagoons we get forms the branches of which are often distichous.

There can scarcely be any doubt that these corresponding forms of the two different species are due principally to the different degrees of light and exposure. And when SVEDELIUS writes about similar forms of var. *clavifera* (l. c. p. 90): "That these various forms arise directly through the influence of light, so that, for instance, obsenration favours the lengthening of the axes, while bright or intense light causes shortening of the axis system, seems very probable", I can express my agreement with this; but I believe that the different degrees of exposure influence in the same direction.

On the whole my observations agree very well with those of SVEDELIUS from Ceylon, who also found all the radial forms in the littoral region in shallow water, where they are especially adapted to live in the intense light found everywhere where the water is clear, while just the forms which live in the yet shallow, it is true, but unclear water of the lagoons, show a distinct transition to the distichous forms living in deeper water.

That the Caulerpas must therefore be regarded as ecologisms in great degree is I think clear from what I have mentioned. So far as I understood them after repeated investigations in nature itself, they are highly variable and adapted to particular growing places. That we also find other variations, however, which can not be considered as ecological is quite true. SVEDELIUS thus distinguishes 5 different kinds of variations besides the variations of adaptation.

To obtain a final opinion regarding the variations of the Caulerpas on the whole, more thorough investigations in the nature itself and especially experimental cultures would be of great importance; before we have these we can for the most part only make suppositions as SVEDELIUS also points out. Page 99 he writes: "This is of course a pure speculation, and for the solution of this, as of so many similar questions touching variation in *Caulerpa*, experiments and cultures are necessary which the traveller in the Tropics has dilliculty in arranging".

It is only upon *Caulerpa prolifera* that detailed experiments have so far been made; this species is as SVEDELIUS expresses it "the physiological *Caulerpa* par préférence". We know from these experiments as mentioned above that it is highly affected by the different external conditions which are offered it, forms can arise which one would never think belonged to this species. And concerning the dichotomous form which JANSE has found in the Gulf of Naples, M^{me}. WEBER VAN BOSSE writes (l. c. p. 279): "Ces formes sont très curieuses puisque nous voyons ici s'effectuer, sous nos yeux, une transformation si complète de la

fronde du *C. prolifera* qu'on prendrait les deux formes, vues séparément, pour des plantes distinctes". But when we know this we have good reason to suppose that other *Caulerpas* will also show themselves to be highly changeable under altered external conditions of life and therefore that many variations may arise from this variability.

When we e. g. find in *Caulerpa cupressoides* that the number of rows of branchlets (pinnules) decrease as we go from exposed coasts with shallow water to sheltered localities and especially to deep water, and when we find a similar tendency in other species e. g. *C. racemosa* under similar conditions and when we further know that we have the radial species in shallow water and chiefly the bilateral species in deeper water, then I think this decrease in the rows of branchlets goes to show an ecological adaptation, and it is therefore quite natural that we should often find in the same plant a different number of rows of branchlets, as is indeed often the case in localities which might be considered as intermediate. Thus e. g. in the lagoons, which can be considered as intermediate localities between exposed coasts and deep water, we meet with forms of *C. cupressoides* which are [just characterized by having a varying number of rows of pinnules. Also the form itself of the pinnules is certainly highly dependent on the external conditions. On exposed coasts these are commonly short and broad, on sheltered coasts longer and more cylindrical, which is clearly expressed in the two form-rich species *C. racemosa* and *cupressoides*.

The conclusions I have thus reached arise solely from studies in nature, but when one has seen there how often quite small variations are immediately reflected in the individuals in such a way that they are steadily altered in a fixed direction, there must be good reason for believing that by experimental cultures we may reach to similar results. For the rest I believe that by exhaustive examination of nature itself we may yet obtain very much. When SVEDELIUS in mentioning a dwarf-form, forma *interrupta* of *C. taxifolia*, thus writes (l. c. p. 100): "in which stunting has perhaps been produced by lack of light, owing to the great depth, for *Caulerpa*, at which it grows (more than 10 m.)", then the poor development of this form can scarcely be ascribed to a "great depth" as SVEDELIUS thinks, since I have found in nearly three times the depth large and well-developed specimens of *Caulerpa taxifolia* (cfr. fig. 10) just as in still greater depths (about 40—50 m.) I have found well developed specimens of other species. When SVEDELIUS repeatedly calls 10 m. a great depth it only shows that he has not succeeded in dredging in greater depths, which as I know from experience is often difficult in the tropics. I have as mentioned above succeeded in getting sea-weeds in about 50 meters depth, but I am quite sure as already pointed out (6, page 769) that a fixed algal vegetation may be found in twice the depth and perhaps more in the tropics.

And when SVEDELIUS regarding *C. prolifera* writes p. 83 (cfr. also p. 88): "(It) is in the Mediterranean apparently a pronounced still-water form, which even

if it can occur at the surface (0.5 metre BERTHOLD) yet seems to prefer deeper localities down to a depth of about 15 m.", then it appears from my investigations that it does not hold good in the West Indies, where it is to be found in shallow water on even rather exposed coast. Thorough comparative investigations in nature can therefore yet give much important information. By means of these and especially in connection with comprehensive experimental cultures, we can first hope to get at the bottom of the variability of the *Caulerpas* and thus also reach to greater clearness regarding the delimitation of the species.

II. Systematic Part.

1. *Caulerpa verticillata* J. G. Agardh.

J. G. AGARDH, *Nya alger från Mexico*, p. 6, the note.

" " *Till Algernes Systematik*, I. p. 6.

WEBER VAN BOSSE, *Monographie des Caulerpes*, p. 267.

EXSICC. WITTRICK & NORDSTEDT, *Algæ exsicc.* No. 1020.

COLLINS, HOLDEN and SETCHELL, *Phycotheca Bor. Am.*, No. 665.

f. *typica*. The opposite or verticillate ramuli, arranged in distinctly separate whorls. (Fig. 1.)

f. *charoides* (Harv.) Web. v. Bosse. The ramuli are scattered over the erect shoot¹⁾. (Fig. 2.)

This nice little plant is very common on the shores of the Danish West Indies in the more sheltered places. Its real home is the lagoons, where as I have already mentioned in my paper (5, p. 55—56) it is one of the most common algae in the very characteristic algal vegetation, which covers the mangrove roots. As a dark-green 6—7 cm. high covering it grows quite dense on the mangrove roots and like most of the other richly ramified mangrove algae gradually collects mud and organic particles between its fine ramifications, and that often in such great quantities that the water immediately

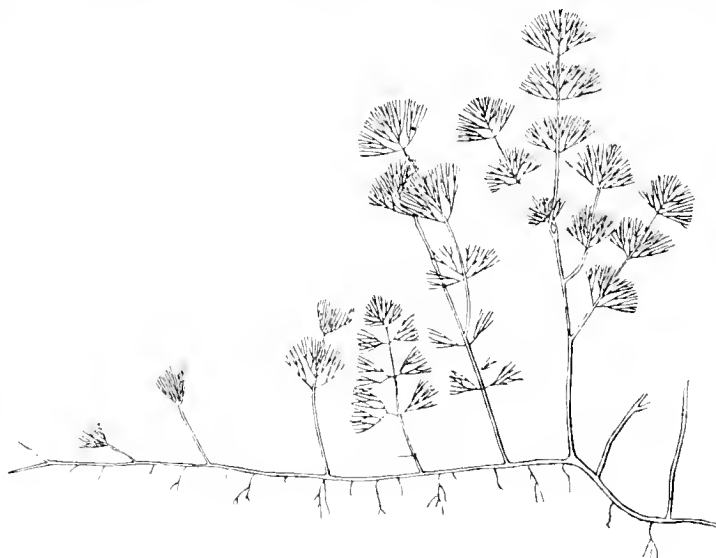


Fig. 1. *Caulerpa verticillata* J. Ag.
From the lagoon of Christianssted, St. Croix. ($1\frac{1}{2}$: 1.)

¹⁾ A type-specimen of this form, HARVEY, Friendly Islands Algae, No 97, to be found in the Botanical Museum of the University of Copenhagen, has however the ramuli rather distinctly arranged in whorls. HARVEY's paper, List of Friendly Islands Algae, I have not been able to see.

becomes muddy when one touches the plant. The mangrove algae and with them *Caulerpa verticillata* contribute therefore, probably not inconsiderably, to the gain of land which is to be found where *Rhizophora* grows.

By reason of the exceedingly dense mode of growth, arising from the fact that the creeping rhizomes on the mangrove roots are woven together and form often a thick layer composed of the intertwined rhizomes, mud etc., and from the fact that the older rhizomes die away by degrees, there will gradually arise a great many separate plants the bases of which often consist of fragments of rhizomes only, so that it is often rather difficult to see that the plant really has a creeping rhizome. This has been, I think, the reason why REINKE, who most probably had only such small dense clumps for examination, questions whether the plant really has a creeping rhizome (27, p. 7). In my paper above cited I have pointed out as already mentioned in the general part that this apprehension is not right

and I have there given the figure which I again reproduce here (Fig. 1). SVEDELIUS (30, p. 109) without knowing my paper has emphasised the same point and has given a similar figure. *Caulerpa verticillata* grows in Danish West India in sheltered places only and it shows also in this fact a difference in comparison with its occurrence in Ceylon where as mentioned by SVEDELIUS it is to be found on rather exposed coasts; on p. 93 SVEDELIUS (30) mentions it together with *C. latevirens* f. *lava* and *C. sertularioides*, the species of *Caulerpa* which in Ceylon grow on the most exposed localities.



Fig. 2. *Caulerpa verticillata* J. Ag. f. *charoides* (Harv.) WEBER VAN BOSSE. From the lagoon of Krause (St. Croix). (About 1:1.)

In the adjoining illustration, fig. 3 *a* shows the uppermost part of an erect growing shoot (assimilator, REINKE) with two whorls of leaves of which the uppermost is yet quite young consisting only of roundish swellings; the lowermost are already dichotomously divided. Fig. 3 *b* shows a somewhat older more developed leaf. In the fully developed leaf the outermost apices are 2—4 divided (fig. 3 *c*). Finally, fig. 3 *d* shows the ends of a pair of rhizomes.

ØRSTED was the first who found the species in St. Croix and his specimens have at any rate partly served J. AGARDH as material for his description of the species. It is very common on the shores of the Danish West Indies in sheltered localities in lagoons with mangroves; f. *charoides* I have only found in Krause's lagoon on the south coast of St. Croix, where it grows abundantly on the roots of the *Rhizophora* on the outside of the mangrove forest in the south-west corner of the lagoon. It grows here together with the forma *typica* but is recognizable by the colour which is of much lighter green.

Geogr. Distrib.: The West Indies, Brazil, The Friendly Islands, Siam, East India, Ceylon etc.

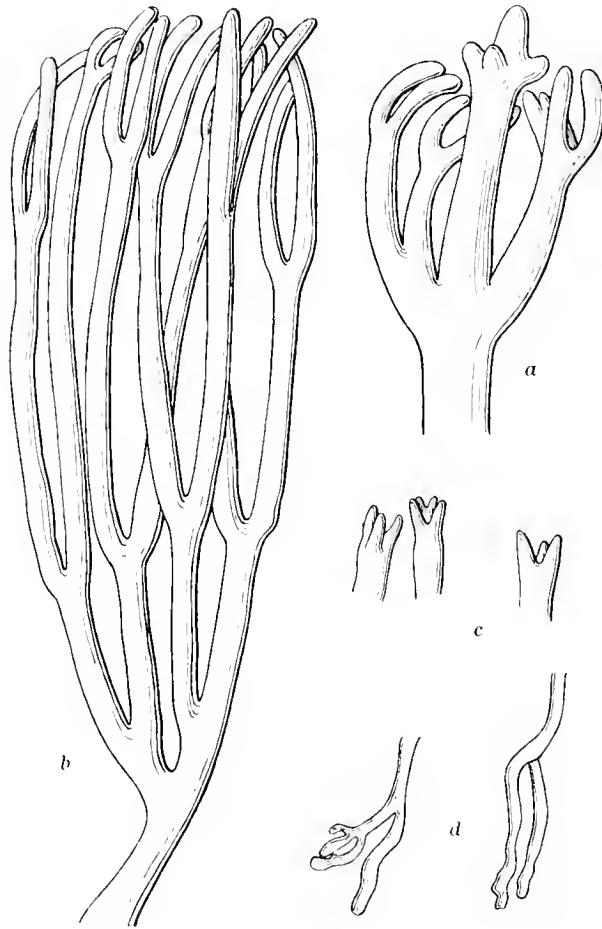


Fig. 3. *Caulerpa verticillata* J. Ag. (compare text). (About 50:1.)

2. *Caulerpa Webbiana* Montagne.

MONTAGNE, C., De l'organisation et du mode de reproduction des Caulerpes, et en particulier du *Caulerpa Webbiana*, espèce nouvelle des îles Canaries (Ann. des sciences naturelles, 2. sér., t. 9, botanique, Paris 1838).

WEBER VAN BOSSE, A., Monographie, p. 269.

f. *disticha* Weber van Bosse l. c. p. 270. (Fig. 4.)

This very nice little plant is found twice in the sea around the island St. Jan, one time at a depth of about 30 meters another time in more than 50 meters. It grows together with other algae e. g. *Anadyomene stellata* and creeps on the

bottom fixed to gravel and pieces of coral. The rhizome on its under side bears numerous rhizoids which are sometimes finely ramified, sometimes end in small discs by help of which the plant is fixed to the gravel.

The erect shoots bear two rows of opposite ramuli. These are compressed, the edge turned towards the flat shoot. They are wedge- or fan-like in shape with the broadest end turned outward and are several times dichotomously divided. The last emarginated ramifications end in a little spine. In the herbarium of Mdme. WEBER VAN BOSSE a small specimen of this form is to be found; it was collected by the late Mlle. WICKERS in the Canary Islands (37) and agrees very well with my West Indian form. The only difference I have observed was that the West Indian specimens were somewhat larger than the Canary specimen and that the rhizome was glabrous in the former but covered with ramuli in the latter. How far the erect shoots in the Canary specimen were flat like the West Indian



Fig. 4. *Caulerpa Webbiana* Mont. f. *disticha* Weber van Bosse. (About 7:1.)

From deep water (50 m.) off Ramshead, St. Jan.

I am unable to say exactly; judging from Mdme. WEBER VAN BOSSE'S Fig. 1^b, Pl. XXI the midrib seems in every case to be round and the same seems to be the case with the basal part of the ramuli; in the description of the species Mdme. WEBER VAN BOSSE writes, p. 269: "Ramules cylindriques à la base".

I have further had a specimen from Tongatabu for comparison, collected by GRUNOW "am Corallenriff", and to be found in the collection of the Botanical Museum in Hamburg. It differs from my specimens by being a little smaller, the erect shoots especially are a little narrower and the ramuli consequently shorter; like the Canary specimen and in contrast to mine the plant from Tongatabu has scattered ramuli.

Judging from a specimen of mine preserved in formalin and collected in about 50 meters, the shoots are first erect but bend soon to the side in such a way that they turn the flat side upward, probably an adaptation so as to be able to intercept the greatest possible amount of light.

The greater breadth of the erect shoots is also perhaps to be considered as an adaptation both to the quiet place and feeble light where it grows.

While it is a common thing in other forms of this species, e. g. f. *tomentella*, that the erect leaf-bearing shoots bend downwards at an early stage, obtain rhizoids and grow further on like the rhizomes fixed to the bottom, this is not to be found in the admittedly small material from the West Indies I have had at my disposal.

If we consider the figure 4 it will easily be observed, that the erect shoots

show a very distinctly rhythmical growth; every three, or more seldom four, pairs of ramuli are especially well developed and from these the next decrease gradually in size. Such a rhythmical growth has also often been found by SVEDELIUS in the Ceylon *Caulerpa*. How far the segments which arise in this way correspond with the growth of a year I am unable to say but it seems to me quite natural that this should be the case; I should think that the greatest increase occurs about the month of June when the sun is nearly vertically above and the light therefore the most effective.

The species has hitherto only been found twice in the sea around the island of St. Jan and both times by Dr. TH. MORTENSEN, e. g. off Ramshead on the south coast of St. Jan in about 50 meters and in the sound between St. Thomas and St. Jan near the little island St. James in about 30 meters depth; at the last mentioned locality I have myself dredged several times without being so fortunate as to found it.

Geogr. Distrib. Seems to occur in all the warmer seas: The West Indies, Pernambuco, Canary Islands, Red Sea, Japan, Friendly Islands etc.

3. *Caulerpa prolifera* (Forsk.) Lam.

LAMOUROUX, Mémoire sur les Caulerpes, p. 30.

J. AGARDH, Till Algernes Systematik, 1, p. 11.

WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 278.

Fucus prolifer FORSKÅL, Flora ægypt.-arab. p. 193.

In the West Indian material we can distinguish the following two forms:

- f. *obovata* J. Agardh l. c. p. 11. (Fig. 5.) The leaf oblong-obovate, with few or very often with no proliferation at all.
- f. *zosterifolia* n. f. (Fig. 6.) The leaves narrow lineate-lanceolate, interrupted and very richly proliferous. This form seems to be rather near the dichotomous form which JANSE has mentioned from the Gulf of Naples (Pringsh. Jahrb. Bd. 21, p. 168—9; Pl. 6, fig. 6 and 7).

On the shores of the Danish West Indies *Caulerpa prolifera* is to be found both littoral and in deeper water, and on exposed and sheltered coasts. Forma *obovata* I have especially found in deeper water down to a depth of about 40 meters; the leaves are here often quite without proliferations at all or if these are present there are only some few. The leaves are broad and short, often nearly ovate; at the apex they are often rather deeply emarginate. Forma *obovata* also occurs in shallow water near the shores and on even rather exposed localities, I have e. g. found it on the south shore of St. Croix rather near Sandy Point where there is often rather a strong surf and the leaves were also distinctly marked by it. It grows here on low-lying coral reefs in and a little below the surface of the sea and swings to and fro with the action of the waves. The leaf has here a somewhat smaller size, is rather thick and of a leathery consistency

most likely an adaptation to the exposed locality, while the specimens growing in deeper water are thinner. Though it seems to me that the West Indian specimens are throughout thicker than the specimens I have seen living in the Mediterranean and surrounding seas e. g., from the bay at Ajaccio and especially in great quantity from the bay at Cadiz. KÜTZING has also designated the West Indian form (Tab. phyc. bd. 7, tab. 3*d*) as "forma *firma*".

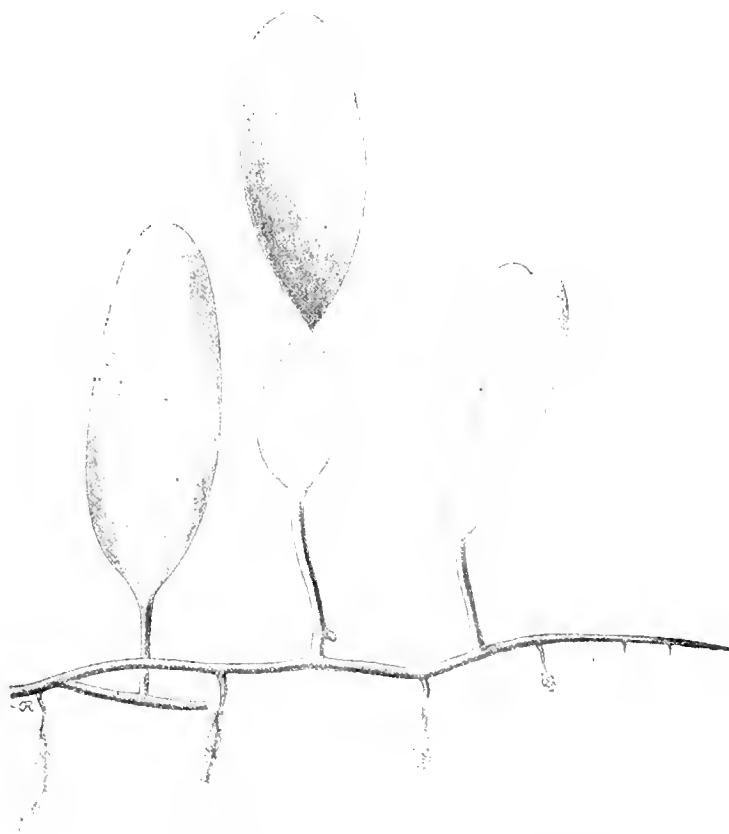


Fig. 5. *Caulerpa prolifera* (Forsk.) Lam. f. *obovata* J. Ag.
In the sea to the west of Water island (St. Thomas).
(About 1:1.)

SVEDLIUS's supposition as to the mode of life of *C. prolifera* (l. c. p. 88) in the West Indies is not in accordance with the facts. And as to its occurrence in the Mediterranean I can not quite agree with him. From the remark of JANSE (18, p. 166) that after a very strong gale in the Gulf of Naples he found great quantities of *Caulerpa prolifera* washed ashore, SVEDLIUS (l. c.) concludes that this alga is a deep water form which cannot withstand a turbulent sea. He writes: "It is evident, therefore, that if such broadleaved forms are to have any chance of living it must

Forma *zosterifolia*
I have only found in shallow water from the surface of the sea down to some few feet. This form is distinguished by having a narrow leaf of only about 5—6 mm broad. It is as a rule very richly prolific and shows often a distinct twisting.

This form grows richly between sea-grasses e. g. *Thalassia testudinum* and *Cymodocea maunorum* in shallow water in the neighbourhood of Krause's Lagoon on the south coast of St. Croix. A very weak surf can here enter from the sea and in this the leaves of *Caulerpa prolifera* wave to and fro.

From what has been said above, it will be evident that SVEDLIUS's

be in sheltered places, and, of course, especially at considerable depths that are not disturbed by heavy sea". It is quite correct that *Caulerpa prolifera* often grows in rather deep water where there is complete quiet; but it can live even in the Mediterranean in rather exposed places. JANSE tells us on the next page (i. e. p. 167) how *C. prolifera* had distributed itself in recent years since the investigations by BERTHOLD over the eastern part of the gulf of Naples. He connects this with the fact, that *C. prolifera* in exposed localities has a great tendency to be prolific, which means that *C. prolifera* has a method of propagating by means of its leaves.

He writes: "In wie weit die Eigenschaft der Blätter, neue Organe bilden zu können, dabei von Einfluss gewesen sein muss, geht wohl schon ohne Weiteres aus dem Umstande hervor, dass die Stelle, wo sich der Rasen befindet, in keinerlei Weise durch davor liegende Inseln oder Halbinseln geschützt ist, wie dieses an vielen Stellen im Golf von Pozzuoli der Fall ist, sondern überall der durch Stürme hervorgerufenen, zumal im Frühjahr öfters sehr starken Bewegung des Wassers direct ausgesetzt ist. So lange *Caulerpa* sich also im ruhigen Wasser befand, war die Verbreitung eine langsame, im stark bewegten Theil des Golfes verbreitete sie sich aber sehr schnell." From this description it follows that this alga must grow in even very exposed localities. The observations of JANSE agree very well with what is to be

found in the West Indies, where as mentioned above *Caulerpa prolifera* in deep water has a broad leaf which is only very little prolific, often not at all, in shallow water on the contrary, where we have some surf, *Caulerpa prolifera* has a narrow leaf which is very richly prolific.

Besides the two forms mentioned above, I have also found some few specimens whose leaves were $1\frac{1}{2}$ cm. broad and 17 cm. long and thus on the whole rather like the common European form; in its more leathery consistency it was however somewhat different. This form was found at White Bay on the south side of St. Croix in about half a meter of water on a rather exposed coast.

Caulerpa prolifera is rather common on the shores of Danish West India.



Fig. 6. *Caulerpa prolifera* (Forsk.) Lam. f. *zosterifolia* n. f.
From the lagoon of Krause, St. Croix. (About 1 : 1.)

Forma *zosterifolia* is found in several places at St. Croix, e. g. in the seagrass-formation west of Krause's Lagoon and in Limetree Bay to the east of this Lagoon on the south coast of the island; further, on the north side on the shores of Green Cay estate where the leaf nevertheless was a little broader. Forma *obovata* is found in shallow water in several localities near Sandy Point on the south coast of St. Croix, in deeper water it is found in great quantities in the sea to the west of Water Island at St. Thomas in about 20—30 meters of water, and at St. Jan in the sound between St. Thomas and St. Jan and in the sea to the north of America Hill and west of Tortola.

Geogr. Distr. The West Indies, Florida, Bermudas, Canary Islands, Cadiz, Tangiers, The Mediterranean.

4. *Caulerpa crassifolia* (Ag.) J. Ag.

J. AGARDH, Till Algernes Systematik I, p. 13.

HOWE, Phycological Studies II, p. 574.

Caulerpa pinnata (L.) WEBER VAN BOSSE, Monographie p. 289.

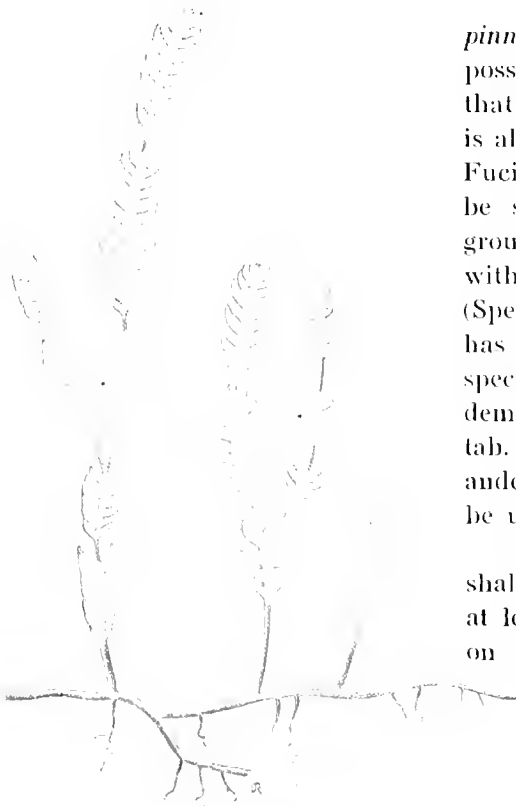


Fig. 7. *Caulerpa crassifolia* (Ag.) J. Ag. In shallow water from the lagoon at Christianssted. (About 1 : 1.)

HOWE has found in a specimen of *Fucus pinnatus* in LINNÉ'S Herbarium, now in the possession of the Linnean Society in London, that it has distinctly cylindrical pinnules, as is also later figured and described by TURNER, Fuci I, pl. 53, which shows a form which must be supposed to belong to the *C. racemosa*-group. This form has therefore nothing to do with the *Caulerpa taxifolia* β *crassifolia* C. Ag. (Spec. Alg. p. 436) on which variety J. AGARDH has based his species, and in the remarks to species he also writes: "utrum synonyma ibidem allata (*F. pinnatus* Linn. & Turn. Hist. tab. 53) ad eandem pertineant, dicere non audeo." AGARDH'S name must therefore be used.

Fucus crassifolius is to be found both in shallow water and deeper down to a depth of at least 30 meters. It prefers sheltered coasts; on somewhat exposed places it can exceptionally be found but it is rare here and the specimens are only badly developed. At Cane Bay on the north side of St. Croix I thus found some small and few specimens growing behind a small coral reef near the shore and at White Bay I have

found it in about $\frac{1}{2}$ meter of water growing among other algae. In the last-mentioned locality, somewhat far out to sea in the open bay between the last westerly part of the long coral reef which stretches along the south coast of St. Croix and the land I have found it growing on *Halimeda*-gravels in about 10 meters depth. But its real home is partly the well-sheltered places, especially the lagoons, partly deeper water. In the first mentioned places it grows very commonly in 1–2 feet of water, creeping on the soft bottom with its nearly thread-like rhizome; a few times I have also found it growing even on the roots of the mangroves. In deep water, where it also finds a quiet growing place, I have as mentioned taken it down to a depth of about 30 meters.

While SVEDELIUS only exceptionally found a periodical growth in his material from Ceylon, this is very clearly present in the specimens from shallow water in the lagoons (Fig. 7). On the other hand I have not seen such a rhythmical growth in the individuals from deep water (Fig. 8), where the conditions of life naturally are considerably more uniform than in the lagoon with its shallow water, which is very easily heated by the sun and is also more or less brackish owing to the heavy rains.

Two forms can be distinguished of this species.

Forma *typica* (WEBER VAN BOSSE l. c. p. 290) is recognizable from having the pinnules nearly linear and not narrowed at the base.

Forma *mexicana* distinguished by having the pinnules a little narrowed at the base and broader at the apices. The sinus between the pinnules is roundish.

The two forms are very nearly related and intermediate forms occur very often.

Forma *mexicana* is the most common form on the shores of the Danish West Indies and occurs in sheltered localities everywhere. In deeper water I have got it at St. Croix in White Bay in a depth of about 10 meters, at St. Thomas in the sea west of Water Island in about 20–30 meters and at St. Jan off Christiansfort and America Hill in the same depth.

Forma *typica* I have only found in the sea west of Water Island in about 30 meters of water.

Geogr. Distrib. The West Indies, Florida, Guyana, Bermudas, Canary Islands etc., Red Sea, Indian Sea, Friendly Islands etc.

5. *Caulerpa taxifolia* (Vahl) Ag.

C. AGARDH, Spec. Alg. p. 435.

WEBER VAN BOSSE, Monographie p. 292.

Fucus taxifolius VAHL, Skrivter af Naturhistorie-Selskabet, t. V, 2det Hefte, 1802, p. 36.



Fig. 8.
Caulerpa
crassifolia
(Ag.) J. Ag.
In deep
water off
Christians-
fort (St. Jan).
(About 1:1)

This species which in the Danish West Indies does not seem to show any appreciable variations in form is found in very different localities. It is thus found in shallow water near the surface of the sea in rather exposed localities, e. g. on the north side of St. Croix at Green Cay estate and on the south coast at White Bay. In both localities it is gregarious growing in rather large tufts on rocks and stones; in the first-mentioned locality it was partly laid dry. Further, it is found in quite sheltered localities in lagoons, e. g. in the lagoon

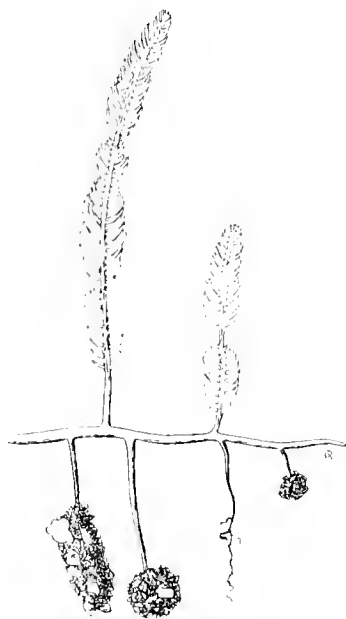


Fig. 9. *Caulerpa taxifolia* (Vahl) Ag. In shallow water from the lagoon at Christianssted. (About 1 : 1.)

of Christianssted, where it creeps round on the muddy bottom. Also in deeper water it seems to occur commonly. In White Bay I have thus taken it in about 10 meters depth, where it was creeping on the *Halimeda*-gravel which here covers the bottom in great quantities. And in the sea at St. Jan I have taken it off America Hill in about 30 meters. All the specimens were in all essentials the same form, only with regard to the size was some difference evident, the leaves of specimens from deep water being very long (16 cm. or more, Fig. 10), while the leaves of specimens from shallow water were much shorter (Fig. 9). Moreover, in the specimens from deep water the leaves show a very uniform growth while these in the specimens from shallow water have a very distinct periodical growth, quite in the same way as in *C. crassifolia*.

Fig. 9 shows a small specimen from St. Croix, from which island this species, as is well known, was originally described and which is quite like the specimens to be found in the Botanical Museum in Copenhagen upon which VAHL founded his description. They are in good accordance with the description of WEBER VAN BOSSE l. c. and with the forma *typica* of SVEDELIUS (l. c. p. 112), Syn. *Caulerpa falcata* Kütz., Tab. phyc. Bd. VII, tab. 5, fig. V.

This species is rather common on the shores of the Danish West Indies.

Geogr. Distrib. The species is found in the West Indies, Florida, Ceylon, Floris and the Sandwich Islands.



Fig. 10. *Caulerpa taxifolia* (Vahl) Ag. From deeper water off America Hill (St. Jan). (About 1 : 1.)

6. *Caulerpa sertularioides* (Gmel.) Howe.

M. A. HOWE, Phycological studies II, p. 576.

Fucus sertularioides GMELIN, Historia Fucorum p. 151, tab. 15, fig. 4.

Caulerpa plumaris (Forsk.) Ag., WEBER VAN BOSSE, Monographie p. 294.

EXSICC. WITTR. & NORDST., Algæ exsiccatae, Nr. 1585.

That *Fucus sertularioides* Gmel. l. c. is without doubt the same as *Caulerpa plumaris* (Forsk.) Mme. WEBER VAN BOSSE has already expressed in the following way: "D'après les lois de la priorité le nom de sertularioides proposé par GMELIN devrait être réinstallé, car GMELIN a non seulement décrit la plante, mais il en a aussi donné une figure très exacte. On s'est cependant tellement habitué à employer le nom de *C. plumaris*, que ce nom est consacré par l'usage." Even if I sympathise with this last remark of Mme. WEBER VAN BOSSE, one is I think, at all events in a case like this where there is no doubt in the matter, forced to follow the laws of priority, and therefore as HOWE has done call the plant with the name first proposed by GMELIN.

f. *typica* (compare below).

f. *brevipes* (J. G. Ag.) WEBER VAN BOSSE, Monographie p. 294.

f. *longiseta* (J. G. Ag.) WEBER VAN BOSSE, Monographie p. 295.

f. *Farlowii* WEBER VAN BOSSE, Monographie p. 295. (Fig. 11.)

Caulerpa sertularioides is a distinctly littoral alga which is very common from the surface of the sea down to a depth of some few meters. It occurs both on rather exposed coasts and in quite sheltered localities. On exposed coasts it is partly what I call f. *typica*, characterized by its rather thick, not very densely placed pinnules, partly forma *brevipes* that occur. They often grow in rather large tufts sometimes together with other Caulerpas, e. g. *C. taxifolia*, and wave to and fro in the swell.

In localities where it is steadily exposed to some swell, e. g. at the landing place at Christiansfort in St. Jan, I have found a form distinguished by having a long and narrow leaf which I think is to be considered as a wave-beaten form, similar to the forms of *C. racemosa* var. *occidentalis* and var. *uvifera* with long erect shoots I have found in the same locality and which will be mentioned later on.

While the two above-mentioned forms are for the most part to be found on more exposed coasts, forma *longiseta*, characterized by its longer, thinner and densely placed pinnules, is especially restricted to the more sheltered localities. It is thus rather common in the lagoons, e. g. the lagoon of Christianssted, where it creeps in the soft bottom; but I have also found this form in a somewhat more exposed locality, e. g. behind Long Reef near Little Princess on the north side of St. Croix, but here it is united by many transitional forms with the typical form or with forma *brevipes*. In shallow water it occurs down to a depth of about 2—4 meters. In such greater depths as 10—15 m. in which SVEDELIUS (l. c. p. 115) has found it on the shores of Ceylon I have never seen it.

In somewhat deeper water in a depth of about 6 meters I have once found a little form of dwarfish growth. It was dredged off Frederikssted at the west end of St. Croix, therefore in the open sea. It grew on a bottom of coral sand. The erect leaves were only some few cm. high and bear some few rather thick and widely separated pinnules. I have only found a small specimen of this rather remarkable form and I may confess that I do not feel quite convinced that it belongs to this species.

The form of this species which shows the most interest is f. *Farlowii*, of which fig. 11 gives an illustration. As the figure shows, one finds in the same rhizome leaves which are quite normal like those of f. *typica* and further those which, instead of having the pinnules arranged as normally distichously, bear pinnules in



Fig. 11. *Caulerpa sertularioides* (Gmel.) Howe. f. *Farlowii* Weber van Bosse.
From Durloes Bay (St. Jan). (About 1 : 1.)

several rows. One can even find the two cases represented in the same leaf as the figure shows, where the third leaf from the growing point is radial at the base but distichous in the uppermost part. The erect shoots with pinnules in all direction are, as Mme. WEBER has pointed out, quite like those in *Caulerpa Selago*, to which species *C. sertularioides* seems to be very nearly related, quite in the same manner as the forma *tristichophylla* of *C. taxifolia* connects this species with *Caulerpa falcifolia*. Forma *Farlowii* is found on the beach in shallow water quite near the surface of the sea and was growing on coral-sand in a smaller basin with fresh water and with some swell.

A rhythmical growth quite like that described by SVEDELIUS l. c. p. 114 and which I have already mentioned for other species is also often to be found in this species in the West Indies. It is present e. g. in the specimens I have distributed in WITTROCK and NORDSTEDT, *Algæ exsiccatae* Nr. 1585.

Caulerpa sertularioides is a very common species along the shores of the Danish West Indies. Forma *typica* and *brevipes* are commonest in more exposed localities, e. g. St. Croix: Limetree Bay, White Bay, behind Longreef etc. St. Thomas: The harbour, St. Jan: The bay at Christiansfort etc. Forma *longiseta* is most common in lagoons, e. g. St. Croix: the lagoon of Christianssted, behind Longreef in sheltered localities with sea-grass, in the Bovoni lagoon at St. Thomas etc. Forma *Farlowii* was only found once at St. Jan in Dnrloes Bay (leg. Dr. H. MORTENSEN).

Geogr. Distrib. The West Indies, Florida, Red Sea, Ceylon, Friendly Islands etc.

7. *Caulerpa Ashmeadi* Harv.

HARVEY, *Nereis Boreali-Americana*,
p. 18. pl. 28, fig. A.

J. AGARDH, *Till Algernes Systematik*, I, p. 16.

This splendid species I have found several times in the sea around St. Thomas and St. Jan. It is distinguished by its distichous, sometimes spread, sometimes oppositely placed ramuli. These are cylindric-conical as the figure 12 shows, being evenly thicker upward with the apex stubby, rounded. The species seems to vary very little, only regarding the size there is some variation. The largest specimens I have found do not quite reach the size of HARVEY'S plant, the smallest were only 3 cm. high and the whole plant both the rhizome and the leaves were proportionally small.

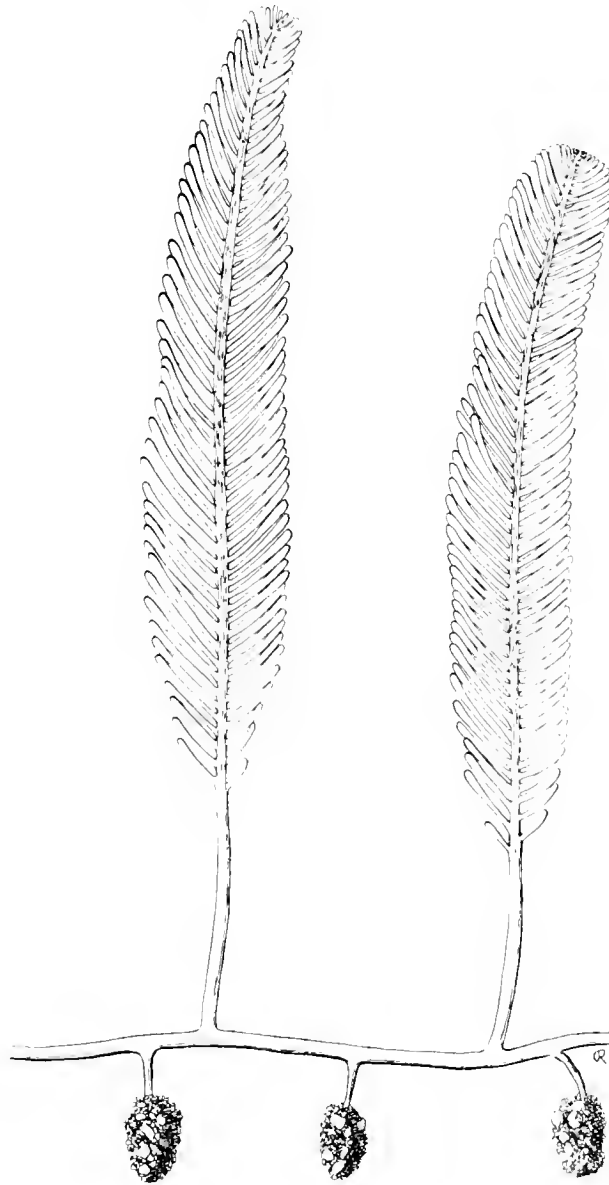


Fig. 12. *Caulerpa Ashmeadi* Harv.
In deeper water off America Hill (St. Jan). (About 1:1.)

The plant is found in a depth of about 20—30 meters where it creeps on the sandy bottom.

It has hitherto been found: at St THOMAS in the sea west of Water Island; St. JAN in the sound between St. Thomas and St. Jan off Christiansfort; in the sea to the north of St. Jan west of Tortola and off Moho Bay and Linster Bay. MURRAY (23, p. 32) mentions the species from St. Thomas where it was found by the Challenger Expedition.

Geogr. Distrib. This species is distinctly Atlantic-American species and is found in the West Indies and Florida only.

8. *Caulerpa cupressoides* (Vahl) Ag. WEBER VAN BOSSE emend.

WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 323.

Fucus cupressoides VAHL, En deel kryptogamiske Planter fra St. Croix. Skrivter af Naturhistorie-Selskabet, 5te Bind, 2det Hefte, Kiøbenhavn 1802, p. 29.

EXSICC. WITTRÖCK & NORDSTEDT. Algæ exsicc.

var. *mamillosa* (Mont.) WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 332. (Fig. 13.)

var. *typica* WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 327. (Fig. 14, 15, 16.)

var. *plumarioides* n. var.

A rather large form with somewhat flabby, spread branches. The ramuli occur both in two and three rows; they are bent upward, cylindrical, 3—4 times, sometimes even longer, the breadth of the midrib. This form has most often a very clearly marked periodical growth. (Fig. 17.)

var. *flabellata* n. var.

A rather richly dichotomously ramified form with the branches lying nearly in the same plane, so that the erect shoot becomes more or less distinctly flabellate. The ramuli are rather short, 1—3 times as long as the midrib. (Fig. 18 and 19.)

var. *elegans* (Crouan) WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 336.

Clearly dichotomously ramified with the branches lying in the same plane; the ramuli long, 3—6 or more times longer than the midrib. (Fig. 20.)

I have been somewhat uncertain as to how far VAHL is really to be kept as author of the species or if his name has to be replaced by WEST. If we look in the above mentioned paper by VAHL, namely, we find not only that the species-name *cupressoides* is given the plant by WEST, who was a teacher in Christianssted at St. Croix and who collected the plant, but that he also transmitted with the material which he sent to VAHL a short description, which is reprinted by the latter. In retaining VAHL as the author of the species my view is that the species must be said to be described under the authority of this author. VAHL also writes in the

title of his paper: Plants etc. described by MARTIN VAHL. WEST is surely only to be considered as the collector; as information to VAHL on collecting the plant he wrote a short description of the plant and amongst other things gave it the very appropriate designation *cupressoides* which VAHL has also used as species-name, after assuring himself that it had not been used earlier.¹⁾

As emphasised by Mme. WEBER VAN BOSSE, no authentic specimen with VAHL's own handwriting is to be found unfortunately in the collection of the Botanical Museum in Copenhagen in which the herbarium of VAHL is incorporated, and in contradiction to the indication of Mme. WEBER VAN BOSSE (p. 328) there is just as little any specimen authenticated by WEST. On the other hand we have here two specimens from SCHUMACHER's herbarium and on one of these SCHUMACHER has written: *C. cupressoides* WEST, and on the other *C. cupressoides* VAHL. The first mentioned was collected by RYAN without any information of the locality, but RYAN, as mentioned in *Botanisk Tidsskrift*, vol. 23, p. 44, collected plants in St. Croix so it can very well originate from this island, the other is labelled St. Croix and was most probably collected by WEST. These two specimens can with great certainty be considered as the types for this species. SCHUMACHER as mentioned by JOH. LANGE²⁾ received duplicates from VAHL's herbarium and it very often happens now, that a specimen which has been described by VAHL and of which no authentic specimens are to be found in his herbarium is present in SCHUMACHER's herbarium, which is likewise incorporated in the Botanical Museum's collections.

Caulerpa cupressoides is a very commonly distributed species on the shores of the Danish West Indies and occurs in very different localities with highly varying external conditions of life; this can be clearly seen in the form the plant has in a given locality.

Caulerpa cupressoides is namely to be found in a great multitude of forms most often mutually united to each other by imperceptibly transitional forms. From time to time several of these forms have been described as separate species, which were naturally often, especially in earlier times, founded on insufficient material, so that a comparative examination was not possible. Mme. WEBER VAN BOSSE has therefore the great merit of having given in her monograph a synoptic description of this great multitude of forms: she has tried very conscientiously to distinguish the one from the other, dividing them into a great number of varieties and forms. Nevertheless, it is very often not at all an easy matter to refer a given specimen to a certain form. From Danish West India I have brought home a rather large material of this species and have naturally also tried to refer the collected specimens to the varieties and forms of Mme. WEBER VAN BOSSE; but I may confess that I have not always been successful; very often it happens that one and the same specimen seemingly might be referred with quite the same right to two,

¹⁾ Cfr. for the rest: URBAN, *Symbøke Antillane*, Vol. I, 1898-1900, p. 175.

²⁾ JOHAN LANGE: *Erindringer fra Universitetets botaniske Have ved Charlottenborg 1778-1871* (Bot. Tidsskrift, 3. Række, 1. Bind, 1876, p. 53).

sometimes to several forms, as Mme. WEBER VAN BOSSE herself indeed has emphasised over and over again.

I have therefore given up trying to refer the single specimen to these, often only very little different forms, and prefer to divide them into groups according to the external conditions under which they live, at the same time pointing out the forms which occur in the different localities. By means of my investigations in nature I believe, namely, that I have come to a clear understanding, that the different forms, for a great part at least, are only to be considered as ecological adaptations to this or that locality, as they are greatly restricted to certain localities each with its own peculiar conditions of life.

Several of the forms which occur at each of the different localities may by themselves be very diverse, so that one could perhaps entertain doubts whether it was not most correct to consider them as separate species; but on the other hand, they are commonly so connected with intermediate forms, often the same specimen shows so considerable variation in the one or other direction, that it seems to me until further information is obtained most natural to keep them together. We can only settle the matter definitely by the help of artificial culture experiments, e. g. transplant specimens from exposed to sheltered localities and vice-versa, an experiment which would surely not be difficult in practice. Should it then appear that a certain form even after having been cultivated for some time had not changed its external form, it would most probably be right to consider such a fixed form as a species. Unfortunately I only stayed a short time in the different parts of the islands and it was therefore impossible for me to undertake such experiments.

Besides the large number of forms which were already referred by Mme. WEBER VAN BOSSE to *C. cupressoides*, it cannot be denied that several forms referred to other species also show an exceedingly great likeness with *C. cupressoides*. This is, for example, the case with *Caulerpa Lessonii* f. *tuticorinensis* described by SVEDELIUS; it must be admitted that the figure of SVEDELIUS (l. c. p. 117, fig. 12) shows an exceedingly great likeness to *C. cupressoides*. SVEDELIUS is of opinion that the difference between the two species must especially be looked for in the fact that *C. Lessonii* has a broader midrib up to 2 mm. in breadth, and as shoots with such a broad midrib are now and then, though far from always, e. g. not at all in the specimens in the herbarium of AGARDH in Lund, present in the specimens of FERGUSON he has referred these specimens to *C. Lessonii*. Mme. WEBER has considered FERGUSON's alga as a form of *C. plumifera* which species SVEDELIUS however considers as a synonym to *C. Lessonii*. As I have no material of this form I shall not discuss the matter further here; so much may be said: *C. Lessonii* and *C. cupressoides* are in form very nearly related, as SVEDELIUS also seems to suppose when he writes: "It seems to me not improbable that perhaps several of these forms classed by WEBER VAN BOSSE among the comprehensive *C. cupressoides* might with equal reason be transferred to the *Lessonii* group".

Further we have some forms which Mme. WEBER VAN BOSSE has referred to

C. Urvillianae which are very similar to *C. cupressoides*; it is especially the forms which she has referred to forma *tristicha* (cf. WEBER VAN BOSSE, Monographie, pl. XXVI, fig. 8 a and b and fig. 9; especially the last mentioned figure), which remind one much of var. *flabellata* described by me. Finally, certain forms of *Caulerpa Freycinetii*, especially the forms Mme. WEBER VAN BOSSE refers to the var. *pectinata*, show a great likeness to *C. cupressoides*, as she also has emphasized herself, and in this connection I can quite agree with her statement (l. c. p. 316): "Il est presque impossible de tracer une limite entre ces algues, car plus on cherche, plus on trouve de formes intermédiaires qui effacent les distinctions qu'on croyait avoir trouvées". So long as we do not have experimental cultures to rely upon, our limitations of the species and forms in such a numerous group as *C. cupressoides* will always be very much a matter of chance.

In passing now to a more detailed description of the forms I have found in Danish West

India, I may just mention that each of these is directly connected with a definite locality. Regarding the localities I may here refer to what I have said on this matter in the introduction. I need only mention here, that *Caulerpa*

cupressoides is to be found on more exposed coasts behind the coral reefs creeping here in dazzling white coral sand, that it occurs in sheltered localities in the interior of the lagoon in the often very muddy water we find there, growing in the soft muddy bottom, and finally that it is found in deeper water down to a depth of about 20–30 meters; but just as there is a very even and gradual change between these in themselves very different localities, in the same way the forms of *C. cupressoides* in the different localities are united by transitional forms. But it is just in the above-named localities, where the conditions of life are so very dif-

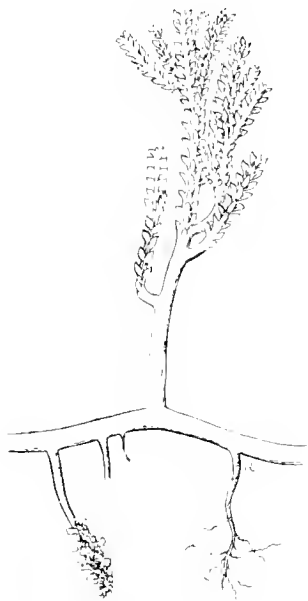


Fig. 14. *C. cupressoides* (Vahl) Ag. var. *typica* Weber van Bosse. In shallow water. Protestant Cay (St. Croix). (About 1 : 1.)

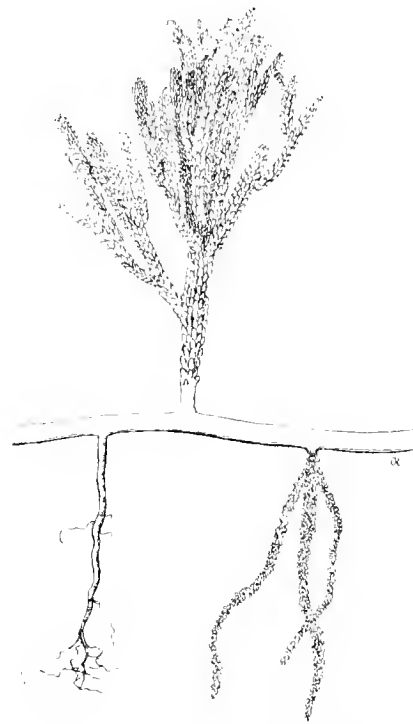


Fig. 13. *C. cupressoides* (Vahl) Ag. var. *mamillosa* (Mont.) Weber van Bosse. From shallow water. Longford (St. Croix). (About 1 : 1.)

ferent, that we find the types of alga round which the remaining forms group themselves in a natural way.

If we now first consider the specimens we meet with in the more exposed localities behind the coralreefs, it will appear that these are characterized by being relatively small, but on the other hand rather strongly developed. The erect shoots are often only 5—6 cm. high, but richly ramified with densely-crowded branches, which bear about 3—6 (sometimes still more) rows of ramuli. These are present not only on the branches themselves but also often on the main shoot quite down to the rhizome. It is especially forms of the var. *mamillosa* (Fig. 13) we have here and which are characterized by the short obovate, densely-placed ramuli which cover the erect shoots often down to the rhizome (see Fig. 13, cfr. also WEBER, 34,

Pl. XXVIII, fig. 3 5 and 6).

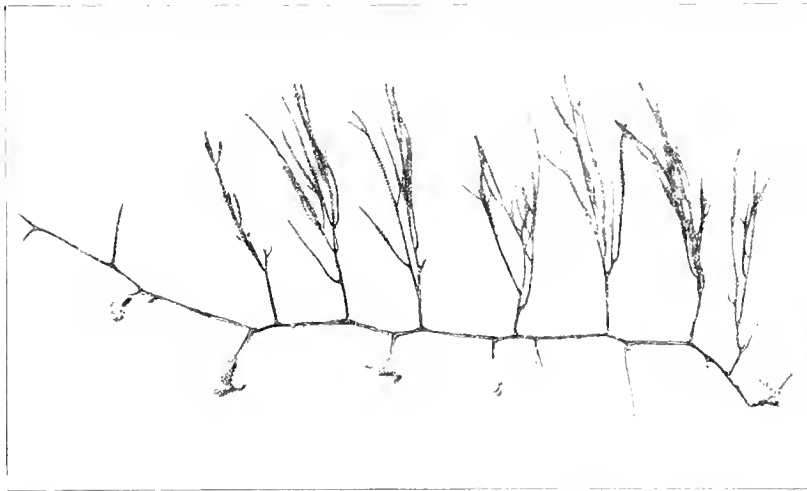


Fig. 15. *Caulerpa cupressoides* (Vahl) Ag. var. *typica* Weber van Bosse.
In shallow water. The lagoon of Christianssted. (About 1·4.)

When the ramuli are a little longer and more widely placed, being commonly 3 or 4 rows, we get forms of the var. *typica* (Fig. 14), which also occur in these localities, perhaps however in places a little more sheltered or in deeper water. Even small dif-

ferences in the local conditions of life seem often to give a corresponding difference in the specimens occurring. On the shores of the pilot isle, Protestant Cay as it is called, at Christianssted, I have thus found in shallow water near the surface of the sea, where it was somewhat exposed, a low compact form with 4—5 rows of ramuli, which in my opinion must be considered as an intermediate form between var. *mamillosa* and var. *typica*; but further from the shore where the bottom fell steeply, the var. *typica* was growing in about 6—8 feet of water with only about 3 rows of somewhat longer ramuli. Fig. 14 shows one of the forms of var. *typica* we meet here; compare also Mmc. WEBER VAN BOSSE, Monographie, pl. XXVII, fig. 1 and especially pl. XXVIII, fig. 1.

I have not found any specimens which I believe might be referred to the typical var. *ericifolia* (cfr. WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 335, pl. XXVIII, fig. 8) and I cannot therefore from personal observation say where this form has its real habitat;

most probably it is however in the same locality, judging from a specimen which Dr. MARSHALL A. HOWE has most kindly sent me. It was collected in the Bermuda Islands and as to the locality he writes: "In a tide-pool". On the other hand I have some specimens from Danish West India which are intermediate between var. *mamillosa* and var. *ericifolia* and which are found in these more-exposed localities.

If we now go to the more sheltered localities and first consider those, where the water is still clear, we find here specimens whose erect shoots are about 6—12 cms. high, more or less richly ramified and with rather spread branches (see Fig. 15 and 16). These bear commonly 3 rows of ramuli, more seldom a higher number; often especially in the upper part of the branches however we find only two rows. The ramuli are ovate to oval-cylindrical or quite cylindrical with a short spine at the apex; they are commonly about twice as long as the breadth of the midrib and in the distichous branches often opposite. The forms we meet with here are of the var. *typica* and commonly agree with the figures 2 and 3 in Plate XXVII in MME. WEBER'S Monograph and with REINKE'S figure 42, l. c. If we pass further into the lagoon where the water is often muddy and the light therefore less, the forms become gradually larger

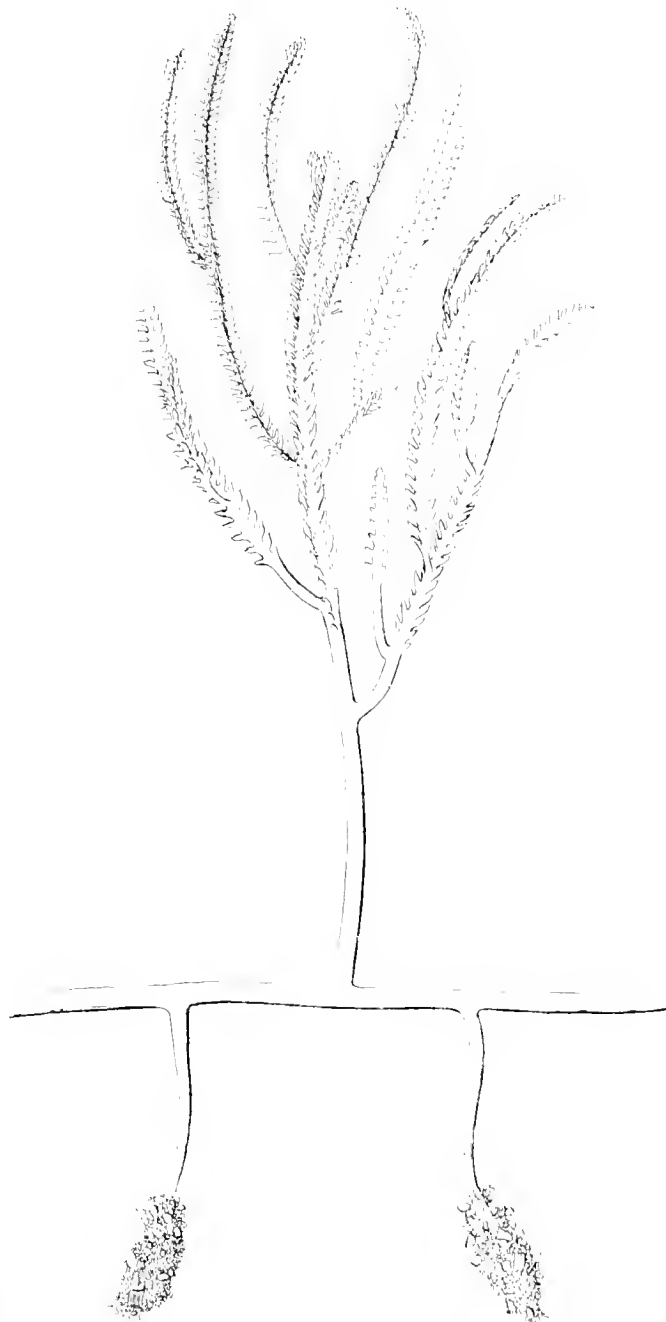


Fig. 16. *C. cupressoides* (Vahl) Ag. var. *typica*.
In shallow water. The lagoon of Salt River (St. Croix). (About 1/4.)

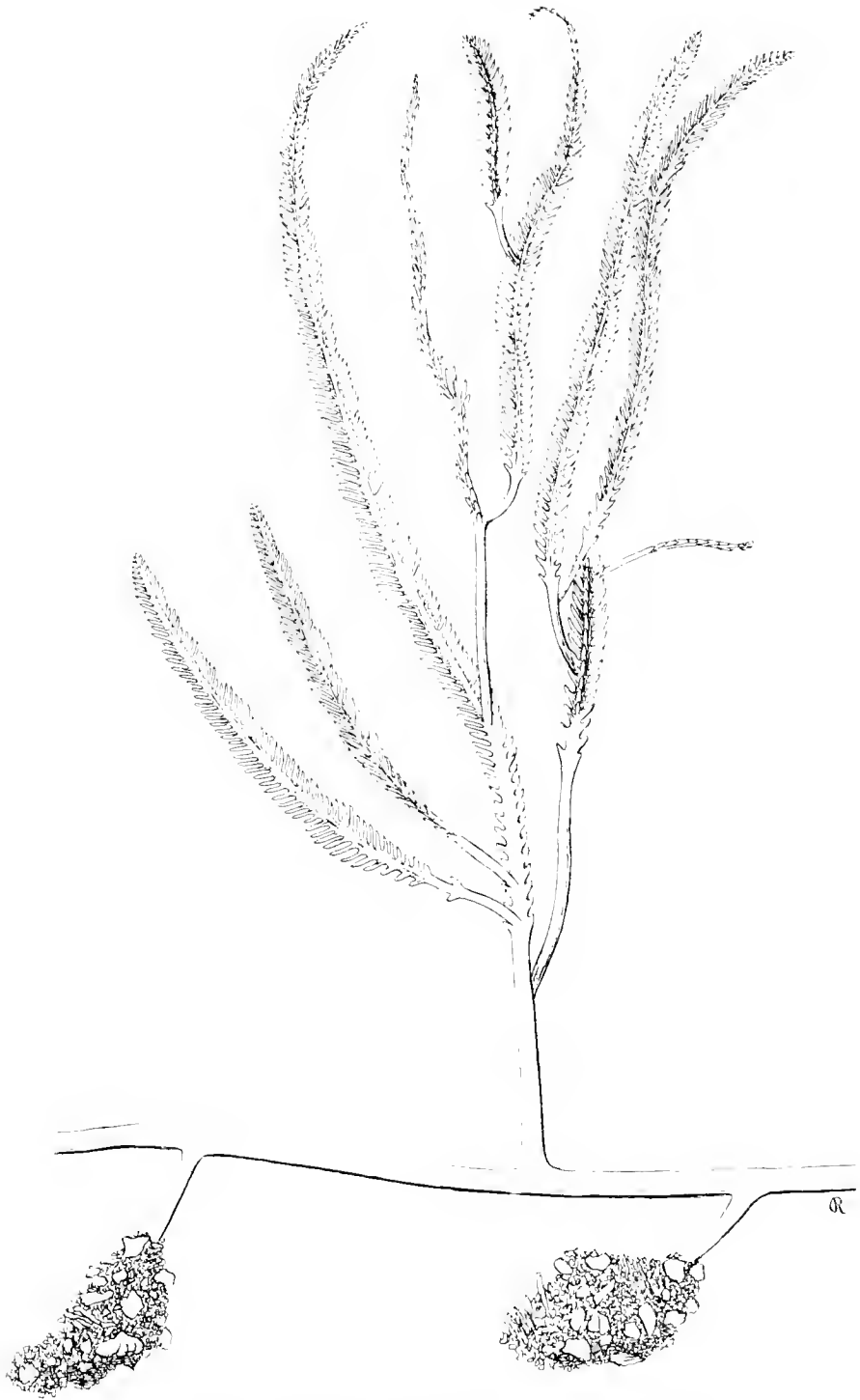


Fig. 17. *C. cupressoides* (Vahl) Ag. var. *plumarioides* n. var.
In shallow water from the lagoon of Christianssted. (1:1.)

up to 20 cm. high sometimes even higher and moreover more flabby; commonly they are also less ramified. The branches are somewhat spread out having the ramuli placed sometimes in 3 sometimes in 2 rows. They are cylindrical somewhat bent upwards, 3-4 times the breadth of the midrib, often even more. These forms have a great likeness to the figures 8, 12 and 13 of pl. XXVII and figures 10 and 12 of pl. XXVIII in Mme. WEBER VAN BOSSE's Monograph. These specimens I propose to call var. *plumarioides* (Fig. 17). They are the forms which Mme. WEBER VAN BOSSE has called f. *elegans*, f. *alternifolia* and f. *amicorum*, and are referred by her to the var. *lycopodium*. This name I prefer to use only for the typical form (*C. Lycopodium* J. Ag.) which is characterized by having the long cylindrical ramuli placed in several rows. Beautiful specimens of this form are present in Mme. WEBER's Herbarium originating from the Barbados, where they were collected by Mll. VICKERS. In Danish West India I have not met with this form.

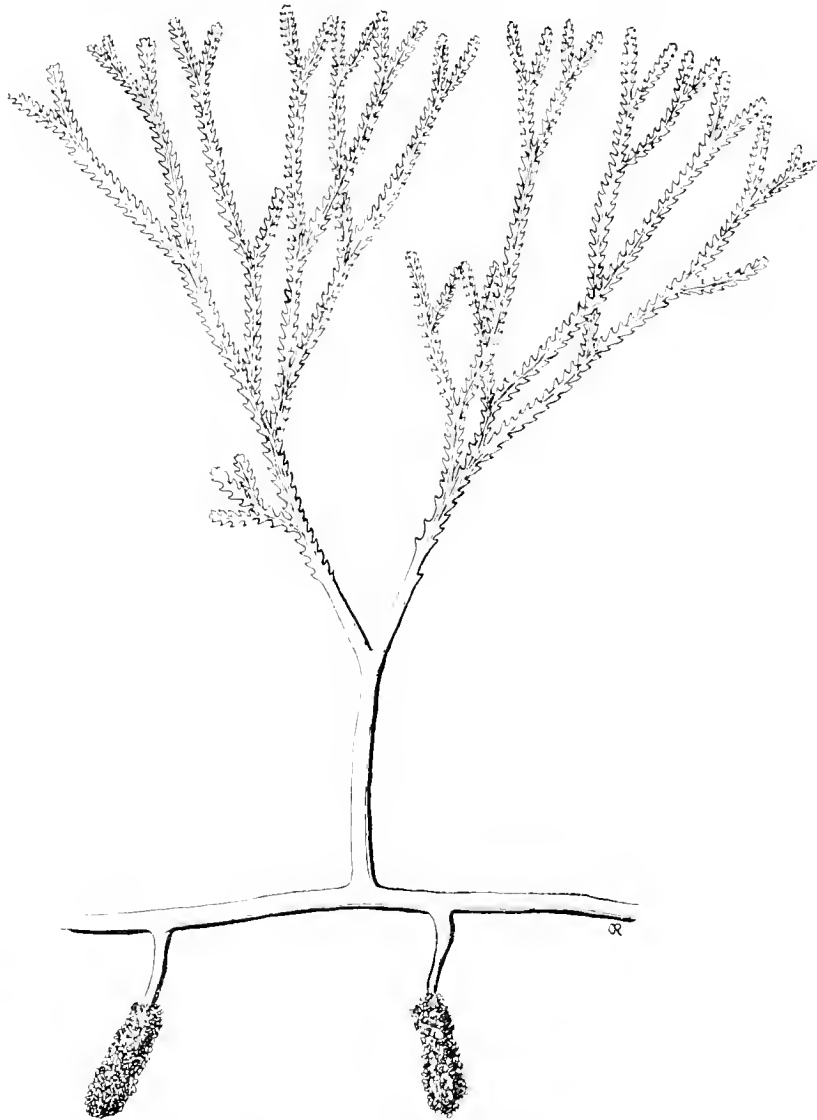


Fig. 18. *C. cupressoides* (Vahl) Ag. var. *flabellata* n. var.
In deep water (about 20 m.) off Christiansfort (St. Jan). (About 1:1.)

I cannot however lay too much stress on the fact that transitional forms occur in great number between the var. *typica* and var. *plumarioides* and for a

great number of my specimens e. g. from Christianssteds Lagoon, it is impossible to decide to which form they belong.

Finally, we meet with *Caulerpa cupressoides* in deeper water in the open sea. The forms we find here are rather large. They are dichotomously branched and the branches, which have the edge turned towards the midrib, are all placed in nearly the same plane, in such a way that the erect shoots have more or less an obviously flabellate form. The ramuli are always distichous and variable as to the length, from a little longer than the midrib to 5–6 times as long. The plant is of a fresh-green colour.

Two forms can be distinguished. One of these is rather richly dichotomously branched in such a way that the erect shoots are more or less flabellate. Ramuli are rather short, 1–3 times as long as the midrib. This form which so far I can see has not been earlier described, I propose to call var. *flabellata* (Fig. 18 and 19). The other form is likewise clearly dichotomously but less ramified. The ramuli are long, cylindrical and bent somewhat upward. It has a great resemblance to the figure 9, pl. XXVII in Mme. WEBER'S Monograph, a form she has called f. *elegans* and which name I will also use here (Fig. 20). These two varieties though they seem very different are nevertheless so nearly related that one can find both forms on the same rhizome (see Fig. 21).

Mlle. VICKERS has found var. *elegans* at the Barbadoes in shallow water. Several specimens of this var. occur in Mme. WEBER'S Herbarium. They agree very well with mine, though generally somewhat more ramified and the ramuli also a little shorter. As to the locality, at Hastings, from where the most beautiful specimens originate, Mlle. VICKERS gives a rather complete description in the introduction to her paper. She writes: "Au bout de la longue plage d'Hastings se trouve le coin délicieux qui se nomme Worthing. C'est un cap formé de grands rochers surplombants, sous lesquels s'étend une petite baie où l'eau peu profonde est toujours calme. Cette baie est encore protégée par un récif". From this it is evident that the plant has been growing in rather shallow water and



Fig. 19. *Caulerpa cupressoides* (Vahl) Ag. var. *flabellata* n. var. In deep water (about 25 m.) off America Hill (St. Jan). (About 1:1.)

further in perfectly quiet water. Whether the water has been clear or not, or whether the plant has grown in more or less shadow from the rocks or stones we do not know. I do not think there has been any great difference between this locality and the growing place in the lagoons where I found var. *plumarioides*, and some of Mlle. VICKERS' specimens show also a considerable resemblance to the broadest specimens from the lagoon, and form in this way a transition to the specimens of var. *elegans* I have found in deep water.

C. cupressoides is a rather common species along the shores of the Danish West Indies.

Var. *mamillosa* is found at St. Croix on the south coast at Longford and on the north side at Cane Bay. Var. *typica*, St. Croix: Christianssted; Saltriver; St. Thomas; The lagoon at Bovoni. Var. *plumarioides*, St. Croix: The lagoons of Christianssted and Saltriver. Var. *flabellata*, St. Thomas: West of Water Island in about 30 m. St. Jan: off Christiansfort in about 30 meters

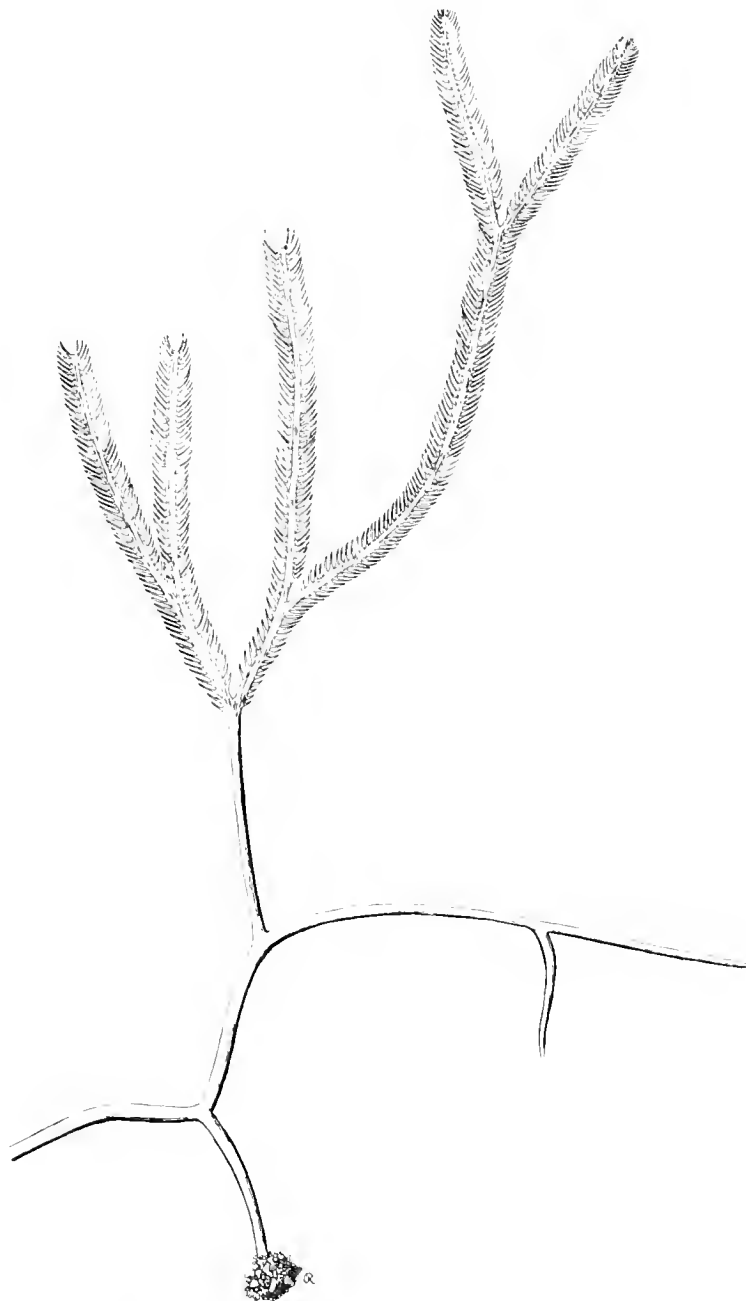


Fig. 20. *Caulerpa cupressoides* (Vahl) Ag. var. *elegans* (Crouan) Weber van Bosse. In deep water (about 25 m.) off America Hill (St. Jan). (About 1:1.)

and in Lt. Maho Bay in about 20 meters. Var. *elegans*, St. Jan: America Hill in about 30 meters and in Lt. Maho Bay in about 20 meters.

Geogr. Distrib. The West Indies, Indian Ocean, Pacific.

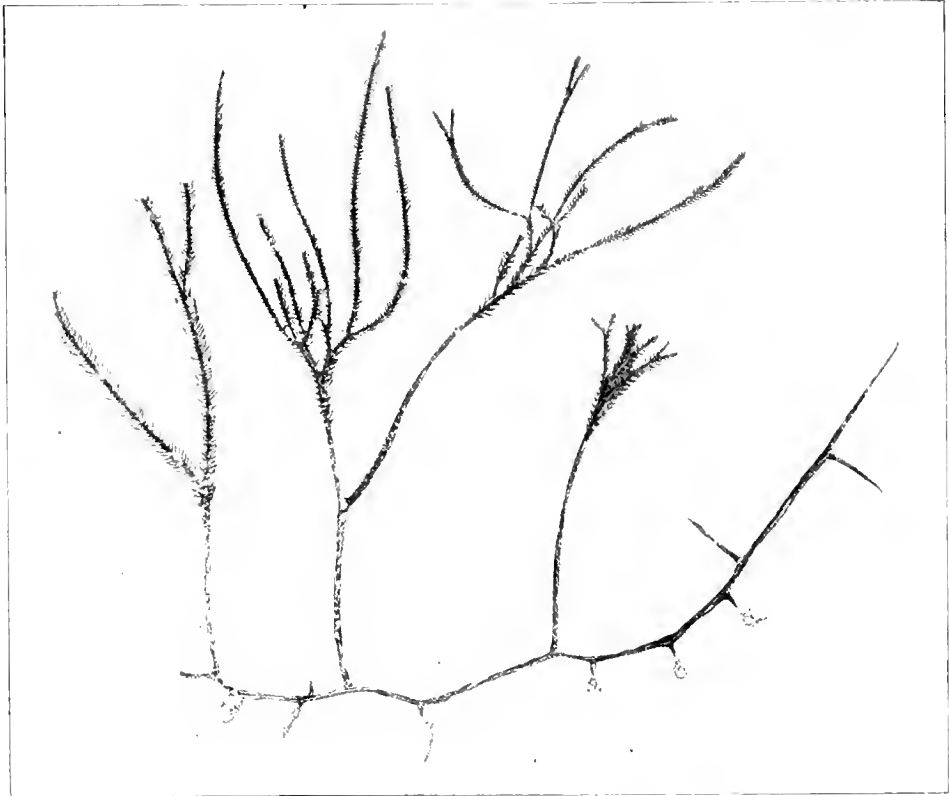


Fig. 21. *Caulerpa cupressoides* (Vahl) Ag.
The leaf to the left most like var. *elegans*, the others like var. *flabellata*.
In deep water off America Hill (St. Jan). (About $\frac{1}{2}$:1.)

9. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse.

WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 357.

Fucus racemosus FORSKÅL, Flora Ægypt-Arab., p. 191.

var. *clavifera* (TURNER) WEBER VAN BOSSE, l. c. p. 361.

f. *reducta* n. f. A small dwarflike form.

The rhizomes are often scarcely a millimeter broad and downwards bear richly ramified rhizoids, upwards few and scattered, often a centimeter high shoots with few and often rather irregularly shaped, sometimes cylindrical ramuli; only seldom has it normal ramuli swollen at the apex.

- var. *uvifera* (TURNER) WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 362.
 var. *occidentalis* (J. Ag.). SYN., *C. Chemnitzia* β *occidentalis* J. Ag., *Caulerpa* p. 37.
 SVEDELIUS, l. c. p. 130. *C. racemosa* var. *Chemnitzia*, REINKE, l. c. p. 38,
 fig. 57. EXSICC. WITTR. & NORDST., *Alga exsicc.* Nr. 1586.
 var. *laetevirens* Mont., WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 366.
 var. *Lamourouxii* (TURNER) WEBER VAN BOSSE, Monographie, p. 368.

Before describing all the above-mentioned forms I may point out that what I have said concerning *C. cupressoides* holds good here also, namely, that in my opinion it seems impossible to consider all the many varieties of this species as separate species; I may thus quite follow the views of Mme. WEBER VAN BOSSE. If one has a large material it will soon be evident that the different forms are often united to such a degree by transitions that the boundaries can only be made quite arbitrarily.

It may willingly be granted that the forms which the older algologists considered as species really often seem very well defined. But the fact is that they often had only some few sometimes perhaps only a single specimen to base their species on. It is very often a description of individuals we find in their papers. If we have a large material containing all these many variations, and when we further have good reason to believe that these owe their existence for a great part to the influence of external factors (experimental cultures may be decisive here, we know only how variable *C. prolifera* can be under different conditions of life), then it will soon prove to be impossible to maintain all these species.

It is quite true that I have found in the same locality, even matted together in the same tuft, the two varieties, namely var. *occidentalis* and a form of var. *uvifera* which were thus growing together under quite the same external conditions of life. This goes to show that these forms are rather fixed and that it might therefore be right to consider these forms as separate species. But if we do so and consider var. *occidentalis* as a separate species, what should we then do with the intermediate forms, with which this form is united to var. *clavifera* and var. *uvifera* and to var. *laetevirens*. I for my part cannot see any other conclusion than that it is most natural, in accordance with the view of Mme. WEBER VAN BOSSE, to consider all these many related forms as one species with many more or less differentiated varieties.

Thus, I believe that it is impossible in my West Indian material to consider var. *clavifera* and var. *uvifera* as species, as SVEDELIUS tries to make them, as these forms in my material are very evenly connected with each other. Any specimen quite in accordance with the typical var. *uvifera* (TURNER, Fuci, fig. 230) and for the rest like specimens from the Red Sea from where this form (*Fucus racemosus* Forsk.) was originally described, I have certainly not found in the Danish West Indies. The typical form is surely a true sand *Caulerpa* most probably growing in shallow water and in strong light; how far it would be most correct to consider this the typical form as a particular species, I shall not try to explain here, having

no knowledge of the appearance and mode of growth of the plant in the living condition; but in advance I am most inclined to believe that Mme. WEBER VAN BOSSE is right in considering it as a variety of the comprehensive *Caulerpa racemosa*.

With regard to my West Indian forms of var. *clavifera* and var. *uvifera* they are all to be considered as rock and coral-reef forms, growing generally in quite shallow water often rather exposed to the swell and in intense light. SVEDELIUS who, judging from his figure 15 has had a rather typical form of var. *uvifera* (nevertheless it seems also to be rather near var. *occidentalis*, cfr. SVEDELIUS p. 130), tries in various ways to show differences between the two forms. Thus he writes (pag. 122): "What constitutes the main difference between the *clavifera* and the *uvifera* series is that in the latter (Fig. 15) the vertical axes (assimilators Reinke)

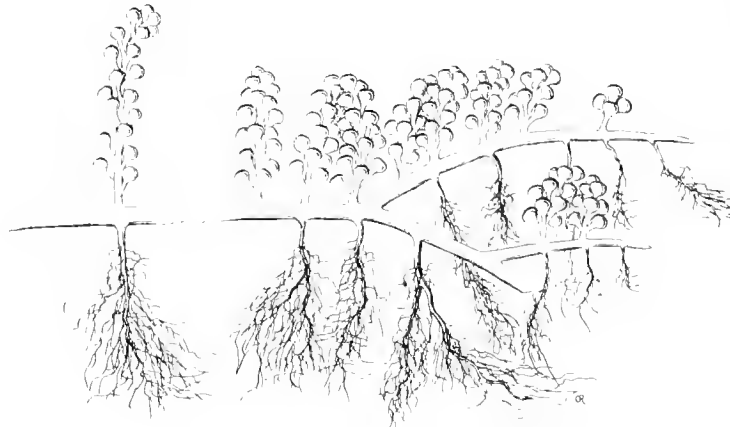


Fig. 22. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse
var. *uvifera* (Turner) Weber van Bosse.
From Longreef (St. Croix). (About 1:1.)

reach a higher degree of development, while at the same time they are not so close. They are, as a rule, somewhat longer and have more numerous extremely close branchlets, which are situated around the vertical main axis". This is indeed quite in accordance with my view when we consider typically developed specimens, but nevertheless numerous specimens are to be found which may be called *clavifera* but have well developed erect shoots. The figure of *Fucus clavifer* Turner has really also very well developed erect shoots. The main point must be laid stress upon, as SVEDELIUS also demonstrates that in var. *uvifera* the ramuli are more closely placed, in var. *clavifera* more open. The forms delineated here (Fig. 22 and 23) of var. *uvifera* I therefore do not consider as specially typical even if the assimilators are very well developed, the ramuli being rather openly placed, and further it had very densely placed assimilators, growing as it did in a rather compact tuft.

SVEDELIUS then looks for a difference in the root-system between the var. *uvifera* and var. *clavifera*; the first one is said to have a very strongly developed root-system, the last mentioned a feeble one and the reason for this is said to be that var. *uvifera* grows in sand and mud, whereas var. *clavifera* is to be found on stone and corals. But such a difference I have in no way found in my West Indian forms, which all generally possess a very well developed root-system; in this con-

extremely close branchlets, which are situated around the vertical main axis". This is indeed quite in accordance with my view when we consider typically developed specimens, but nevertheless numerous specimens are to be found which may

nection I need only refer to Nr. 1204 in WITTRICK & NORDSTEDT, *Algae exsiccatae*, where I have published a form of *Caulerpa racemosa* var. *clavifera* which has a very well developed root-system and which form SVEDELIUS l. c. p. 121 approves to be var. *clavifera*. That this form is common on coral-reef and rocky shores and that on the other hand the typical var. *uvifera* from the Red Sea is a sand plant is quite right. SVEDELIUS found var. *uvifera* on loose bottom consisting of mud mixed with sand, and the specimens I have seen of the typical var. *uvifera* belonging to the Botanical Museum in Hamburg were collected by SCHUMPER "in arena repens, 3—4 Fuss tief". The typical var. *uvifera* is most probably, as mentioned above, a form growing in intense light on the white coral-sand and on rather open shores; but under such conditions I have never met with *C. racemosa* var. *uvifera* in Danish West India where it is always found in shallow water growing on rocks or coral-reef. Typical var. *uvifera* like TURNER'S figure I have as mentioned not found in the Danish West Indies. This form is as pointed out by Mme. WEBER VAN BOSSE (l. c. p. 363) characterized: "par son port plus robuste, et ses ramules serrés, en général de forme obovoïde, et assez grands". The forms I have referred to var. *uvifera* are most like f. *intermedia* Web. van Bosse (l. c. pl. XXXIII, fig. 24 a) distinguished by the ramuli being rather long-stalked with a ball-shaped swelling at the apex. As the name indicates, this is to be considered as an intermediate form between the typical var. *uvifera* and var. *clavifera* (see my fig. 22 & 23) and is at least the West Indian form connected by numerous intermediate forms to the var. *clavifera*. Some flattening of the ramuli as mentioned by Mme. WEBER VAN BOSSE and also found by SVEDELIUS who gives this form the name *planiuscula* I have never seen in the West Indies.

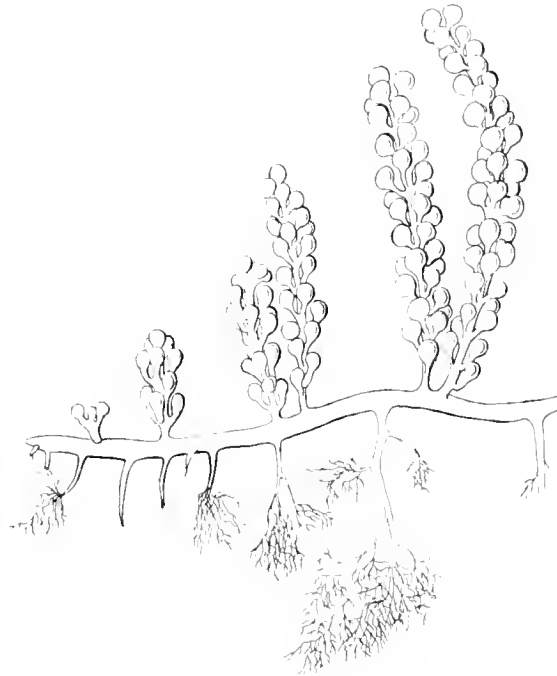


Fig. 23. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse
var. *uvifera* (Turner) Weber van Bosse.
From Cruz Bay (St. Jan). (About 1 : 1.)

Var. *clavifera* is characterized by shorter erect shoots and especially by the fact that these have fewer ramuli. In somewhat exposed localities it often forms on rocks and coral-reef large flat tufts, which on the upper side consist of the densely placed, grape-like short erect shoots, on the downward side of the close tissue of the rhizomes, which twisted and entangled together form the underside of the tufts and by means of numerous finely ramified rhizoids are firmly fastened to the sub-

stratum. The grape-like short assimilators are thus put together nearly in a horizontal layer on the surface of the patches (Fig. 24 and 25), as is described by SVEDELIUS p. 120 and as I have already myself mentioned briefly in my paper (5, p. 51).

The locality gradually becoming more exposed the erect shoots grow shorter and shorter and the plant on the whole smaller. As the assimilators often consist only of a single ramulus and are at the same time more and more distantly placed, the plant becomes like the figure 26, where one sees between the assimilators the

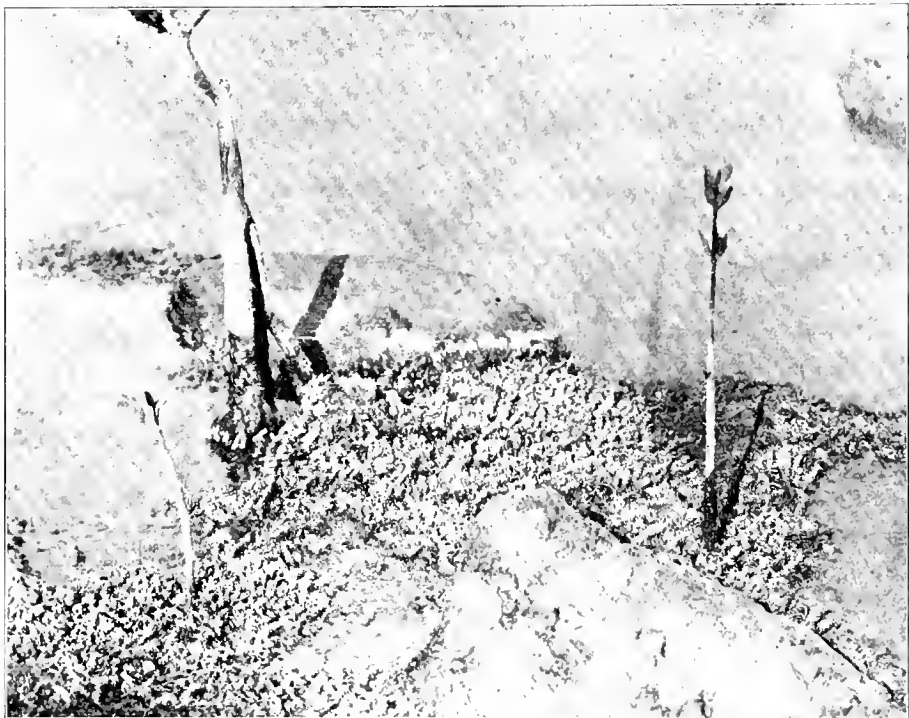


Fig. 24. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse var. *clavifera* (Turner) Weber van Bosse. Growing on cliffs of coral in the bay behind Christiansfort (St. Jan). F. B. fot.

numerous densely entangled rhizomes. The figure shows a little piece of a large tuft preserved in formalin; the tuft has over the whole the same appearance as the small compact part shows. On especially exposed localities the assimilators grow smaller and smaller, at the same time being less numerous; in such localities the plant nearly entirely consists of the rhizomes.

In the most exposed localities the plant becomes so reduced and different in appearance that I will describe it as a special form: f. *reducta* (Fig. 27). This form is characterized by its in all respects dwarf-like organs. The rhizomes are scarcely a millimeter thick and bear on the downward side numerous richly ramified

rhizoids, by means of which it is firmly fastened to the substratum. On the upward side the rhizomes are either naked or have short often only a centimeter high assimilators with more or less irregularly shaped, often nearly cylindrical ramuli; only more seldom do we find more normally developed ramuli swollen at the apex. The ramuli often grow out to new rhizomes (see Fig. 27 *d* and *e*) and contribute thus to producing the entangled tissue of the rhizomes. This form



Fig. 25. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse var. *clavifera* (Turner) Weber van Bosse. From Longreef (St. Croix). Creeping on a dead coral and intermingled with a Coralliaceé. (About 1:1.)

was found in large mats covering the most exposed places where *Caulerpa* is to be found at all. The sea breaks fiercely over the alga which motionless bids defiance to the waves and just in its firmness possesses the necessary protection. Following the plant from these the most exposed places to more sheltered we have the most even transitions to the typical form of var. *clavifera*.

Of all *Caulerpas* occurring in the Danish West Indies, this is certainly the

one which can grow in the most exposed places, and it is therefore of interest to make a comparison with *C. lelevirens* f. *laxa* of SVEDELIUS growing in the most exposed places of all *Caulerpas* living in Ceylon. In the way in which these two forms are fitted to grow



Fig. 26. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse var. *clavifera* (Turner) Weber van Bosse.

From the reef between the Hurricane Island and St. Thomas. (About 1:1.)

in these exposed places they show themselves as complete contrasts. For, while var. *clavifera* f. *reducta* as mentioned above behaves quite passively against the sea, fastened motion-

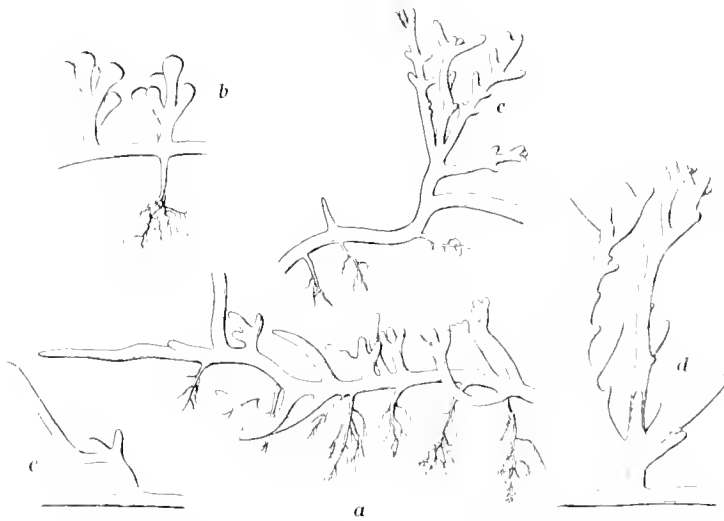


Fig. 27. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse var. *clavifera* (Turner) Weber van Bosse f. *reducta* n. f. From the reef between the Hurricane Island and St. Thomas. (About 5:1.)

less to the rocks and admitting the waves to run over it, *Caulerpa latevirens* f. *lava* takes part in the motion of the sea as its "slender assimilators swing to and fro in the waves" (SVEDELIUS, p. 124). It reminds one here as SVEDELIUS has pointed out (p. 85) of different algal associations from northern seas, which can be designated by the name used by GRAN "Bølgeslagsformationer" (wave-beaten forma-

tions) while f. *reducta* on the contrary may rather be compared with the crust-algae occurring often on the beach.

Yet a third form of *Caulerpa racemosa* is found on rocks and coral-reefs, namely, the form to which I have above given the name var. *occidentalis* (Fig. 28). This variety which I earlier in agreement with REINKE referred to var. *Chemnitzia* and under which name I have distributed it in the Exsiccate of WITTRICK & NORDSTEDT, I now believe on more thorough examination to be separated from the *Chemnitzia*-group and that it should be considered as a special variety. I have used the name of J. AGARDH for it, as I think it is without doubt that my form is identical with the form of AGARDH, as SVEDELIUS (l. c. p. 130) has also maintained. J. AGARDH gives the following short dia-

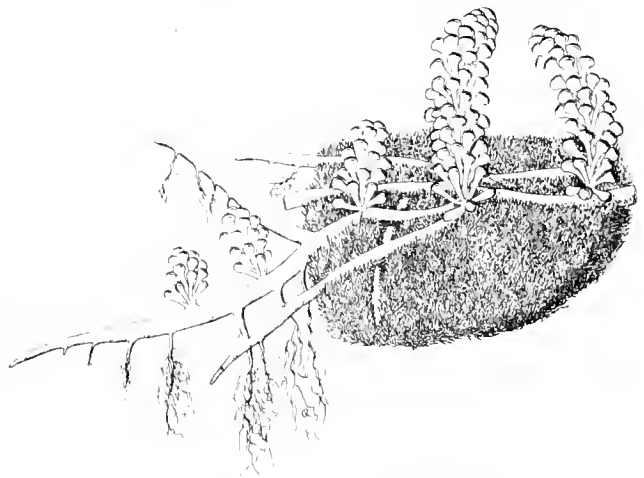


Fig. 28. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse var. *occidentalis* (J. Ag.). From Longreef, St. Croix. Creeping on a piece of a Corallinacé. (About 1:1.)

gnosis (l. c. p. 37): "frondibus erectiusculis fere claviformibus, inferne laxe ramentaceis superne dense imbricatis". And in the description further down on the page he adds: "In forma *occidentali* sæpius ramenta ad rachidis partes supremas densiora, immo dense imbricata fiunt, parte apotheciiformi extrorsum oblique versa, rachides ita omnino obtegentia; frondes his locis immo digitum minorem crassæ". From var. *Chemnitzia* this form differs by having the uppermost swollen part of the ramuli convex and not more or less disciform or even concave. The lowest ramuli

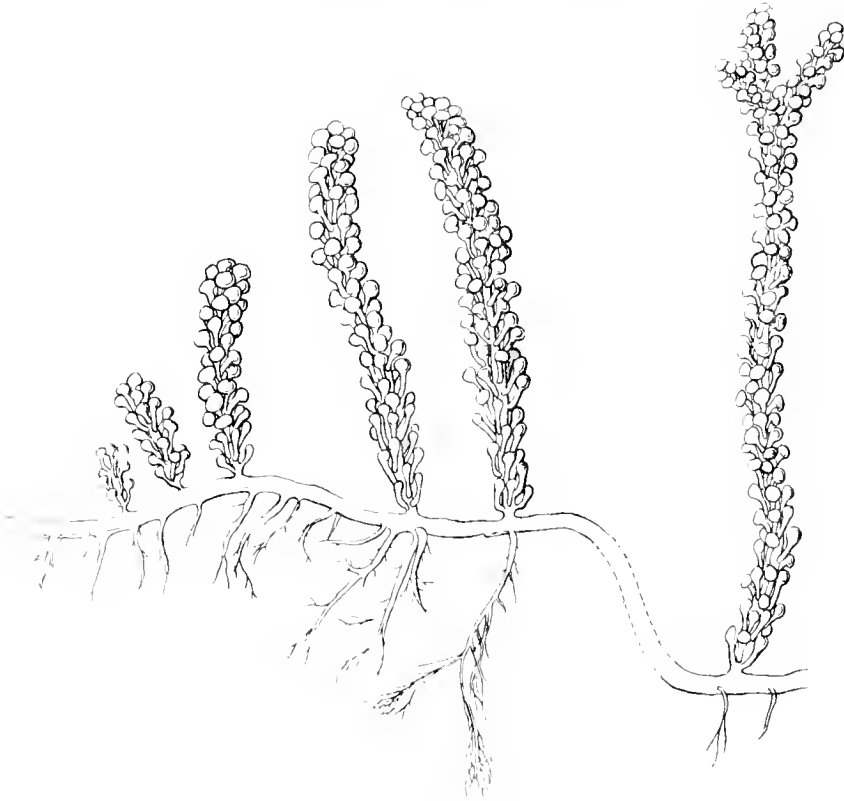


Fig. 29. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse var. *occidentalis* (L. Ag.).
From Christiansfort (St. Jan). (About 1:1.)

are commonly more or less cylindrical, higher up they become more and more swollen at the apex; they have a rather long thin stalk often over $\frac{3}{4}$ of the length of the whole ramulus and then swell suddenly. The swollen part is flattened convex in the uppermost, outwardly bent side. The figure quoted of REINKE gives a very good illustration of this variety; cfr. also the figures given here (Fig. 28 and 29). SVEDELUS has delineated (l. c. fig. 30) a related form from Ceylon, which shows a transition to var. *uvifera* and he is of the opinion that it is probably such forms which have caused Mme. WEBER VAN BOSSE in her Monograph to refer var. *Chemnitzia* to *C. racemosa* and not to *C. peltata*. For the rest Mme.

WEBER VAN BOSSE does not mention var. *occidentalis* J. Ag. in her Monograph nor does she give var. *Chemnitzia* from the West Indies, where the true var. *Chemnitzia* perhaps also does not occur.

This variety besides often showing a great resemblance to var. *uvifera* can also bear a great likeness to var. *letevirens* Mont.; but while the characteristic for this form is, that the ramuli are, either cylindrical or grow evenly thicker upwards the ramuli in var. *occidentalis* become suddenly swollen at the apex.

This variety occurs as mentioned in coral-reefs and similar localities with fresh water and some motion of the sea. On the coral-reefs e. g. Long Reef on the north side of St. Croix it seems only to reach a small size (Fig. 28). The assimilators become here seldom higher than 3—5 cm. as the specimen delineated here shows, which was found growing between Corallinaceae. On the landing bridge at Christiansfort on St. Jan, a locality a little more sheltered even if we can have some surge, the erect shoots reach a length of about 10 cm. and wave to and fro following the motion of the sea; fig. 29 shows a specimen from here. It can nevertheless reach a still more considerable size. A specimen from the Bermuda Isles in the herbarium of Mme. WEBER VAN BOSSE and collected by MARSHALL A. HOWE had feet-long assimilators. It was determined as *C. racemosa* var. *letevirens* but in my opinion it belongs to var. *occidentalis*.

To the var. *letevirens* I have referred a large vigorous plant which occurs in a restricted locality in the lagoon of Christianssted in rather considerable quantity. It grows in a very sheltered place at a depth of about two meters in soft bottom of mixed sand and mud. The water seems always to be filled with mud and is therefore quite unclear (on each of my three visits to the West Indies I have visited the locality several times); thus it is impossible to see the bottom. The erect shoots reach a length of up to 16—18 cm. and are covered with ramuli placed in several rows but rather open; these are cylindrical-clavate being evenly thicker towards the apex. The rhizome is thick and creeps in and on the soft mud in which it is fastened by vigorous roots. The plant is of a pale-green colour somewhat glassy, translucent and of a flabby consistency.

With the figure of *Chauvinia letevirens* by KÜTZING (20, Bd. 7, tab. 12) my specimens have a great resemblance; often the ramuli are however, as the illustration given here shows (Fig. 30), somewhat more openly placed than in the figure of KÜTZING; but specimens are to be found which quite agree with this. On the other hand the figure of MONTAGNE has more and more closely placed ramuli than the West Indian specimens and the same is also the case by comparison with a little piece of an original specimen from the herbarium of MONTAGNE collected at "île de Toud", which is to be found in the herbarium of Mme. WEBER VAN BOSSE. The ramuli in my specimens are more scattered and the erect shoots and most probably the whole plant longer than that of MONTAGNE, but the form of the ramuli is about the same and the likeness seems to me on the whole very great.

As pointed out by Mme. WEBER, var. *letevirens* may show a not inconsiderable

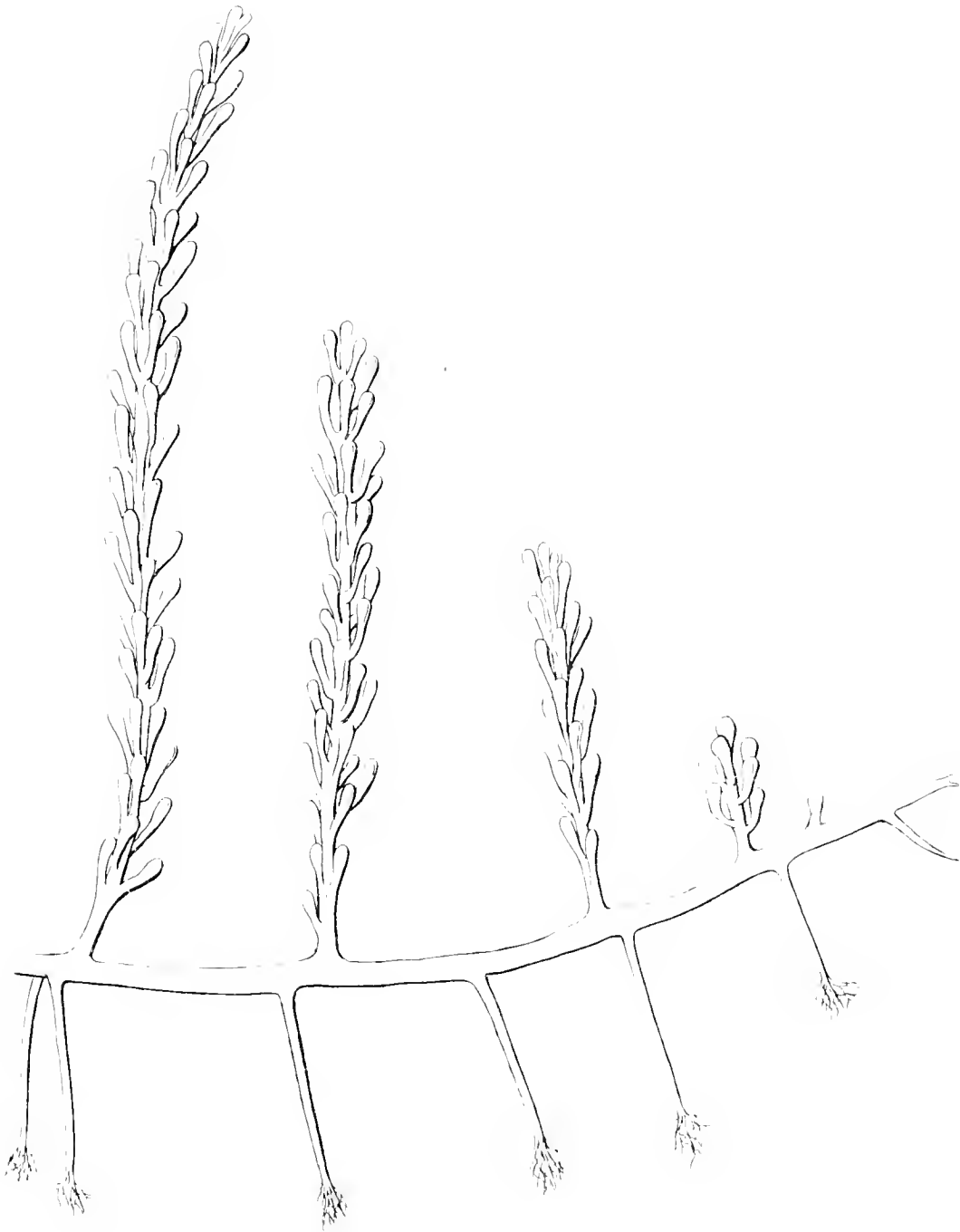


Fig. 30. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse var. *lacteovirens* Mont.
From the lagoon of Christianssted. (About 1:1.)

likeness with var. *corynephora* as SONDER¹⁾ has already mentioned. What is most characteristic of this variety is that the ramuli are distichous and opposite but sometimes one can find an erect shoot with multiseriated ramuli. An otherwise normally developed specimen from Celebes in the herbarium of Mme. WEBER VAN BOSSE has just a single assimilator with multiseriated ramuli (cfr. Mme. WEBER VAN BOSSE'S Monograph, tab. XXXIII, fig. 14) and the likeness with var. *latevirens* is thus very great. That var. *latevirens* also shows a great resemblance to the above-mentioned var. *occidentalis* I have already shown.

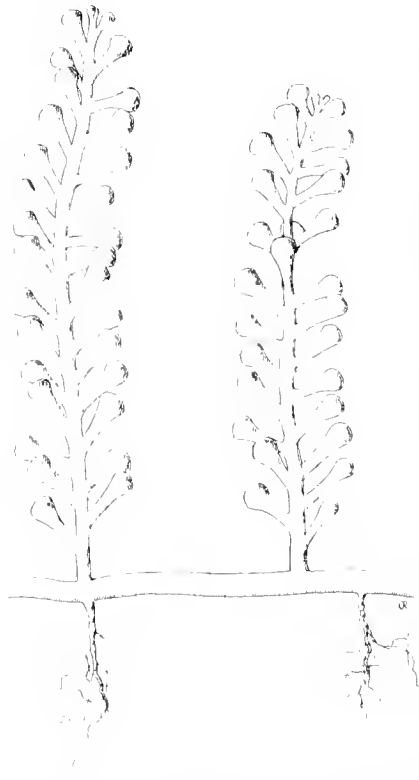


Fig. 31. *Caulerpa racemosa* (Forsk.) Weber van Bosse var. *Lamourouxii* (Turner) Weber van Bosse. From deeper water off Hermitage (St. Jan). (About 1:1.)

To the var. *Lamourouxii* I have referred some few specimens growing in deeper water. They are characterized by having the ramuli distichous; sometimes also many-sided occur (see Fig. 31). The ramuli are distichous not oppositely placed, somewhat upward bent and the uppermost swollen part is broadly convex. My specimens agree well with the figures given by TURNER (32, tab. 229) and KÜTZING (20, Bd. 7, tab. 14). Just as these figures show, the ramuli are somewhat flattened on the upward turned side; for my specimens, living as they did in deeper water, this can perhaps have some importance, the ramuli turning by this fact a proportionally broad surface towards the light.

The forma *remota* of SVEDELIUS (l. c. p. 121) found in "deeper water", seems to me on account of the more roundish ramuli and the shorter erect shoots an intermediate form between var. *Lamourouxii* and var. *clavifera*. My specimens and the same is the case with those of SVEDELIUS have all roundish erect shoots in accordance with the *Fucus Lamourouxii* of TURNER; but as SVEDELIUS remarks p. 121 "Owing to the occurrence of transitional forms to such forms as have flat axis, WEBER VAN BOSSE has brought together all these forms under var. *Lamourouxii*

which thereby has received a very extended sense". How far it is right to refer such forms with flattened axis to the var. *Lamourouxii* I shall not discuss nearer here, experimental cultivation must decide the matter. I shall only on this occasion refer to an observation by HARVEY, Nereis bor. Am. p. 19, where in mentioning *Fucus Lamourouxii* Turner he writes: "I cannot consent to separate specifically the forms figured by TURNER, and above indicated as varieties. I fear also that *C. oligo-*

¹⁾ SONDER, W., Die Algen des tropischen Australiens, p. 65. Hamburg 1871.

phylla Mont., if I rightly understand that species, must be regarded as an extreme form, nearly destitute of *ramenta*. I gathered what I take to be MONTAGNE's plant at Vavau, in the Friendly Islands, where its peculiarities seemed to arise from the circumstances of its habitat, which was in a very rapid tide-stream between two islets". That the plant in a rapid stream adopts such a form seems to me very natural, we only need to remember how the leaves of many phanerogams become transformed when they grow in running water and just become ribbon-like.

My specimens of var. *Lamourouxii* show for the rest a considerable variation. A specimen (Nr. 2036) collected off America Hill at St. Jan in about 30 meters depth was very like the figure of TURNER and especially the fig. c, tab. 14 of KÜTZING (20). Other specimens (Nr. 1121) from St. Thomas collected in the sound to the west of Water Island in about 20 meters of water had some likeness with var. *latevirens*, having rather long, but somewhat feeble swollen ramuli, but these were distichous. Again, others like that here delineated (Fig. 31) collected off Hermitage at St. Jan in the sound between this island and Tortola in about 30 meters of water, seem to me to approach the var. *corynephora*; this was especially the case with a small specimen found off Christiansfort at St. Jan in the sound between St. Thomas and St. Jan in about 25 meters of water.

Caulerpa racemosa is a very common species along the coast of the Danish West Indies especially the varieties *clavifera* and *uvifera*: f. *reducta* is found at St. Thomas: on the coral-reef which unites the Hurricane Island with St. Thomas. Var. *occidentalis* was gathered in St. Croix: Longreef at Christianssted and near Sandy Point, St. Thomas: in the harbour at Charlotte Amalie and St. Jan: at Christiansfort; var. *latevirens* is only found St. Croix: in the lagoon of Christianssted; var. *Lamourouxii* St. Thomas: in the sea west of Water Island, St. Jan: in the sound between St. Thomas and St. Jan off Christiansfort and to the north of St. Jan off America Hill and Hermitage.

Geogr. Distrib. In all tropical seas.

BIBLIOGRAPHY.

1. AGARDH, C. A., *Species Algarum*, I—II. Gryphiswaldie 1821—1828.
2. AGARDH, J. G., *Till Algernes Systematik*. I. *Caulerpa*. Lunds Universitets Aarskrift. T. IX. Lund 1872.
3. — *Nya Alger från Mexico*. (Öfversigt af Kongl. Vet. Akad. Förhandlingar 1847.)
4. BERTHOLD, G., Ueber die Vertheilung der Algen im Golf von Neapel. (Mittheil. a. d. Zool. Station zu Neapel, III. Bd., 1. H., 1882.)
5. BORGESEN, F., A contribution to the knowledge of the marine Alga-vegetation on the coasts of the Danish West-Indian Islands. (Botanisk Tidsskrift, 23. Bd. København 1900.)
6. — The Alga-vegetation of the Færøese Coasts, with remarks on the Phyto-geography. (Botany of the Færøes, Part III. Copenhagen 1905.)
7. — og OVE PAULSEN, Om Vegetationen paa de dansk-vestindiske Oer. København 1898. (French edition in "Revue générale de Botanique", Vol. 12, 1900.)
8. COLLINS, F. S., The Algae of Jamaica. (Proceedings of the Americ. Academy of Arts and Sciences, Vol. XXXVII, No. 9. Boston 1901.)
9. — I. HOLDEN and W. A. SETCHELL, *Phycotheca Boreali Americana*. Malden, Mass.
10. FALKENBERG, P., Die Meeres-Algen des Golfes von Neapel. (Mittheil. aus d. Zool. Station zu Neapel, Bd. 1. Leipzig 1879.)
11. FORSKAL, P., *Flora Ægyptico-Arabica*. Hauniae 1775.
12. GMELIN, S. G., *Historia Fucorum*. Petropoli 1768.
13. GRAN, H. H., *Kristianiafjordens alflora*. (Videnskabselskabets Skrifter, Mathem.-naturv. Klasse, 1896. Christiania 1897.)
14. GREVILLE, R. K., Remarks on some Algae belonging to the genus *Caulerpa*. (Ann. & Mag. Nat. Hist., Ser. 2, Vol. 12.)
15. HARVEY, W. H., *Phycologia Australica*. I—V. London 1858—63.
16. — *Nereis Boreali-Americana* or Contributions towards a history of the marine Algae of the Atlantic and Pacific coasts of North-America. Part I. Washington 1851.
17. HOWE, M. A., *Phycological Studies*, II. (Bulletin of the Torrey botanical Club, Vol. 32, 1905.)
18. JANSE, I. M., Die Bewegung des Protoplasma von *Caulerpa prolifera*. (Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik, Bd. 24. Berlin 1890.)
19. KLEMM, P., Ueber *Caulerpa prolifera*. (Flora, Bd. 77. Marburg 1893.)
20. KÜTZING, F. T., *Tabule phycologicae* oder Abbildungen der Tange, Bd. 1—19. Nordhausen 1845—1871.
21. LAMOUROUX, I. V., *Mémoires sur les Caulerpes*. (Journal de Botanique. Paris 1809.)
22. MAZÉ, H., et A. SCHRAMM, *Essai de Classification des Algues de la Guadeloupe*, 2^e Édition. Basse-Terre 1870—77.
23. MONTAGNE, C., De l'organisation et du mode de reproduction des Caulerpes et en particulier du *Caulerpa Webbiana*, espèce nouvelle des îles Canaries. (Ann. des sciences nat., 2. sér., t. 9. Botanique. Paris 1838.)
24. MURRAY, G., *Catalogue of the marine Algae of the West Indian Region*. Reprinted from "Journal of Botany", 1888—89. London.
25. OLTMANN, F., *Morphologie und Biologie der Algen*. I & II. Jena 1904, 1905.
26. REINHOLD, TH., *Marine Alge*. Johs. Schmidt, *Flora of Koh Chang*, Part IV. (Botanisk Tidsskrift, Vol. 24. Copenhagen 1901.)

27. BLINKE, L., Ueber Caulerpa. Ein Beitrag zur Biologie der Meeres-Organismen. (Wissenschaftl. Meeresuntersuchungen. Neue Folge, 5ter Bd., Heft 1, Abt. Kiel. Kiel und Leipzig 1900.)
28. SÖNDER, G., Nova Algarum genera et species, quas in itinere ad oras occidentales Novae Hollandiae collegit L. Preiss. (Bot. Zeitung, 1845, p. 49.)
29. SVEDELIUS, N., Über die Algenvegetation eines ceylonischen Korallenriffes mit besonderer Rücksicht auf ihre Periodizität. (Botaniska Studier tillägnade F. R. Kjellman. Uppsala 1906.)
30. — Ecological and systematic Studies of the Ceylon Species of Caulerpa. (Ceylon marine biological Reports, No. 4, 1906 (1907).)
31. DE-TONI, I. B., Sylloge Algarum. Vol. 1. Patavii 1889.
32. TURNER, D., Fuci sive Plantarum Fucorum generi a Botanicis ascriptarum Icones Descriptiones et Historia. Vol. 1-4. London 1808-1819.
33. VAHL, MARTIN, En deel kryptogamiske Planter fra St. Croix. (Skrivter af Naturhistorie-Selskabet, 5. Bd., 2. Hefte. Kiøbenhavn 1802.)
34. WEBER VAN BOSSE, A., Monographie des Caulerpes. (Annales du Jardin bot. de Buitenzorg. Vol. XV. Leide 1898.)
35. — Études sur les Algues de l'Archipel Malaisien. (Annales du Jardin bot. de Buitenzorg, 2. Sér., Vol. II, 1901.)
36. VICKERS, A., Liste des Algues marines de la Barbade. (Annales des sciences naturelles, 9. Sér., Botanique, t. 1. Paris 1905.)
37. — Contribution à la flore algologique des Canaries. (Annales des sciences naturelles, 8. Sér., Botanique, t. 4. Paris 1896.)
38. WITTROCK, V., O. NORDSTEDT et G. LAGERHEIM, Algæ aquæ dulcis exsiccatæ, Fascic. 1-35, 1877-1903.
39. Voyage au Pôle Sud et dans l'Océanie sur les Corvettes l'Astrolabe et la Zélée, Tome I et II. Botanique. Plantes cellulaires par Camille Montagne. Paris 1845-1853.

INDEX.

Introduction	339	(3)
I. General part.		
Notes on the external conditions under which the <i>Caulerpas</i> live in Danish West India	340	(4)
The rhizome and roots of the <i>Caulerpas</i> and their variations under different external conditions	343	(7)
1. The epiphytic or mud-collecting <i>Caulerpas</i>	344	(8)
2. Sand and mud <i>Caulerpas</i>	345	(9)
3. Rock and coral-reef <i>Caulerpas</i>	346	(10)
The different types of assimilation-shoots in <i>Caulerpa</i> and their ecological adaptation to the surrounding external conditions	347	(11)
1. <i>Caulerpa</i> with leaf-like, bilateral assimilation-shoots	348	(12)
2. The radial <i>Caulerpas</i>	351	(15)
II. Systematic part.		
1. <i>Caulerpa verticillata</i> J. G. Agardh	355	(19)
2. — <i>Webbiana</i> Montagne	357	(21)
3. — <i>prolifera</i> (Forsk.) Lam.	359	(23)
4. — <i>crassifolia</i> (Ag.) J. Ag.	362	(26)
5. — <i>taxifolia</i> (Vahl) Ag.	363	(27)
6. — <i>sertularioides</i> (Gmel.) Howe	365	(29)
7. — <i>Ashmeadi</i> Harv.	367	(31)
8. — <i>cupressoides</i> (Vahl) Ag.	368	(32)
9. — <i>racemosa</i> (Forsk.) Weber v. Bosse	378	(42)
Bibliography	390	(54)

STUDIER OVER KROMIKLORID

AF

NIELS BJERRUM

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. REKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 1

KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Ore
I, med 42 Tavler, 1880—85		
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880	29.	50.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50
3. Steenstrup, Jap. Sepiadarium og Idiiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Link. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{de} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentiaalligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Føglens Bændelforme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjernes kals Bygning ved Anencephalia og Misdannelse ns Forhold til Hjernes kallets Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. Den menneskelige Hjernes kals Bygning ved Cyclopa og Misdannelse ns Forhold til Hjernes kallets Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. Den menneskelige Hjernes kals Bygning ved Synotia og Misdannelse ns Forhold til Hjernes kallets Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1885	1.	85.
II, med 20 Tavler, 1881—86		
1. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odm. Bidrag til Kundskab om Manganets Hæter. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Theori. 1883	"	60
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitivt under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kvæksølv søjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Trausted, M. P. A. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Bohr, Chr. Om Iltens Afvigelse fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Hæmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"
III, med 6 Tavler, 1885—86		
1. Zeuthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	16.	"
2. Levlinsen, G. M. R. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annullata. Med 1 Tavle. 1885	10.	"
3. Rung, G. Selvregistretende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Melner, Fr. De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886	6.	75.
IV, med 25 Tavler. 1886—88		
1. Boas, J. E. V. Spolia Atlantica. Bidrag til Pteropodernes Morfologi og Systematik samt til Kundskaben om deres geografiske Udbredelse. Med 8 Tavler. Résumé en français. 1886	10.	50.
2. Lehmann, A. Om Anvendelsen af Middelgradationernes Metode paa Lyssansen. Med 1 Tavle. 1886	1.	50.
3. Hannover, A. Primordialbrusken og dens Forbening i Truncus og Extremiteter hos Mennesket før Fødselen. Extrait en français. 1887	1.	60.
4. Lütken, Chr. Tillæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hvalluse». Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	60.
5. — Fortsatte Bidrag til Kundskab om de arktiske Dybhavs-Tudsefiske, særligt Slægten <i>Himantolophus</i> . Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	75.
6. Kritiske Studier over nogle Tandhvaler af Slægterne <i>Tursiops</i> , <i>Orca</i> og <i>Lagenorhynchus</i> . Med 2 Tavler. Résumé en français. 1887	4.	75.
7. Koefoed, E. Studier i Platosforbindelser. 1888	1.	30.
8. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 3 ^{de} Afhandling. Med 12 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1888	6.	45.
V, med 11 Tavler og 1 Kort. 1889—91		
1. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om de tre pelagiske Tandhval-Slægter <i>Steno</i> , <i>Delphinus</i> og <i>Prodelphinus</i> . Med 1 Tavle og 1 Kort. Résumé en français. 1889	2.	75
2. Valentiner, H. De endelige Transformations-Grupper Theori. Résumé en français. 1889	5.	50.
3. Hansen, H. J. Cirrolanida og familia nonnulla propinqua Musci Hauniensis. Et Bidrag til Kundskaben om nogle Familier af isopode Krebsdyr. Med 10 Kobbertavler. Résumé en français. 1890	9.	50.
4. Lorenz, L. Analytiske Undersøgelser over Primitivmængderne. 1891	"	75.

	Kr.	Ore
VI , med 4 Tavler. 1890—92	13.	75.
1. Lorenz, L. Lysbevægelsen i og uden for en af plane Lysbølger belyst Kugle. 1890	2.	"
2. Sørensen, William. Om Forbeninger i Svømmehulæren, Pleura og Aortas Yæg og Sammensmeltningen deraf med Hvirvelsojlen særlig hos Siluroiderne, samt de saakaldte Weberske Knoglers Morfologi. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1890	3.	80.
3. Warming, Eug. Lagoa Santa. Et Bidrag til den biologiske Plantegeografi. Med en Fortegnelse over Lagoa Santas Hvirveldyr. Med 43 Illustrationer i Texten og 1 Tavle. Résumé en français. 1892	10.	85.
VII , med 4 Tavler. 1890—94	13.	75.
1. Gram, J. P. Studier over nogle numeriske Funktioner. Résumé en français. 1890	1.	10.
2. Prytz, K. Metoder til korte Tidens, særlig Rotationstidens, Udmaalning. En experimental Undersøgelse. Med 16 Figurer i Texten. 1890	1.	50.
3. Petersen, Emil. Om nogle Grundstoffers allotrope Tilstandsformer. 1891	1.	60.
4. Warming, Eug. Familien Podostemaceæ. 4 ^{de} Afhandling. Med e. 185 mest af Forfatteren tegnede Figurer i 34 Grupper. Résumé et explication des figures en français. 1891	1.	50.
5. Christensen, Odin T. Rhodanchromammoniakforbindelser (Bidrag til Chromammoniakforbindelsernes Kemi. III.) 1891	1.	25.
6. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Scopelini Musei Zoologici Universitatis Hanniensis. Bidrag til Kundskab om det aabne Havs Laxesild eller Scopeliner. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1892	3.	50.
7. Petersen, Emil. Om den elektrolytiske Dissociationsvarme af nogle Syrer. 1892	1.	25.
8. Petersen, O. G. Bidrag til Scitamiæernes Anatomi. Résumé en français. 1893	2.	75.
9. Lütken, Chr. Aundet Tillæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hval-insene». Med 1 Tavle. Résumé en français. 1893	"	85.
10. Petersen, Emil. Reaktionshastigheden ved Methylætherdannelsen. 1894	1.	50.
VIII , med 3 Tavler. 1895—98	12.	25.
1. Melnert, F. Sideorganerne hos Scarabæ-Larverne. Les organes latéraux des larves des Scarabes. Med 3 Tavler. Résumé et explication des planches en français. 1895	3.	30.
2. Petersen, Emil. Damptryksformindskelsen af Methylalkohol. 1896	1.	"
3. Buchwaldt, F. En mathematisk Undersøgelse af, hvorvidt Vædsker og deres Dampe kunne have en fælles Tilstandsligning, baseret paa en kortfattet Fremstilling af Varmetheoriens Hovedsætninger. Résumé en français. 1896	2.	25.
4. Warming, Eug. Halofyt-Studier. 1897	3.	"
5. Johannsen, W. Studier over Planternes periodiske Livsyttringer. I. Om antagonistiske Virksomheder i Stofskiftet, særlig under Modning og Hvile. 1897	3.	75.
6. Nielsen, N. Undersøgelser over reciproke Potenssummer og deres Anvendelse paa Rækker og Integraler. 1898	1.	60.
IX , med 17 Tavler. 1898—1901	17.	"
1. Steenstrup, Japetus, og Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Klump- eller Maaneliskene (<i>Molida</i>). Med 4 Tavler og en Del Xylografer og Fotogravurer. 1898	4.	75.
2. Warming, Eug. Familien Podostemaceæ. 5 ^{te} Afhandling. Med 42 Figurgrupper. Résumé en français. 1899	1.	60.
3. Meyer, Kirstine. Om overensstemmende Tilstande hos Stofferne. En med Videnskabernes Selskabs Guldmedaille belønnet Prisaafhandling. Med en Tavle. 1899	2.	60.
4. Jørgensen, S. M. Om Zeise's Platosemiæthylen- og Cossa's Platosemiæmminsalte. Med 1 Tavle. 1900	"	75.
5. Christensen, A. Om Overbromider af Chinaalkaloider. 1900	1.	"
6. Steenstrup, Japetus. Heteroteuthis <i>Gray</i> , med Bemærkninger om Rossia- <i>Sepiola</i> -Familien i Almindelighed. Med en Tavle. 1900	"	90.
7. Gram, Bille. Om Proteinkornene hos oliegivende Frø. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	2.	50.
8. Melnerl, Fr. Vandkalvelarverne (<i>Larvæ Dyfiscularum</i>). Med 6 Tavler. Résumé en français. 1901	5.	35.
X , med 4 Tavler. 1899—1902	10.	50.
1. Juel, C. Indledning i Læren om de grafiske Kurver. Résumé en français. 1899	2.	80.
2. Billmann, Einar. Bidrag til de organiske Kvægsolvyforbindelsers Kemi. 1901	1.	80.
3. Sausø Lund og Røstrup, E. Marktidseleu (<i>Cirsium arvense</i>). En Monografi. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	6.	"
4. Christensen, A. Om Bromderivater af Chinaalkaloiderne og om de gennem disse dannede brintfattigere Forbindelser. 1902	1.	40.
XI , med 10 Tavler og 1 Kort. 1901—03	15.	05.
1. Warming, Eug. Familien Podostemaceæ. 6 ^{te} Afhandling. Med 47 Figurgrupper. Résumé en français. 1901	2.	15.
2. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtallejninger. I. Lamellibranchiater. Med 1 Kort og 4 Tavler. 1902	4.	"
3. Winther, Chr. Rotationsdispersionen hos de spontant aktive Stoffer. 1902	2.	"
4. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtallejninger. II. Scaphopoder, Gastropoder og Cephalopoder. Med 5 Tavler. 1902	3.	40.
5. Winther, Chr. Polarimetriske Undersøgelser II: Rotationsdispersionen i Opløsninger	1.	60.
6. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtallejninger. III. Stratigrafiske Undersøgelser. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1903	3.	85.
XII , med 3 Tavler og 1 Kort. 1902—04	10.	50.
1. Forch, Carl, Knudsen, Martin, and Sørensen, S. P. L. Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen. Gesammelt von <i>Martin Knudsen</i> . 1902	4.	75.
2. Bergh, R. Gasteropoda opisthobranchiata With three plates and a map. (The Danish expedition to Siam 1899—1900, I. 1902	3.	45.
3. Petersen, C. G. Joh., Jensea, Søren, Johansen, A. C., og Levinsen, J. Chr. L. De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1901. 1903	3.	25.
4. Christensen, A. Om Chinaalkaloidernes Dibromadditionsprodukter og om Forbindelser af Alkaloidernes Chlorhydrater med højere Metachlorider. 1904	1.	35.

Fysiske og kemiske Skrifter

udgivne af Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab

(udenfor Skrifternes 6te Række, se Omslagets S. 2—3):

	Kr. Øre
Harboed, C. T. Nogle Undersøgelser over de isomeriske Tinsyrer. 67	" 60.
Christiansen, C. Magnetiske Undersøgelser. 76	1. "
Colding, A. Undersøgelser om de almindelige Naturkræfter og deres gjensidige Afhængighed, samt Om Magnetens Indvirkning paa blødt Jern. Med 4 Tavler. 50	2. 65.
Undersøgelser over Vanddampene og deres bevægende Kraft i Dampmaskinen. 52	" 85.
Om Lovene for Vandets Bevægelse i lukkede Ledninger. Med 3 Tavler. 57	1. 65.
De frie Vandspejlsformer i Ledninger med konstant Vandføring. Med 3 Tavler. 63	1. "
Om Udstrømning af Varme fra Ledninger for varmt Vand. 64	1. "
Om Strømningsforholdene i almindelige Ledninger og i Havet. Med 3 Tavler. Résumé en franç. 70	5. 15.
Om Lovene for Vandets Bevægelse i Jorden. Med 2 Tavler. Résumé en franç. 72	1. 65.
Fremstilling af Resultaterne af nogle Undersøgelser over de ved Vindens Kraft fremkaldte Strømninger i Havet. 76	" 85.
Jørgensen, S. M. Nogle Analogier mellem Platin og Tin. 65	" 35.
Om den saakaldte Herapathit og lignende Acidperjodider. 75	3. 75.
Lorenz, L. Experimentale og theoretiske Undersøgelser over Legemernes Brydningsforhold. I. 69	1. "
do. II. 75	1. 10.
Nørgaard. Bidrag til Oplysning om de kulsure Magnesiaforbindelser. Med 1 Tavle. 50	" 80.
Scharling, E. A. Undersøgelser over Urin. 43	" 50.
Undersøgelser over den Quantitet Kulstof, som i Form af Kulsyre forlader det menneskelige Legeme i Døgnets Løb. 43	" 65.
Fortsatte Forsøg for at bestemme Kulsyren i Menneskets Udaandning. Med 1 Tavle. 45	" 80.
Tredie Række af samme. 49	" 30.
Bidrag til Oplysning om de i Handelen forekommende Balsamers kemiske Forhold. 55	1. "
Om Døglal og Æthal. 55	" 50.
Thomsen, Jul. Bidrag til et thermochemisk System. 52	1. 30.
Den elektromotoriske Kraft udtrykt i Varmeenheder. 58	" 75.
Thermochemiske Undersøgelser over Affinitetsforholdene mellem Syrer og Baser i vandig Opløsning. I. Med 1 Tavle. Résumé en franç. 69	" 85.
do. V—VIII. 70	1. 35.
do. IX. 70	1. "
do. X. 71	1. 35.
do. XI. Med en Tavle. 73	1. 35.
do. XII. 73	" 85.
Topsoe, H., & Christiansen, C. Krystallografisk-optiske Undersøgelser, med særligt Hensyn til isomorfe Stoffer. 73.	3. "
Zelse, W. C. Om Acechlorplatin. 41	1. "
Om et Product af Ammonium-Sulphocyan-Hydrat ved Chlor. 43	" 40.
Undersøgelser over Producterne ved Tobakkens tørre Destillation og over Tobaksrøgens kemiske Beskaffenhed. 43	" 50.
Om Virkningen mellem xanthogensyret Kali og Jode. 45	" 50.
Om Virkningen mellem Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat og Jode. 47	" 30.

VEJRET OG VORT ARBEJDE

EKSPERIMENTALE UNDERSØGELSER
OVER DE METEOROLOGISKE FAKTORERS INDFLYDELSE
PAA DEN LEGEMLIGE OG SJÆLELIGE ARBEJDSEVNE

AF

ALFR. LEHMANN OG R. H. PEDERSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 2



KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Ore
I , med 42 Tavler, 1880—85	29.	50.
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880	•	65.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50.
3. Steensrup, Jap. Sepiadarium og Idiopsepis, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{te} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	•
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	•
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	•	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Cyclopia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français 1885	1.	85.
II , med 20 Tavler, 1881—86	20.	•
1. Warning, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	45.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warning, Eug. Familien Podostemaceae 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odlu. Bidrag til Kundskab om Manganets Iiter. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Teori. 1883	•	60
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	•
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kviksølvsojlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	•	80.
8. Traustedt, M. P. A. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	•
9. Bohr, Chr. Om Iltens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	•
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	•
III , med 6 Tavler, 1885—86	16.	•
1. Zeuthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	10.	•
2. Levlusen, G. M. R. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
3. Rung, G. Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Melnert, Fr. De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886	6.	75.
IV , med 25 Tavler. 1886—88	21.	50.
1. Boas, J. E. V. Spolia Atlantica. Bidrag til Pteropodernes Morfologi og Systematik samt til Kundskaben om deres geografiske Udbredelse. Med 8 Tavler. Résumé en français. 1886	10.	50.
2. Lehmann, A. Om Anvendelsen af Middelgradationernes Metode paa Lyssansen. Med 1 Tavle. 1886	1.	50.
3. Hannover, A. Primordialbrusken og dens Forbening i Truncus og Extremiteter hos Mennesket før Fødselen. Extrait en français. 1887	1.	60.
4. Lütken, Chr. Tillæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller <i>Hvallusene</i> ». Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	•	60.
5. — Fortsatte Bidrag til Kundskab om de arktiske Dybhavs-Tudseliske, særligt Slægten <i>Himantolophus</i> . Med 1 Tavle. Résumé en français 1887	•	75.
6. — Kritiske Studier over nogle Tandhvaler af Slægterne <i>Tursiops</i> , <i>Orca</i> og <i>Lagenorhynchus</i> . Med 2 Tavler. Résumé en français 1887	4.	75.
7. Koefoed, E. Studier i Platosoforbindelser. 1888	1.	30.
8. Warning, Eug. Familien Podostemaceae. 3 ^{die} Afhandling. Med 12 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1888	6.	45.
V , med 11 Tavler og 1 Kort. 1889—91	15.	50.
1. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om de tre pelagiske Tandhval-Slægter <i>Steno</i> , <i>Delphinus</i> og <i>Protodelphinus</i> . Med 1 Tavle og 1 Kort. Résumé en français. 1889	2.	75.
2. Valentiner, H. De endelige Transformations-Grupperes Teori. Résumé en français. 1889	5.	50.
3. Hansen, H. J. Cirolanida et familiae nonnullae propinquae Musci Haaniensis. Et Bidrag til Kundskaben om nogle Familier af isopode Krebsdyr. Med 10 Kobbertavler. Résumé en français. 1890	9.	50.
4. Lorenz, L. Analytiske Undersøgelser over Primitalmængderne. 1891	•	75.

	Kr.	Øre
VI , med 4 Tavler. 1890—92	13.	75.
1. Loreuz, L. Lysbevægelsen i og uden for en af plane Lysbølger Løst Kugle. 1890	2.	•
2. Sørensen, William. Om Forbeninger i Svmmeblæren, Pleura og Aortas Væg og Sammensmeltningen deraf med Hvirvelsojen særlig hos Siluroiderne, samt de saakaldte Weberske Knoglers Morfologi. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1890	3.	80.
3. Warming, Eug. Lagoa Santa. Et Bidrag til den biologiske Plantegeografi. Med en Fortegnelse over Lagoa Santas Hvirveldyr. Med 43 Illustrationer i Texten og 1 Tavle. Résumé en français. 1892	10.	85.
VII , med 4 Tavler. 1890—94	13.	75.
1. Gram, J. P. Studier over nogle numeriske Funktioner. Résumé en français. 1890	1.	10.
2. Prytz, K. Metoder til korte Tidens, særlig Rotationstidens, Udmaalning. En experimental Undersøgelse. Med 16 Figurer i Texten. 1890	1.	50.
3. Petersen, Emll. Om nogle Grundstoffers allotrope Tilstandsformer. 1891	1.	60.
4. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{de} Afhandling. Med c. 185 mest af Forfatteren tegnede Figurer i 34 Grupper. Résumé et explication des figures en français. 1891	1.	50.
5. Christensen, Odh T. Rhodanchromammoniakforbindelser. (Bidrag til Chromammoniakforbindelsernes Kemi. III.) 1891	1.	25.
6. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Scopelini Musei Zoologici Universitatis Hauniensis. Bidrag til Kundskab om det aabne Havs Lavesild eller Scopeliner. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1892	3.	50.
7. Petersen, Emll. Om den elektrolytiske Dissociationsvarme af nogle Syrer. 1892	1.	25.
8. Petersen, O. G. Bidrag til Scitamineernes Anatomi. Résumé en français. 1893	2.	75.
9. Lütken, Chr. Andet Tillæg til Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hvalulsenes. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1893	•	85.
10. Petersen, Emll. Reaktionshastigheden ved Methylætherdannelsen. 1894	1.	50.
VIII , med 3 Tavler. 1895—98	12.	25.
1. Meluert, F. Sideorganerne hos Scarabæ-Larverne. Les organes latéraux des larves des Scarabés. Med 3 Tavler. Résumé et explication des planches en français. 1895	3.	30.
2. Petersen, Emll. Damptryksformindskelsen af Methylalkohol. 1896	1.	•
3. Huchwaldt, F. En mathematisk Undersøgelse af, hvorvidt Vædsker og deres Dampe kunne have en fælles Tilstandsligning, baseret paa en kortfattet Fremstilling af Varmeteorien Hovedsætninger. Résumé en français. 1896	2.	25.
4. Warming, Eug. Halofyt-Studier. 1897	3.	•
5. Johansen, W. Studier over Planternes periodiske Livsyttringer. I. Om antagonistiske Virksomheder i Stofskiftet, særlig under Modning og Hvile. 1897	3.	75.
6. Nielsen, N. Undersøgelser over reciproke Potenssummen og deres Anvendelse paa Rækker og Integraler. 1898	1.	60.
IX , med 17 Tavler. 1898—1901	17.	•
1. Steenstrup, Japetus, og Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Klump- eller Maanedfeskene (<i>Molidae</i>). Med 4 Tavler og en Del Xylografer og Fotografurer. 1898	4.	75.
2. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 5 ^{te} Afhandling. Med 42 Figurgrupper. Résumé en français. 1899	1.	60.
3. Meyer, Kirstine. Om overensstemmende Tilstande hos Stofferne. En med Videnskabernes Selskabs Guldmedaille belønnet Prisaafhandling. Med en Tavle. 1899	2.	60.
4. Jørgensen, S. M. Om Zeise's Platosemiæthylen- og Cossa's Platosemiæmminsalte. Med 1 Tavle. 1900	•	75.
5. Christensen, A. Om Overbromider af Chinaalkaloïder. 1900	1.	•
6. Steenstrup, Japetus. Heterotenthis <i>Gray</i> , med Bemærkninger om Rossia- <i>Sepiola</i> -Familien i Almindelighed. Med en Tavle. 1900	•	90.
7. Gram, Bille. Om Proteinkornene hos oliegivende Frø. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	2.	50.
8. Meluert, Fr. Vandkalvelarverne (<i>Larvæ Dytiscidarum</i>). Med 6 Tavler. Résumé en français. 1901	5.	35.
X , med 4 Tavler. 1899—1902	10.	50.
1. Juel, C. Indledning i Læren om de grafiske Kurver. Résumé en français. 1899	2.	80.
2. Billmann, Einar. Bidrag til de organiske Kvægsolforbindelsernes Kemi. 1901	1.	80.
3. Samsøe Lund og Rostrup, E. Marktidseien (<i>Cirsium arvense</i>). En Monografi. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	6	•
4. Christensen, A. Om Bromderivater af Chinaalkaloïderne og om de gennem disse dannede brintfattigere Forbindelser. 1902	1.	40.
XI , med 10 Tavler og 1 Kort. 1901—03	15.	05.
1. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 6 ^{te} Afhandling. Med 47 Figurgrupper. Résumé en français. 1901	2.	15.
2. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtalfejringer. I. Lamellibranchiater. Med 1 Kort og 4 Tavler. 1902	4.	•
3. Wintber, Chr. Rotationsdispersionen hos de spontant aktive Stoffer. 1902	2.	•
4. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtalfejringer. II. Scaphopoder, Gastropoder og Cephalopoder. Med 5 Tavler. 1902	3.	40.
5. Wintber, Chr. Polarimetriske Undersøgelser II: Rotationsdispersionen i Opløsninger	1.	60.
6. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtalfejringer. III. Stratigrafiske Undersøgelser. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1903	3.	85.
XII , med 3 Tavler og 1 Kort. 1902—04	10.	50.
1. Forch, Carl, Knudsen, Martin, og Sørensen, S. P. L. Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen. Gesammelt von <i>Martin Knudsen</i> . 1902	4.	75.
2. Bergb, R. Gasteropoda opisthobranchiata. With three plates and a map. (The Danish expedition to Siam 1899—1900, I.) 1902	3.	45.
3. Petersen, C. G. Joh., Jensen, Søren, Johansen, A. C., og Levlinsen, J. Chr. L. De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1901. 1903	3.	25.
4. Christensen, A. Om Chinaalkaloïdernes Dibromadditionsprodukter og om Forbindelser af Alkaloïdernes Chlorhydrater med højere Metalchlorider. 1901	1.	35.

Fysiske og kemiske Skrifter

udgivne af Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab

(udenfor Skrifternes 6te Række, se Omslagets S. 2—3):

	Kr.	Ore
Barfoed, C. T. Nogle Undersøgelser over de isomeriske Tinsyrer. 67	"	60.
Christiansen, C. Magnetiske Undersøgelser. 76	1.	"
Coldug, A. Undersøgelser om de almindelige Naturkræfter og deres gjensidige Afhængighed, samt: Om Magnetens Indvirkning paa blødt Jern Med 4 Tavler. 50	2.	65.
— Undersøgelser over Vanddampene og deres bevægende Kraft i Dampmaskinen. 52	"	85.
— Om Lovene for Vandets Bevægelse i lukkede Ledninger. Med 3 Tavler. 57	1.	65.
— De frie Vandspejlsformer i Ledninger med konstant Vandføring. Med 3 Tavler. 63	1.	"
— Om Udstrømning af Varme fra Ledninger for varmt Vand. 64	1.	"
— Om Strømningsforholdene i almindelige Ledninger og i Havet. Med 3 Tavler. Résumé en franç. 70	5.	15.
— Om Lovene for Vandets Bevægelse i Jorden. Med 2 Tavler. Résumé en franç. 72	1	65.
— Fremstilling af Resultaterne af nogle Undersøgelser over de ved Vindens Kraft fremkaldte Strømninger i Havet. 76	"	85.
Jørgensen, S. M. Nogle Analogier mellem Platin og Tin. 65	"	35.
— Om den saakaldte Herapathit og lignende Acidperjodider. 75	3.	75.
Lorenz, L. Experimentale og theoretiske Undersøgelser over Legemernes Brydningsforhold. I. 69	1.	"
— do. II. 75	1.	10.
Norgaard. Bidrag til Oplysning om de kulsure Magnesiaforbindelser. Med 1 Tavle. 50	"	80.
Scharling, E. A. Undersøgelser over Urin. 43	"	50.
— Undersøgelser over den Quantitet Kulstof, som i Form af Kulsyre forlader det menneskelige Legeme i Døgnets Løb. 43	"	65.
— Fortsatte Forsøg for at bestemme Kulsyren i Menneskets Udaanding. Med 1 Tavle. 45	"	80.
— Tredie Række af samme. 49	"	30.
— Bidrag til Oplysning om de i Handelen forekommende Balsamers kemiske Forhold. 55	1.	"
— Om Døglal og Æthal. 55	"	50.
Thomsen, Jul. Bidrag til et thermochemisk System. 52	1.	30.
— Den elektromotoriske Kraft udtrykt i Varmeenheder. 58	"	75.
— Thermochemiske Undersøgelser over Affinitetsforholdene mellem Syrer og Baser i vandig Opløsning I. Med 1 Tavle. Résumé en franç. 69	"	85.
— do. V—VIII. 70	1.	35.
— do. IX. 70	1.	"
— do. X. 71	1.	35.
— do. XI. Med en Tavle. 73	1.	35.
— do. XII. 73	"	85.
Topsøe, H., & Christiansen, C. Krystallografisk-optiske Undersøgelser, med særligt Hensyn til isomorfe Stoffer. 73.	3.	"
Zelse, W. C. Om Acechlorplatin. 41	1.	"
— Om et Product af Ammonium-Sulphocyan-Hydrat ved Chlor. 43	"	40.
— Undersøgelser over Producterne ved Tobakkens tørre Destillation og over Tobaksrogens chemiske Beskaffenhed. 43	"	50
— Om Virkningen mellem xanthogensyret Kali og Jode. 45	"	50.
— Om Virkningen mellem Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat og Jode. 47	"	30.

OM ILTENS OPDAGELSE

AF

S. M. JORGENSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 3



KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Ore
I, med 42 Tavler, 1880—85		
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædske. 1880	29.	50.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Resume en français. 1880	8.	50
3. Steensrup, Jap. Sepidiarium og Idiopinus, to nye Slægter af Sepidernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Resume en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{te} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Resume en français 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Sleen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjernes skallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Cyclopa og Misdannelsens Forhold til Hjernes skallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjernes skallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Oplattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Resume en français 1885	1.	85.
II, med 20 Tavler, 1881—86		
1. Warning, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Resume et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warning, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Resume et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odn. Bidrag til Kundskab om Manganets Iler. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Theori. 1883	"	60.
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Resume en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af kviksølvøjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Traustedt, M. P. A. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Bohr, Chr. Om Iltens Afgivelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"
III, med 6 Tavler, 1885—86		
1. Zeuthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	16.	"
2. Levlusen, G. M. R. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885	10.	"
3. Rung, G. Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Meinert, Fr. De encephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Resume et explic. des planches en français 1886	6.	75.
IV, med 25 Tavler. 1886—88		
1. Boas, J. E. V. Spolia Atlantica. Bidrag til Pteropodernes Morfologi og Systematik samt til Kundskaben om deres geografiske Udbredelse. Med 8 Tavler. Resume en français. 1886	10.	50.
2. Lehmann, A. Om Anvendelsen af Middelgradationernes Metode paa Lyssansen. Med 1 Tavle. 1886	1.	50.
3. Hannover, A. Primordialbrusken og dens Forbening i Truncus og Extremiteter hos Mennesket for Fødselen. Extrait en français. 1887	1.	60.
4. Lütken, Chr. Tillæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyprinus</i> Latr. eller <i>Hvallusene</i> ». Med 1 Tavle. Resume en français. 1887	"	60.
5. — Fortsatte Bidrag til Kundskab om de arktiske Dybhavs-Tudsefiske, særligt Slægten <i>Himantolophus</i> . Med 1 Tavle. Resume en français 1887	"	75.
6. — Kritiske Studier over nogle Tandhvaler af Slægterne <i>Tursiops</i> , <i>Orca</i> og <i>Lagenorhynchus</i> . Med 2 Tavler. Resume en français 1887	4.	75.
7. Koefoed, E. Studier i Platosforbindelser. 1888	1.	30.
8. Warning, Eug. Familien Podostemaceae. 3 ^{de} Afhandling. Med 12 Tavler. Resume et explic. des planches en français. 1888	6.	45.
V, med 11 Tavler og 1 Kort. 1889—91		
1. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om de tre pelagiske Tandhval-Slægter <i>Steno</i> , <i>Delphinus</i> og <i>Prodelphinus</i> . Med 1 Tavle og 1 Kort. Resume en français. 1889	2.	75.
2. Valentiner, H. De endelige Transformations-Grupperes Theori. Resume en français. 1889	5.	50.
3. Hansen, H. J. Cirrolanida et familia nonnulla propinqua Musei Hauniensis. Et Bidrag til Kundskaben om nogle Familier af isopode Krebsdyr. Med 10 Kobbertavler. Resume en français. 1890	9.	50.
4. Lorenz, L. Analytiske Undersøgelser over Primitivmængderne. 1891	"	75.

	Kr.	Øre
VI , med 1 Tavle. 1890—92	13.	75.
1. Lorenz, L. Lysbevægelsen i og uden for en af plane Lysbølger belyst Kugle. 1890	2.	•
2. Sorensen, Willam. Om Forbeninger i Svømmeblæren, Pleura og Aortas Væg og Sammensmeltningen deraf med Hvirvelsøjlen særlig hos Siluroiderne, samt de saakaldte Weberske Knoglers Morfologi. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1890	3.	80.
3. Warning, Eug. Lagoa Santa. Et Bidrag til den biologiske Plantegeografi. Med en Fortegnelse over Lagoa Santas Hvirveldyr. Med 43 Illustrationer i Texten og 1 Tavle. Résumé en français. 1892	10.	85.
VII , med 4 Tavler. 1890—94	13.	75.
1. Gram, J. P. Studier over nogle numeriske Funktioner. Résumé en français. 1890	1.	10.
2. Prytz, K. Metoder til korte Tiders, særlig Rotationstiders, Udmaalng. En experimental Undersøgelse. Med 16 Figurer i Texten. 1890	1.	50.
3. Petersen, Emil. Om nogle Grundstoffers allotrope Tilstandsformer. 1891	1.	60.
4. Warning, Eug. Familien Podostemaceæ. 4 ^{de} Afhandling. Med e. 185 mest af Forfatteren tegnede Figurer i 34 Grupper. Résumé et explication des figures en français. 1891	1.	50.
5. Christensen, Odin T. Rhodanchromammoniakforbindelser. (Bidrag til Chromammoniakforbindelsernes Kemi. III.) 1891	1.	25.
6. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Scopelini Musei Zoologici Universitatis Hammensis. Bidrag til Kundskab om det aabne Havs Laxesild eller Scopeliner. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1892	3.	50.
7. Petersen, Emil. Om den elektrolytiske Dissociationsvarme af nogle Syrer. 1892	1.	25.
8. Petersen, O. G. Bidrag til Scitamineernes Anatomi. Résumé en français. 1893	2.	75.
9. Lütken, Chr. Andet Tillæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hvaltusene». Med 1 Tavle. Résumé en français. 1893	•	85.
10. Petersen, Emil. Reaktionshastigheden ved Methylætherdaanelsen. 1894	1.	50.
VIII , med 3 Tavler. 1895—98	12.	25.
1. Melnerl, F. Sideorganerne hos Scarabæ-Larverne. Les organes latéraux des larves des Scarabes. Med 3 Tavler. Résumé et explication des planches en français. 1895	3.	30.
2. Petersen, Emil. Damptryksformindskelsen af Methylalkohol. 1896	1.	•
3. Buchwaldt, F. En mathematisk Undersøgelse af, hvorvidt Vædsker og deres Dampe kunne have en fælles Tilstandsligning, baseret paa en kortfattet Fremstilling af Yacmtheoriens Hovedsætninger. Résumé en français. 1896	2.	25.
4. Warning, Eug. Halofyt-Studier. 1897	3.	•
5. Johannsen, W. Studier over Planternes periodiske Livsyttringer. I. Om antagonistiske Virksomheder i Stofskiftet, særlig under Modning og Hvile. 1897	3.	75.
6. Nelsen, N. Undersøgelser over reciproke Potenssummer og deres Anvendelse paa Rækker og Integraler. 1898	1.	60.
IX , med 17 Tavler. 1898—1901	17.	•
1. Steenstrup, Japetus, og Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Klump- eller Maanefiskene (<i>Molidae</i>). Med 4 Tavler og en Del Xylografer og Fotogravurer. 1898	4.	75.
2. Warning, Eug. Familien Podostemaceæ. 5 ^{te} Afhandling. Med 42 Figurgrupper. Résumé en français. 1899	1.	60.
3. Meyer, Kirstine. Om overensstemmende Tilstande hos Stofferne. En med Videnskabernes Selskabs Guldmedaille belønnet Prisaafhandling. Med en Tavle. 1899	2.	60.
4. Jørgensen, S. M. Om Zeise's Platosemiæthylen- og Cossa's Platosemiamminsalte. Med 1 Tavle. 1900	•	75.
5. Christensen, A. Om Overbromider af Chinaalkaloïder. 1900	1.	•
6. Steenstrup, Japetus. <i>Heteroenthis Gray</i> , med Bemærkninger om <i>Rossia-Sepiola</i> -Familien i Almindelighed. Med en Tavle. 1900	•	90.
7. Gram, Bille. Om Proteinkornene hos oliegivende Frø. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	2.	50.
8. Melnerl, Fr. Vandkalvelarverne (<i>Larva Dytiscidarum</i>). Med 6 Tavler. Résumé en français. 1901	5.	35.
X , med 4 Tavler. 1899—1902	10.	50.
1. Juel, C. Indledning i Læren om de grafiske Kurver. Résumé en français. 1899	2.	80.
2. Billmann, Einar. Bidrag til de organiske Kvægsolforbindelseres Kemi. 1901	1.	80.
3. Sausoe Lund og Rosstrup, E. Marktdiselen (<i>Cirsium arvense</i>). En Monografi. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	6.	•
4. Christensen, A. Om Bromderivater af Chinaalkaloïderne og om de gennem disse dannede brintfattigere Forbindelser. 1902	1.	40.
XI , med 10 Tavler og 1 Kort. 1901—03	15.	05.
1. Warning, Eug. Familien Podostemaceæ. 6 ^{te} Afhandling. Med 47 Figurgrupper. Résumé en français. 1901.	2.	15.
2. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtfaejringer. I. Lamelliibranchiater. Med 1 Kort og 4 Tavler. 1902.	4.	•
3. Winther, Chr. Rotationsdispersionen hos de spontant aktive Stoffer. 1902	2.	•
4. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtfaejringer. II. Scaphopoder, Gastropoder og Cephalopoder. Med 5 Tavler. 1902	3.	40.
5. Winther, Chr. Polarimetriske Undersøgelser II: Rotationsdispersionen i Oplosninger	1.	60.
6. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtfaejringer. III. Stratigrafiske Undersøgelser. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1903	3.	85.
XII , med 3 Tavler og 1 Kort. 1902—04	10.	50.
1. Forch, Carl, Knudsen, Martin, and Sorensen, S. P. L. Berichte über die Konstantenbestimmung zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen. Gesammelt von <i>Martin Knudsen</i> . 1902	4.	75.
2. Bergh, R. Gasteropoda opisthobranchiata. With three plates and a map. (The Danish expedition to Siam 1899—1900, I.) 1902	3.	45.
3. Petersen, C. G. Joh., Jensen, Soren, Johannsen, A. C., og Levinson, J. Chr. L. De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1901. 1903	3.	25.
4. Christensen, A. Om Chinaalkaloïdernes Dibromadditionsprodukter og om Forbindelser af Alkaloïdernes Chlorhydrater med højere Metalechlorider. 1904	1.	35.

Fysiske og kemiske Skrifter

udgivne af Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab

(udenfor Skrifternes 6te Række, se Omslagets S. 2—3):

	Kr. Øre
Barloed, C. T. Nogle Undersøgelser over de isomeriske Tinsyrer. 67	" 60.
Christlansen, C. Magnetiske Undersøgelser. 76	1. "
Colding, A. Undersøgelser om de almindelige Naturkræfter og deres gjensidige Afhængighed, samt: Om Magnetens Indvirkning paa blødt Jern. Med 4 Tavler. 50	2. 65.
— Undersøgelser over Vaudampene og deres bevægende Kraft i Dampmaskinen. 52	" 85.
— Om Lovene for Vandets Bevægelse i lukkede Ledninger. Med 3 Tavler. 57	1. 65.
— De frie Vandspejlsformer i Ledninger med konstant Vandføring. Med 3 Tavler. 63	1. "
— Om Udstrømning af Varme fra Ledninger for varmt Vand. 64	1. "
— Om Strømningsforholdene i almindelige Ledninger og i Havet. Med 3 Tavler. Résumé en franç. 70	5. 15.
— Om Lovene for Vandets Bevægelse i Jorden. Med 2 Tavler. Résumé en franç. 72	1. 65.
— Fremstilling af Resultaterne af nogle Undersøgelser over de ved Vindens Kraft fremkaldte Strømninger i Havet. 76	" 85.
Jørgensen, S. M. Nogle Analogier mellem Platin og Tin. 65	" 35.
— Om den saakaldte Herapathit og lignende Acidperjodider. 75	3. 75.
Lorenz, L. Experimentale og theoretiske Undersøgelser over Legemernes Brydningsforhold. I. 69	1. "
— do. II. 75	1. 10.
Norgaard. Bidrag til Oplysning om de kulsure Magnesiaforbindelser. Med 1 Tavle. 50	" 80.
Scharling, E. A. Undersøgelser over Urin. 43	" 50.
— Undersøgelser over den Quantitet Kulstof, som i Form af Kulsyre forlader det menneskelige Legeme i Døgnets Løb. 43	" 65.
— Fortsatte Forsøg for at bestemme Kulsyren i Menneskets Udaanding. Med 1 Tavle. 45	" 80.
— Tredie Række af samme. 49	" 30.
— Bidrag til Oplysning om de i Handelen forekommende Balsamers kemiske Forhold. 55	1. "
— Om Dogtal og Æthal. 55	" 50.
Thomsen, Jul. Bidrag til et thermochemisk System. 52	1. 30.
— Den elektromotoriske Kraft udtrykt i Varmeenheder. 58	" 75.
— Thermochemiske Undersøgelser over Affinitetsforholdene mellem Syrer og Baser i vandig Opløsning. I. Med 1 Tavle. Résumé en franç. 69	" 85.
— do. V—VIII. 70	1. 35.
— do. IX. 70	1. "
— do. X. 71	1. 35.
— do. XI. Med en Tavle. 73	1. 35.
— do. XII. 73	" 85.
Topsee, H., & Christlansen, C. Krystallografisk-optiske Undersøgelser, med særligt Hensyn til isomorfe Stoffer. 73.	3. "
Zelse, W. C. Om Aeechlorplatin. 41	1. "
— Om et Product af Ammonium-Sulphocyan-Hydrat ved Chlor. 43	" 40.
— Undersøgelser over Producterne ved Tobakkens tørre Destillation og over Tobaksrogens kemiske Beskaffenhed. 43	" 50.
— Om Virkningen mellem xanthogensyret Kali og Jode. 45	" 50.
— Om Virkningen mellem Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat og Jode. 47	" 30.

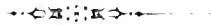
N. S. ACADEMY
OF SCIENCES

Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et des Lettres de Danemark, Copenhague,
7^{me} série, Section des Sciences L. IV, n° 4

REVISION
OF
THE AMERICAN SPECIES OF DRYOPTERIS
OF THE GROUP OF *D. OPPOSITA*

BY
CARL CHRISTENSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 4



KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

Pris: 2 Kr. 55 Ø.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
I , med 42 Tavler, 1880—85		
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Damp og tilsvarende Vædsker. 1880	29.	50.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50
3. Steenstrup, Jap. Sepidiarium og Idiosepins, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{de} 14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneskaals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskaallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneskaals Bygning ved Cyclopa og Misdannelsens Forhold til Hjerneskaallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneskaals Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskaallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1885	1.	85.
II , med 20 Tavler, 1881—86		
1. Warmug, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warmug, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odn. Bidrag til Kundskab om Manganets Hter. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Teori. 1883	"	60.
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primita under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kviksølvøjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Trausted, M. P. A. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Høhr, Chr. Om Htens Afgivelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Htmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"
III , med 6 Tavler, 1885—86		
1. Zenthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	10.	"
2. Levlusen, G. M. H. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annullata. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
3. Rung, G. Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Mehnert, Fr. De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Resume et explic. des planches en français. 1886	6.	75.
IV , med 25 Tavler. 1886—88		
1. Boas, J. E. V. Spolia Atlantica. Bidrag til Pteropodernes Morfologi og Systematik samt til Kundskaben om deres geografiske Udbredelse. Med 8 Tavler. Resume en français. 1886	10.	50
2. Lehmann, A. Om Anvendelsen af Mittelgradationernes Metode paa Lyssansen. Med 1 Tavle. 1886	1	50.
3. Hannover, A. Primordialbrusken og dens Forbening i Truncus og Extremiteter hos Mennesket for Fødselen. Extrait en français. 1887	1.	60.
4. Lütken, Chr. Tillæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hvalløbene». Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	60.
5. — Fortsatte Bidrag til Kundskab om de arktiske Dybhavs-Tindseliske, særligt Slægten <i>Himantolophus</i> . Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	75.
6. — Kritiske Studier over nogle Tandhvaler af Slægterne <i>Tarsiops</i> , <i>Orea</i> og <i>Lagenorhynchus</i> . Med 2 Tavler. Résumé en français. 1887	4.	75.
7. Koeløed, E. Studier i Platosforbindelser. 1888	1.	30.
8. Warmug, Eug. Familien Podostemaceae. 3 ^{de} Afhandling. Med 12 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1888	6.	45.
V , med 11 Tavler og 1 Kort. 1889—91		
1. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om de tre pelagiske Tandhval-Slægter <i>Steno</i> , <i>Delphinus</i> og <i>Prodelphinus</i> . Med 1 Tavle og 1 Kort. Résumé en français. 1889	2.	75
2. Valentiner, H. De endelige Transformations-Grupperes Teori. Resume en français. 1889	5.	50.
3. Hansen, H. J. Cirofanida et familiae nonnullae propinque Musei Hauniensis. Et Bidrag til Kundskaben om nogle Familier af isopode Krebsdyr. Med 10 Kobbertavler. Résumé en français. 1890	9.	50.
4. Lorenz, L. Analytiske Undersøgelser over Primitalmængderne. 1891	"	75.

	Kr.	Øre
VI , med 4 Tavler. 1890—92	13.	75.
1. Lorenz, L. Lysbevægelsen i og uden for en af plane Lysbølger belyst Kugle. 1890	2.	•
2. Sørensen, William. Om Forbejlinger i Svømmeblæren, Pleura og Aortas Væg og Sammensmeltningen deraf med Hvirvelsøjlen særlig hos Siluroiderne, samt de saakaldte Weberske Knoglers Morfologi. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1890	3.	80.
3. Warnung, Eug. Lagoa Santa. Et Bidrag til den biologiske Plantegeografi. Med en Fortegnelse over Lagoa Santas Hvirveldyr. Med 43 Illustrationer i Texten og 1 Tavle. Résumé en français. 1892	10.	85.
VII , med 4 Tavler. 1890—94	13.	75.
1. Gram, J. P. Studier over nogle numeriske Funktioner. Résumé en français. 1890	1.	10.
2. Prytz, K. Metoder til korte Tidens, særlig Rotationstidens, Udmaalning. En experimental Undersøgelse. Med 16 Figurer i Texten. 1890	1.	50.
3. Petersen, Emil. Om nogle Grundstoffers allotrope Tilstandsformer. 1891	1.	60.
4. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 4 ^{de} Afhandling. Med c. 185 mest af Forfatteren tegnede Figurer i 34 Grupper. Résumé et explication des figures en français. 1891	1.	50.
5. Christensen, Odin T. Rhodanchromammoniakforbindelser. (Bidrag til Chromammoniakforbindelsernes Kemi. III.) 1891	1.	25.
6. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Scopelini Musei Zoologici Universitatis Hammensis. Bidrag til Kundskab om det aabne Havs Laxesild eller Scopeliner. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1892	3.	50.
7. Petersen, Emil. Om den elektrolytiske Dissociationsvarme af nogle Syrer. 1892	1.	25.
8. Petersen, O. G. Bidrag til Scitaminiernes Anatomi. Résumé en français. 1893	2.	75.
9. Lütken, Chr. Andet Tilæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hval-lusene». Med 1 Tavle. Résumé en français. 1893	•	85.
10. Petersen, Emil. Reaktionshastigheden ved Methylætherdannelsen. 1894	1.	50.
VIII , med 3 Tavler. 1895—98	12.	25.
1. Melnert, F. Sideorganerne hos Scarabæ-Larverne. Les organes latéraux des larves des Scarabes. Med 3 Tavler. Résumé et explication des planches en français. 1895	3.	30.
2. Petersen, Emil. Damptryksformindskelsen af Methylalkohol. 1896	1.	•
3. Buchwaldt, F. En matematisk Undersøgelse af, hvorvidt Vædsker og deres Dampe kunne have en fælles Tilstandsligning, baseret paa en kortfattet Fremstilling af Varmetheoriens Hovedsætninger. Résumé en français. 1896	2.	25.
4. Warnung, Eug. Halofyt-Studier. 1897	3.	•
5. Johannsen, W. Studier over Planternes periodiske Livsyttringer. I. Om antagonistiske Virksomheder i Stofskiftet, særlig under Modning og Hvile. 1897	3.	75.
6. Nielsen, A. Undersøgelser over reciproke Potenssummer og deres Anvendelse paa Rækker og Integraler. 1898	1.	60.
IX , med 17 Tavler. 1898—1901	17.	•
1. Steenstrup, Japetus, og Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Klump- eller Maanefiskene (<i>Molidae</i>). Med 4 Tavler og en Del Xylografer og Fotografavner. 1898	4.	75.
2. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 5 ^{te} Afhandling. Med 42 Figurgrupper. Résumé en français. 1899	1.	60.
3. Meyer, Kirstine. Om overensstemmende Tilstande hos Stofferne. En med Videnskabernes Selskabs Guldmedaille belønnet Prisaafhandling. Med en Tavle. 1899	2.	60.
4. Jørgensen, S. M. Om Zeise's Platosemiamethylen- og Cossa's Platosemiamminsalte. Med 1 Tavle. 1900	•	75.
5. Christensen, A. Om Overbromider af Chinaalkaloider. 1900	1.	•
6. Steenstrup, Japetus. Heteroteuthis <i>Gray</i> , med Bemærkninger om Rossia- <i>Sepiola</i> -Familien i Almindelighed. Med en Tavle. 1900	•	90.
7. Gram, Bille. Om Proteinkornene hos oliegivende Fro. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	2.	50.
8. Melnert, Fr. Vandkalvelarverne (<i>Larva Dytiscidarum</i>). Med 6 Tavler. Résumé en français. 1901	5.	35.
X , med 4 Tavler. 1899—1902	10.	50.
1. Juel, C. Indledning i Læren om de grafiske Kurver. Résumé en français. 1899	2.	80.
2. Billmann, Elmar. Bidrag til de organiske Kvæselstofferforbindelsers Kemi. 1901	1.	80.
3. Samsøe Lund og Rostrup, E. Marktdselen (<i>Cirsium arvense</i>). En Monografi. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	6.	•
4. Christensen, A. Om Bromiderivater af Chinaalkaloiderne og om de gennem disse dannede brintfattigere Forbindelser. 1902	1.	40.
XI , med 10 Tavler og 1 Kort. 1901—03	15.	05.
1. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 6 ^{te} Afhandling. Med 47 Figurgrupper. Résumé en français. 1901	2.	15.
2. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridttaljejringer. I. Lamellibranchiater. Med 1 Kort og 4 Tavler. 1902	4.	•
3. Whither, Chr. Rotationsdispersionen hos de spontant aktive Stoffer. 1902	2.	•
4. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridttaljejringer. II. Scaphopoder, Gastropoder og Cephalopoder. Med 5 Tavler. 1902	3.	40.
5. Whither, Chr. Polarimetriske Undersøgelser II: Rotationsdispersionen i Opløsninger	1.	60.
6. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridttaljejringer. III. Stratigrafiske Undersøgelser. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1903	3.	85.
XII , med 3 Tavler og 1 Kort. 1902—04	10.	50.
1. Forch, Carl, Knudsen, Martin, and Sørensen, S. P. L. Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen. Gesammelt von <i>Martin Knudsen</i> . 1902	4.	75.
2. Bergh, R. Gasteropoda opisthobranchiata. With three plates and a map. (The Danish expedition to Siam 1899—1900, I.) 1902	3.	45.
3. Petersen, C. G. Joh., Jensen, Søren, Johannsen, A. C., og Levinsen, J. Chr. L. De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1901. 1903	3.	25.
4. Christensen, A. Om Chinaalkaloidernes Dibromadditionsprodukter og om Forbindelser af Alkaloidernes Chlorhydrater med højere Metalchlorider. 1904	1.	35.

Botaniske Skrifter

udgivne af det Kgl. danske Videnskabernes Selskab

(udenfor Skrifternes 6te Række. se Omslagets S. 2—3):

	Kr.	Ore
Drejer, S. Symbolæ caricologicæ, med 17 Tavler. 44. fol.	6.	"
Gottsche, C. M. De mexikanske Levermosser, efter Prof. Liebmanns Samling, m. 20 Tavler. 67	9.	25.
Liebmann, F. Mexicos Bregner. 49	4.	"
— Mexicos Halvgræs og Philetæria, m. 1 Tavle. 50	2.	30.
— Mexicos og Central-Americas neldeagtige Planter. 51	1.	15.
Schouw, J. Fr. De italienske Naaletræers geographiske og historiske Forhold, m. 1 Kort. 44	1.	25.
— Ege- og Birkefamiliens geographiske og historiske Forhold i Italien, m. 1 Kort. 47	1.	"
— Om en Samling Blomstertegninger i den kgl. Kobberstiksamling. 49	"	65.
Warnung, Eug. Forgreningsforhold hos Phanerogamerne, betragtede med særlig Hensyn til Kløvning af Væxtpunktet, m. 11 Tavler og mange Træsnit. Résumé en français. 72	6.	45.
Ørsted, A. S. Centralamericas Gesneraceer, m. 12 Tavler. 58	4.	"
— Om en særegen Udvikling hos visse Svultesvampe, navnlig om den genetiske Forbindelse mellem Sevenbommens Bayrerust og Peretreaets Gitterrust, m. 3 Tavler. 68	1.	25.
— Bidrag til Kundskab om Egefamilien i Fortid og Nutid, m. 8 Tavler og 1 Kort. Résumé en français. 71.	6.	"

117
1207

AN ECOLOGICAL AND SYSTEMATIC ACCOUNT OF THE CAULERPAS

OF THE DANISH WEST INDIES

BY

F. BORGESSEN

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV, 5



KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1907

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Ore
I , med 42 Tavler, 1880—85	29.	50.
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Damp og tilsvarende Vædsker. 1880	"	65.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50.
3. Steenstrup, Jap. Sepidiarium og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{te} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Cyclopa og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Oplattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1885	1.	85.
II , med 20 Tavler, 1881—86	20.	"
1. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odln. Bidrag til Kundskab om Manganets Hter. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Theori. 1883	"	60.
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitæl under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kviksolvsøjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Traustedt, M. P. A. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperre. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Bohr, Chr. Om Htens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Htmængde udforte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"
III , med 6 Tavler, 1885—86	16.	"
1. Zeuthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	10.	"
2. Levinson, G. M. R. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Amnulatæ. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
3. Rung, G. Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Melnert, Fr. De eucephale Myggelavver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886	6.	75.
IV , med 25 Tavler. 1886—88	21.	50.
1. Boas, J. E. V. Spolia Atlantica. Bidrag til Pteropodernes Morfologi og Systematik samt til Kundskaben om deres geografiske Udbredelse. Med 8 Tavler. Résumé en français. 1886	10.	50.
2. Lehmann, A. Om Anvendelsen af Middelgradationernes Metode paa Lyssansen. Med 1 Tavle. 1886	1.	50.
3. Hannover, A. Primordialbrusken og dens Forbening i Truncus og Extremiteter hos Mennesket før Fødselen. Extrait en français. 1887	1.	60.
4. Lütken, Chr. Tillæg til Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hvallusene. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	60.
5. — Fortsatte Bidrag til Kundskab om de arktiske Dybhavs-Tudseliske, særligt Slægten <i>Himantolophus</i> . Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	75.
6. — Kritiske Studier over nogle Tandhvaler af Slægterne <i>Tursiops</i> , <i>Orca</i> og <i>Lagenorhynchus</i> . Med 2 Tavler. Résumé en français. 1887	4.	75.
7. Køeford, E. Studier i Platosforbindelser. 1888	1.	30.
8. Warnung, Eug. Familien Podostemaceae. 3 ^{de} Afhandling. Med 12 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1888	6.	45.
V , med 11 Tavler og 1 Kort. 1889—91	15.	50.
1. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om de tre pelagiske Tandhval-Slægter <i>Steno</i> , <i>Delphinus</i> og <i>Prodelphinus</i> . Med 1 Tavle og 1 Kort. Résumé en français. 1889	2.	75.
2. Valentiner, H. De endelige Transformations-Grupperes Theori. Résumé en français. 1889	5.	50.
3. Hansen, H. J. Cirrolanida: et familia nonnullæ propinque Musci Ilauniensis. Et Bidrag til Kundskaben om nogle Familier af isopode Krebsdyr. Med 10 Kobbertavler. Résumé en français. 1890	9.	50.
4. Lorenz, L. Analytiske Undersøgelser over Primitælmængderne. 1891	"	75.

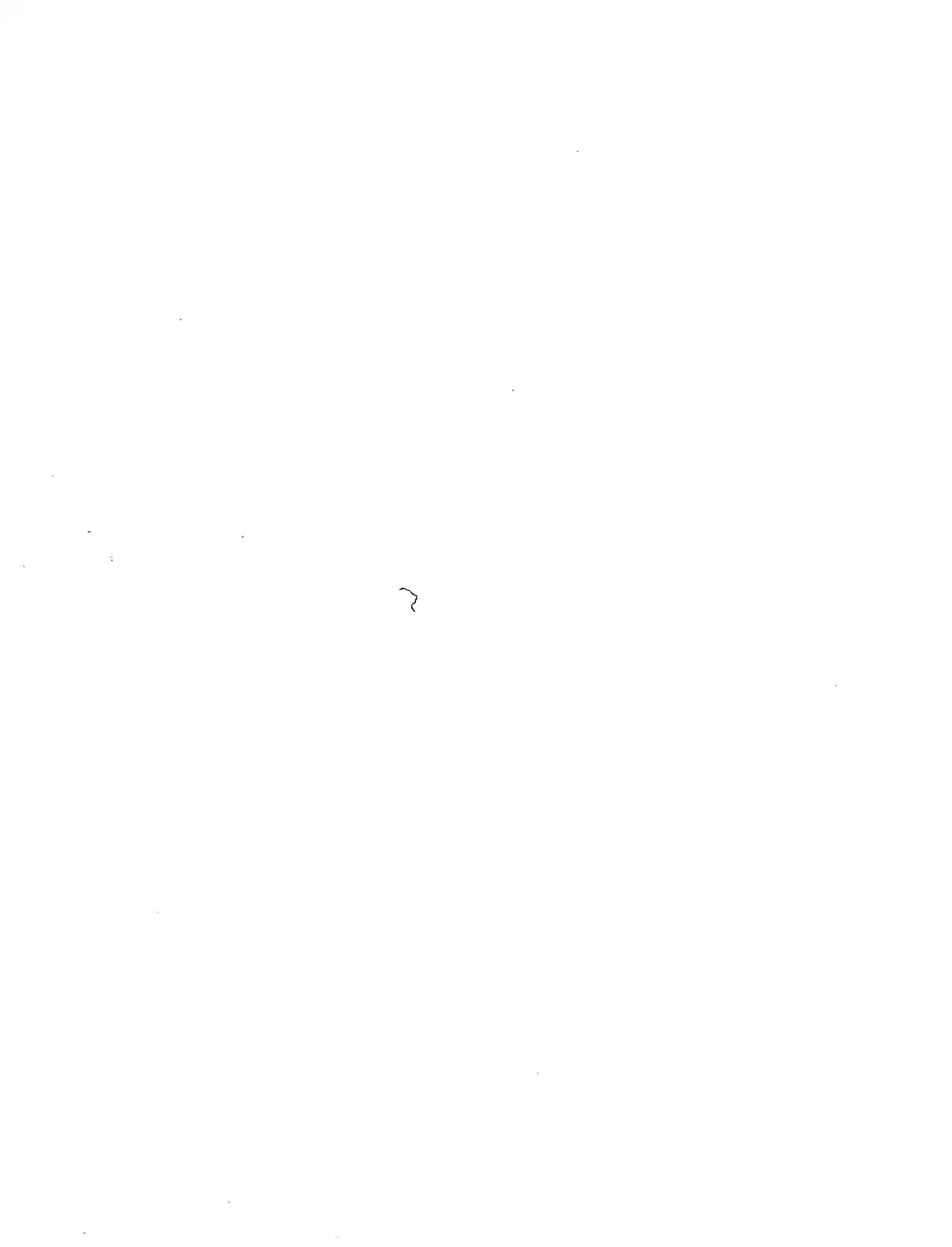
	Kr.	Orc
VI. med 4 Tavler. 1890—92	13	75
1. Lorenz, L. Lysbevægelsen i og uden for en af plane Lysbølger belyst Kugle. 1890	2	"
2. Sørensen, William. Om Forbeninger i Svømmeblæren, Pleura og Aortas Væg og Sammensmeltningen deraf med Hvirvelsojlen særlig hos Siluroiderne, samt de saakaldte Weberske Knoglers Morfologi. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1890	3	80.
3. Warmng, Eug. Lagoa Santa. Et Bidrag til den biologiske Plantegeografi. Med en Fortegnelse over Lagoa Santas Hvirveldyr. Med 43 Illustrationer i Texten og 1 Tavle. Résumé en français. 1892	10	85.
VII. med 4 Tavler. 1890—94	13	75.
1. Gram, J. P. Studier over nogle numeriske Funktioner. Résumé en français. 1890	1	10.
2. Prytz, K. Metoder til korte Tiders, særlig Rotationstiders, Udmaaling. En experimental Undersøgelse. Med 16 Figurer i Texten. 1890	1	50.
3. Petersen, Emil. Om nogle Grundstoffers allotrope Tilstandsformer. 1891	1	60.
4. Warmng, Eug. Familien Podostemaceae. 4 ^{de} Afhandling. Med c. 185 mest af Forfatteren tegnede Figurer i 34 Grupper. Résumé et explication des figures en français. 1891	1	50.
5. Christensen, Odin T. Rhodanchromammoniakforbindelser. (Bidrag til Chromammoniakforbindelsernes Kemi. III.) 1891	1	25.
6. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Scopelini Musei Zoologici Universitatis Hauniensis. Bidrag til Kundskab om det aabne Havs Laxesild eller Scopeliner. Med 3 Tavler. Résumé en français. 1892	3	50.
7. Petersen, Emil. Om den elektrolytiske Dissociationsvarme af nogle Syrer. 1892	1	25.
8. Petersen, O. G. Bidrag til Scitamineernes Anatomi. Résumé en français. 1893	2	75.
9. Lütken, Chr. Andet Tillæg til »Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hval-lusene». Med 1 Tavle. Resumé en français. 1893	"	85.
10. Petersen, Emil. Reaktionshastigheden ved Methylætherdannelsen. 1894	1	50.
VIII. med 3 Tavler. 1895—98	12	25.
1. Melnert, F. Sideorganerne hos Scarabæ-Larverne. Les organes latéraux des larves des Scarabes. Med 3 Tavler. Résumé et explication des planches en français. 1895	3	30.
2. Petersen, Emil. Damptryksformindskelsen af Methylalkohol. 1896	1	"
3. Ruchwaldt, F. En matematisk Undersøgelse af, hvorvidt Vædsker og deres Dampe kunne have en fælles Tilstandsligning, baseret paa en kortfattet Fremstilling af Vaametheoriens Hovedsætninger. Résumé en français. 1896	2	25.
4. Warmng, Eug. Halofyt-Studier. 1897	3	"
5. Johannsen, W. Studier over Planternes periodiske Livsyttringer. I. Om antagonistiske Virksomheder i Stofskiftet, særlig under Modning og Hvile. 1897	3	75.
6. Nielsen, N. Undersøgelser over reciproke Potenssummer og deres Anvendelse paa Rækker og Integraler. 1898	1	60.
IX. med 17 Tavler. 1898—1901	17	"
1. Steenstrup, Japetus, og Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Klump- eller Maanefiskene (<i>Molidae</i>). Med 4 Tavler og en Del Xylografer og Fotogravurer. 1898	4	75.
2. Warmng, Eug. Familien Podostemaceae. 5 ^{te} Afhandling. Med 42 Figurgrupper. Résumé en français. 1899	1	60.
3. Meyer, Kirstine. Om overensstemmende Tilstande hos Stofferne. En med Videnskabernes Selskabs Guldmedaille belønnet Prisaafhandling. Med en Tavle. 1899	2	60.
4. Jørgensen, S. M. Om Zeise's Platosemiæthylen- og Cossa's Platosemiamminsalte. Med 1 Tavle. 1900	"	75.
5. Christensen, A. Om Overbromider af Chinaalkaloider. 1900	1	"
6. Steenstrup, Japetus. Heterotenthis <i>Gray</i> , med Bemærkninger om Rossia-Sepiola-Familien i Almindelighed. Med en Tavle. 1900	"	90.
7. Gram, Bille. Om Proteinkornene hos oliegivende Frø. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	2	50.
8. Melnert, Fr. Vandkalvelarverne (<i>Larvæ Dytiscidarum</i>). Med 6 Tavler. Résumé en français. 1901	5	35.
X. med 4 Tavler. 1899—1902	10	50.
1. Juel, C. Indledning i Læren om de grafiske Kurver. Résumé en français. 1899	2	80.
2. Bilmann, Einar. Bidrag til de organiske Kvægsolforbindelsers Kemi. 1901	1	80.
3. Samsøe Lund og Rostrop, E. Marktidseien (<i>Cirsium arvense</i>). En Monografi. Med 4 Tavler. Résumé en français. 1901	6	"
4. Christensen, A. Om Bromderivater af Chinaalkaloiderne og om de gennem disse dannede brintfattigere Forbindelser. 1902	1	40.
XI. med 10 Tavler og 1 Kort. 1901—03	15	05.
1. Warmng, Eug. Familien Podostemaceae. 6 ^{te} Afhandling. Med 47 Figurgrupper. Résumé en français. 1901	2	15.
2. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtfaejninger. I. Lamellibranchiater. Med 1 Kort og 4 Tavler. 1902	4	"
3. Winther, Chr. Rotationsdispersionen hos de spontant aktive Stoffer. 1902	2	"
4. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtfaejninger. II. Scaphopoder, Gastropoder og Cephalopoder. Med 5 Tavler. 1902	3	40.
5. Winther, Chr. Polarimetriske Undersøgelser II: Rotationsdispersionen i Opløsninger	1	60
6. Ravn, J. P. J. Molluskerne i Danmarks Kridtfaejninger. III. Stratigrafiske Undersøgelser. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1903	3	85
XII. med 3 Tavler og 1 Kort. 1902—04	10	50.
1. Forch, Carl, Knudsen, Martin, und Sørensen, S. P. L. Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen. Gesammelt von <i>Martin Knudsen</i> . 1902	4	75.
2. Bergh, R. Gasteropoda opisthobranchiata. With three plates and a map. (The Danish expedition to Siam 1899—1900, I.) 1902	3	45.
3. Petersen, C. G. Joh., Jensen, Søren, Johannsen, A. G., og Levinson, J. Chr. L. De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1904. 1903	3	25.
4. Christensen, A. Om Chinaalkaloidernes Dibromadditionsprodukter og om Forbindelser af Alkaloidernes Chlorhydrater med højere Metalchlorider. 1904	1	35.

Botaniske Skrifter

udgivne af det Kgl. danske Videnskabernes Selskab

(udenfor Skrifternes 6te Række, se Omslagets S. 2—3):

	Kr.	Ors
Christensen, Carl. Revision of the American species of Dryopteris of the group of <i>D. opposita</i> . 1907.	2.	85
Drejer, S. Symbolæ caricologicæ, med 17 Tavler 44. fol.	6.	"
Gottsche, C. M. De mexikanske Levermøsser, efter Prof. Liebmanns Samling, m. 20 Tavler. 67	9.	25
Liebmann, F. Mexicos Bregner. 49	4.	"
— Mexicos Halvgræs og Philetæria, m. 1 Tavle. 50	2.	30.
— Mexicos og Central-Americas neldeagtige Planter. 51	1.	15
Petersen, O. G. Undersøgelser over Træernes Aarringe. 1904	1.	60
Schouw, J. Fr. De italienske Naaetræers geographiske og historiske Forhold, m. 1 Kort. 44	1.	25.
— Ege- og Birkefamiliens geographiske og historiske Forhold i Italien, m. 1 Kort. 47 ^a	1.	"
— Om en Samling Blomstertegninger i den kgl. Kobberstiksamling. 49	"	65.
Warnung, Eug. Forgreningsforhold hos Phanerogamerne, betragtede med særlig Hensyn til Klovning af Væxtpunktet, m. 11 Tavler og mange Træsnit. Résumé en français. 72	6.	45.
— Bidrag til Vadernes, Sandenes og Marskens Naturhistorie 1904.	1.	75.
Ørsted, A. S. Centralamericas Gesneraceer, m. 12 Tavler. 58	4.	"
— Om en særegen Udvikling hos visse Snyltesvampe, navnlig om den genetiske Forbindelse mellem Sevenbommens Bævrerust og Pæretræets Gitterrust, m. 3 Tavler. 68	1.	25
— Bidrag til Kundskab om Egefamilien i Fortid og Nutid, m. 8 Tavler og 1 Kort. Résumé en français. 71.	6.	"



5 WHSE 00015

