

EESTI VABARIIGI TARTU ÜLIKOO LI
TOIMETUSED

ACTA ET COMMENTATIONES
UNIVERSITATIS TARTUENSIS
(DORPATENSIS)

A

MATHEMATICA, PHYSICA, MEDICA

XX

TARTU 1931

EESTI VABARIIGI TARTU ÜLIKOOI
TOIMETUSED

ACTA ET COMMENTATIONES
UNIVERSITATIS TARTUENSIS
(DORPATENSIS)

A

MATHEMATICA, PHYSICA, MEDICA

XX

TARTU 1931

K. Mattieseni trükikoda O/Ü, Tartus.

Sisukord. — Contenta.

1. **Jaak Kuusk.** Glühaufschliessung der Phosphorite mit Kieselsäure zwecks Gewinnung eines citrallöslichen Düngmittels.
2. **U. Karell.** Zur Behandlung und Prognose der Luxationsbrüche des Hüftgelenks.
3. **A. Laur.** Beiträge zur Kenntnis der Reaktion des Zinks mit Kaliumferrocyanid. I.
4. **Jaak Kuusk.** Beitrag zur Kalisalzgewinnung beim Zementbrennen mit besonderer Berücksichtigung der estländischen K-Mineralien.
5. **Leo Rinne.** Über die Tiefe der Eisbildung und das Auftauen des Eises im Niederungsmoor.
6. **J. Wilip.** A galvanometrically registering vertical seismograph with temperature compensation.
7. **J. Nuut.** Eine arithmetische Analyse des Vierfarbenproblems.
8. **Georg Barkan.** Dorpats Bedeutung für die Pharmakologie.
9. **K. Schlossmann.** Vanaduse ja surma mõistetest ajakohaste bioloogiliste andmete alusel.

Referat: Über die Begriffe Alter und Tod auf Grund der modernen biologischen Forschung.

**GLÜHAUFSCHLIESSUNG DER PHOSPHORITE
MIT KIESELSÄURE ZWECKS GEWINNUNG EINES
CITRALLÖSLICHEN DÜNGMITTELS**

VON

JAAK KUUSK

MAG. CHEM. TECHN.

TARTU 1930

Vorwort.

Am Anfang des Jahres 1927 habe ich mich, auf einen Vorschlag des Herren Prof. M. Wittlich, mit der Aufgabe befasst, durch entsprechende Untersuchungen festzustellen, inwieweit es möglich ist und vom technischen Standpunkte aus aussichtsvoll sein könnte, den estländischen Phosphorit zu einem dem Rhena-niaphosphat¹⁾ ähnlichen Produkt zu verarbeiten.

Der Anlass hierzu ist wohl darin zu sehen, dass der estländische Phosphorit (auf den man durch die Untersuchungen von Dr. M. v. Wrangel aufmerksam geworden ist) in verhältnismässig grosser Menge vorhanden ist und zu einem der wichtigsten Mineralschätze Estlands werden könnte, wenn sich eine passende Methode zu seiner Verarbeitung ausfindig machen liesse.

Die Versuche in dieser Richtung wären aber fast erfolglos geblieben (wahrscheinlich wegen der Fluorapatitstruktur des estländischen Phosphorits und der sich in ihm befindenden grösseren Sandmenge), hätte ich nicht dabei beobachtet, dass der estländische Phosphorit schon durch blosses Erhitzen auf ca 1400° in 2%-iger Citronensäure löslich wird.

Es schien möglich, dass auf diese Erscheinung eine neue Methode zur Verarbeitung des estländischen Phosphorits zu einem citrallöslichem Phosphatdüngemittel aufgebaut werden könnte.

Von dieser Beobachtung an bis zur Mitte des Jahres 1929 befasste ich mich deshalb mit der Aufgabe, diese Erscheinung, die technischen Aufschliessungsmöglichkeiten im Auge behaltend, näher zu studieren. Zuerst wurden Untersuchungen angestellt, um die optimalen Aufschliessungsbedingungen des estländischen Phosphorits aufzufinden und danach über die Anwendbarkeit der Methode für technische Zwecke urteilen zu können.

Die dabei auftretenden, anfänglich unerklärbaren, Erscheinungen machten jedoch ein eingehenderes Studium des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Aufschliessung sowohl des est-

ländischen Phosphorits, als auch einiger ausländischer Phosphorite bzw. Apatite notwendig.

Hierbei wurde aber die Glühaufschliessbarkeit der Phosphorite durch Kieselsäure im allgemeinen, in Abhängigkeit von deren chemischer Zusammensetzung (und einigen physikalischen Eigenschaften), einigermaßen geklärt.

Der grösste Teil der zum genannten Zwecke ausgeführten Untersuchungen ist in der vorliegenden Übersicht wiedergegeben.

Herr Prof. G. Landesen, Leiter des Chemischen Instituts, hat mir während der Ausführung dieser Untersuchungen verschiedenen Laboratoriumbedarf und wertvolle Apparate überlassen, wofür ich ihm hiermit meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Herrn Prof. A. Nõmmik bin ich für seine Unterstützung bei der Ausführung der Vegetationsversuche und für die Überlassung einiger Phosphoritproben Dank schuldig.

Meinen besonderen Dank möchte ich aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. M. Wittlich, Leiter des Technologischen Laboratoriums, wo der grösste Teil der experimentellen Untersuchungen ausgeführt wurde, für seine Unterstützung und das von ihm meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle aussprechen.

Der Verfasser.

I. Aufschliessung des estländischen Phosphorits.

1) Charakter des estländischen Phosphorits.

Der estländische Phosphorit besteht aus Brachiopodenschalen, die nach den häufigeren „Obolenarten“ gewöhnlich Obolenschalen genannt werden.

Die Obolenschalen haben eine etwas rundliche Form und der Durchmesser beträgt höchstens ca 3 cm, während die maximale Dicke der Schalen bis ca 2 mm betragen kann.

Die Zusammensetzung der Obolenschalen, d. h. des estländischen Phosphorits, ist von vielen Forschern, wie C. Schmidt²⁾, A. Kupfer³⁾, A. Mickwitz⁴⁾, A. Öpik⁷⁾ u. a. untersucht worden.

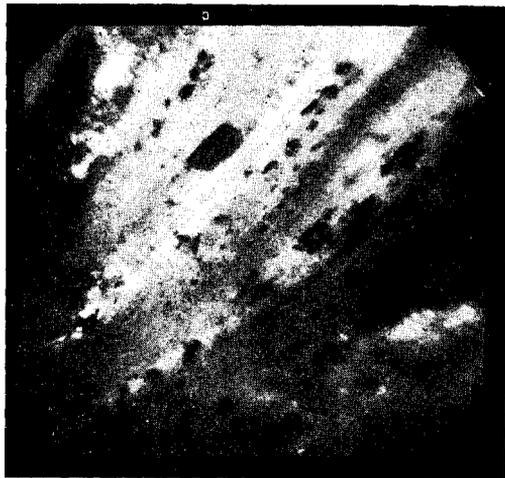


Fig. 1.

Nach ihren und meinen eigenen Untersuchungen bestehen die Obolenschalen hauptsächlich aus einer homogenen, nach seiner chemischen Zusammensetzung dem Fluorapatit sehr nahe-

kommenden Substanz, die mit dünnen CaCO_3 - (bzw. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -) Schichten durchsetzt ist.

Die oben wiedergegebene Mikrophotographie veranschaulicht das Bild eines Dünnschliffes einer Obolenschale im Polarisationsmikroskop in ca 150-facher linearer Vergrößerung unter gekreuzten Nikolprismen. Man sieht in der Mitte des Bildes zwei nebeneinander laufende weisse Streifen, die als aus CaCO_3 bestehend erkannt wurden. Die dunklen Flecken im Bilde rühren von organischen Pigmenten bzw. von Fe_2O_3 her.

Als einen der wichtigsten akzessorischen Bestandteile enthalten die Obolenschalen in wechselnder Menge FeS_2 oder Fe_2O_3 , die die Obolenschalen in einzelnen Körnern oder Anhäufungen durchsetzen oder der Oberfläche derselben anhaften.

Es sei hierbei, als ein Beispiel, eine von A. Öpik angeführte Analyse der Obolenschalen (Stielklappe von *Obolus apollinis*) wiedergegeben: Feuchtigkeit 0,89%; Unlösliches 0,67%; Glühverlust 2,62%; 2,20% CO_2 ; 35,45% P_2O_5 ; 1,21% SO_3 ; 2,77% F; 0,11% Cl; 50,22% CaO; 0,16% MgO; 3,46% FeS_2 ; 0,97% Fe_2O_3 ; 0,34% Al_2O_3 .

Es sei noch bemerkt, dass unter den mir bekannten Analysen des estländischen Phosphorit eine von A. Öpik angeführte Analyse mit 8,59% Gesamt- Fe_2O_3 den höchsten Gehalt an Fe_2O_3 aufweist.

2) Vorkommen des estländischen Phosphorits.

Die Obolenschalen oder deren Trümmer bilden mit dem Sande und anderen akzessorischen Bestandteilen, wie Fe_2O_3 , FeS_2 u. a., im Obolensandstein des estländischen Ordoviciums eine oder mehrere Schichten, die durch grössere Anhäufung dieser Schalen charakterisiert sind.

Je nachdem, ob die Obolenschalen in diesen Schichten sich in mehr oder weniger zertrümmertem Zustande befinden, unterscheidet man: 1) Detritus (zertrümmerte Obolenschalen) und 2) Obolenkonglomerat oder Phosphoritsschicht (nur wenig zertrümmerte Schalen).

Der Obolensandstein kann längs des ganzen estländischen Ginties verfolgt werden, wo er zahlreiche Aufschlüsse bietet.

Nach Angaben von A. Öpik tritt der Detritus im Obolensandstein von Baltiski bis Nõmmeveski auf. Seine Schichtdicke kann dabei bis zu ca 1 m und der Gehalt dieser Schicht an P_2O_5 bis zu ca 17% P_2O_5 ansteigen.

Das vom technischen Standpunkte wichtigere Obolenkonglomerat oder die eigentliche Phosphoritschicht — bzw. -schichten — können im Obolensandstein von Tallinn angefangen bis über Narva nach Russland verfolgt werden.

Die Dicke der Obolenkonglomeratschicht beträgt höchstens 1,5 m und der Gehalt an P_2O_5 ca 30% P_2O_5 . Es ist der Vorrat an Obolenkonglomerat einer Fläche, die durch die Verbindungslinie der Ortschaften Tallinn — Lagedi — Saha — Kostivere — Kiiu — Tsite und die Strandlinie begrenzt ist, auf ca 28500000 t $Ca_3P_2O_8$, und derjenige einer anderen Fläche, die durch die Verbindungslinie von Purtse mit Narva und die Strandlinie begrenzt ist, auf ca 36000000 t $Ca_3P_2O_8$ berechnet worden.

3) Landwirtschaftliche Verwendung des estländischen Phosphorits.

Einige technische Verwertung gab es bisher nur für die s. g. Phosphoritschichten.

Wie schon aus dem oben Gesagten hervorgeht, stellt die Phosphoritschicht einen mehr oder weniger lockeren Sandstein dar, in dem in verschiedener Menge Obolenschalen angehäuft sind.

Da dieser Sandstein leicht in Sandkörner und Obolenschalen mit geringem Sandgehalte zerfällt, und da die Korngrösse des Sandes, im Vergleich zu der Korngrösse der Hauptmasse der Obolenschalen, klein ist, so lässt sich die Hauptmenge des Sandes aus dem Rohphosphat in technischer Weise, durch Aussieben desselben, entfernen.

Eine gewisse Menge des Sandes haftet dabei aber fester an den Obolenschalen und bleibt daher beim Sieben an denselben hängen, so dass man in einem derartig angereicherten Produkte noch etwas über 15% Sand findet, weshalb der Gehalt an P_2O_5 nicht leicht über 30% gesteigert werden kann.

In den Gruben von „Ulgase“, wo sich zur Zeit das einzige Unternehmen zum Abbau des estländischen Phosphorits befindet, gewinnt man auf diese Weise ein angereichertes Produkt, das noch 20—35% Quarzsand enthält, während der Gehalt an P_2O_5 entsprechend zwischen 23—28% schwankt.

Für die Superphosphatindustrie ist ein derartig hoher Sandgehalt bzw. niedriger P_2O_5 -Prozentsatz störend, so dass der estländische Phosphorit in dieser Hinsicht kaum mit ausländischen Phosphoriten konkurrieren kann.

Der estländische Phosphorit hat hierzulande in geringerem Masse Verwendung gefunden, indem er in angereichertem, vermahlenem Zustande von Landwirten probeweise zur Düngung eines Bodens mit saurer Reaktion, wie z. B. Wiesen, ohne vorherige Aufschliessung, verwendet wird. Die Grundlage für eine derartige Verwendung des estländischen Phosphorits bilden die Untersuchungen von Dr. M. v. Wrangell^{5, 6)}, Agr. Ümarik⁸⁾, Agr. Liideman⁹⁾ u. a., die nachgewiesen haben, dass die Phosphorsäure des gemahlene estländischen Phosphorits durch einige Pflanzen, wie Senf, Wicke, Raps, Kartoffeln, teilweise ausgenutzt wird, besonders auf sauer reagierendem Boden. Eine gewisse Erklärung der Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure durch derartige Pflanzen glaubte man darin erkennen zu können, dass der estländische Phosphorit in 2%-ger Citronensäure besser löslich sei als z. B. Apatit oder andere Phosphorite.

Da nun in der Literatur tatsächlich voneinander abweichende Angaben über die Löslichkeit des estländischen Phosphorits in 2%-ger Citronensäure gefunden wurden (wahrscheinlich durch die verschiedene Korngrösse des verwendeten Phosphorits verursacht), so habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Löslichkeit des estländischen Phosphorits, des Mineralapatits und des Florida-Phosphorits (Florida Pebble) in 2%-ger Citronensäure zu vergleichen.

Die Versuche mit den genannten Phosphaten wurden unter möglichst gleichen Vorbedingungen ausgeführt, nämlich: diese Phosphate wurden gleichartig zerkleinert, bis alles durch ein Sieb mit 5000 Maschen/cm² passierte; das Schütteln mit 2%-ger Citronensäure wurde in 250 cm³-Messkolben gleichzeitig in einem Schüttelapparat ausgeführt.

Die zur Untersuchung kommenden Phosphate enthielten an P₂O₅: estländischer Phosphorit — 27,26%, Florida-Phosphorit — 33,89% und Apatit — 40,34%.

Um bei jedem Versuch eine nahezu gleiche Menge von Gesamtphosphorsäure zu haben, wurde entsprechend vom estländischen Phosphorit ca 2,500 gr, vom Florida-Phosphorit ca 2,000 gr und vom Apatit ca 1,690 gr genommen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 und Fig. 2 zusammengestellt. Dabei ist in der Tabelle 1 und allen weiteren Tabellen unter a) die durch 2%-ge Citronensäure aufgelöste Gewichtsmenge des P₂O₅ in Bezug auf die Gesamtmenge des zur

Untersuchung genommenen Phosphates in Prozenten angegeben, während unter b) die durch 2%-ge Citronensäure aufgelöste Gewichtsmenge des P_2O_5 in Bezug auf die Gesamtmenge des zur Untersuchung gelangenden P_2O_5 -es in Prozenten angegeben ist.

Tabelle 1.
Löslichkeit der Phosphorite in 2%-ger Citronensäure.

Schütteldauer	Estl. Phosphorit		Florida-Phosphorit		Apatit	
	a	b	a	b	a	b
0,5 Stunden	7,40	27,15	6,55	19,38	5,84	14,48
1,0 "	7,84	28,76	7,24	21,42	6,46	16,01
2,0 "	8,51	31,22	7,92	23,43	7,57	18,77
4,0 "	9,00	33,02	8,47	25,06	8,46	20,97
6,0 "	9,32	34,19	8,80	26,04	8,94	22,16

Wie aus der Tabelle und der Figur ersichtlich, ist der estländische Phosphorit allerdings etwas löslicher, als der Florida-Phosphorit bzw. der Apatit. Die Unterschiede sind aber nicht

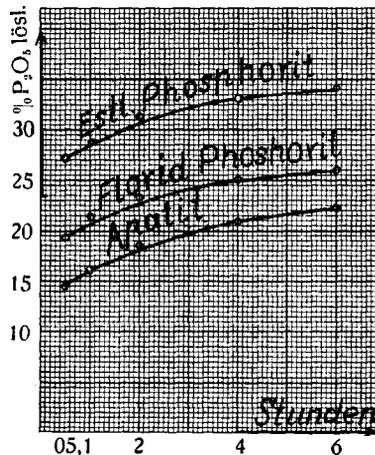


Fig. 2.

derartig gross, dass daraus etwa eine viel grössere Ausnutzbarkeit von P_2O_5 durch die Pflanzen bei estländischem Phosphorit gefolgert werden könnte.

Wenn man in der Fig. 2 den Verlauf der Kurven für die Löslichkeit der betreffenden Phosphate in 2%-ger Citronensäure

verfolgt, so sieht man, dass diese nahezu parallel verlaufen und zu verschiedenen Gleichgewichten ungelöst \rightleftharpoons gelöst zu führen scheinen. Der Grund hierzu wird wahrscheinlich darin liegen, dass der estländische wie auch der Florida-Phosphorit hauptsächlich allerdings die Apatitstruktur besitzen, dass sie aber in geringerer Masse P_2O_5 -Verbindungen enthalten, die in 2%-ger Citronensäure leichter löslich sind, als der Apatit.

Der Unterschied zwischen der Löslichkeit des estländischen Phosphorits und des Apatits in 2%-ger Citronensäure beträgt rund 12% der Gesamtphosphorsäure. Es ist wohl möglich, dass durch Pflanzen diese 12% der Gesamtphosphorsäure des estländischen Phosphorits etwa ebenso leicht wie z. B. im Thomasmehle ausgenutzt werden können.

Es ist daraus ersichtlich, dass der gemahlene, angereicherte estländische Phosphorit wohl kaum als Ersatz für aufgeschlossene Phosphatdüngemittel in Betracht kommen kann. Dass er bei der Kultivierung von Gramineen fast wirkungslos bleibt, ist durch die Vegetationsversuche von Dr. M. Wrangell⁶⁾ u. a. bewiesen.

4) Vorversuche.

Wie schon erwähnt, war das Ziel der vorläufigen Versuche festzustellen, inwieweit der estländische Phosphorit sich zu einem dem Rhenianaphosphat¹⁾ ähnlichen Produkt verarbeiten liesse. Es erschien gerade diese Methode zur technischen Aufschliessung des estländischen Phosphorits als aussichtsvoll, weil das Rohprodukt schon in grösserer Menge Sand (Quarz) enthält.

Man erwartete deshalb, dass nach Zugabe der geeigneten Alkalisalze zu dem angereicherten, vermahlenden Phosphorit und nach dem Erhitzen der erhaltenen Mischung auf ca 1100° das citronensäurelösliche Alkali-Ca-Phosphat erhalten werden könnte.

Ebenso liess sich annehmen, dass bei entsprechendem Glühen des estländischen Phosphorits mit dem estländischen Grünsande oder der Asche des Diktyonemaschiefers (K-Silikate) derartige citronensäurelösliche Phosphorsäureverbindungen entstehen.

Um für diese Vorversuche einen in der Technik leicht herstellbaren angereicherten Phosphorit zu erhalten, wurde aus den Phosphoritgruben in Ulgase eine angereicherte, vermahlene Probe desselben bezogen, die laut den ausgeführten Analysen 24,04% P_2O_5 , 29,82% Quarzsand, 1,58% Fe_2O_3 (gesamt) und 1,04% Al_2O_3

enthielt. Die Glühversuche wurden in einem Gasofen mit direkter Heizung ausgeführt. Obwohl die erste Glühofenkonstruktion etwas mangelhaft war und daher die abgelesenen Glühtemperaturen nicht ganz richtig sein konnten, seien die Ergebnisse dieser Vorversuche (Tabelle 2) angeführt.

Tabelle 2.
Ergebnisse der Vorversuche.

Dem Phosphorite zugesezt	Glüh- tem- peratur	Glühdauer	Citrallöslichkeit ¹⁾	
			a	b
—	1000 ^o	60 Min.	5,29	19,6
—	1200 ^o	" "	6,31	23,4
—	1300 ^o	" "	10,10	37,4
—	1360 ^o	" "	15,24	56,5
20% Na ₂ SO ₄	1100 ^o	" "	4,55	19,2
" "	1250 ^o	" "	7,44	31,4
" "	1350 ^o	" "	10,75	45,4
20% NaCl	1350 ^o	" "	9,96	43,3
20% K ₂ SO ₄	1330 ^o	" "	9,44	40,6
33,3% Grünsand	1360 ^o	" "	2,39	13,2
33,3% Diktyonemaasche	1330 ^o	" "	2,75	15,2

Aus dieser Tabelle geht die vorläufig unerwartete Tatsache hervor, dass der estländische Phosphorit, von der vorher angegebenen Zusammensetzung, durch blosses Glühen bei höheren Temperaturen citrallöslich wird, wobei der Zusatz von Alkalisalzen die Citrallöslichkeit des Glühphosphats nicht merkbar erhöht, während durch Zusatz von Grünsand bzw. von Asche des Diktyonemaschiefers die Citrallöslichkeit sogar herabgesetzt wird. Wenn also der estländische Phosphorit durch Alkalisilikate nicht aufschliessbar ist (Fluorapatit), wird doch seine Citrallöslichkeit durch blosses Glühen sehr gesteigert. Es war sogleich klar, dass auf dieser letztgenannten Erscheinung möglicherweise eine technische Methode zur Aufschliessung des estländischen Phosphorits (und der Phosphorite im allgemeinen) aufgebaut werden kann. Deshalb ergab sich als nächste Aufgabe, die Bedingungen zu untersuchen, von denen die Erhöhung der Citrallöslichkeit beim Glühen abhängig ist.

Es wurde sogleich durch einige Versuche festgestellt, dass die Citrallöslichkeit des nahezu sandfreien estländischen Phospho-

1) Citrallöslichkeit: siehe S. 22.

rits durch Glühen bei 1350° nicht gesteigert wird, woraus folgt, dass die im angereicherten Phosphorit vorhandene Kieselsäure beim Glühen den Phosphorit aufschliesst. Ehe ich nun an die Beschreibung weiterer und genauerer Untersuchungen herantrete, sollen die dabei angewandten Versuchs- und Untersuchungsmethoden beschrieben werden.

5) Glühofen. Temperaturmessung.

Die Ausführung der Glühversuche war mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, weil eine der Vorbedingungen bei der Ausführung derartiger Versuche die einigermaßen genaue Messung der Glühtemperatur ist.

Diese konnte aber bei so hoher Temperatur (ca 1400°) praktisch im Laboratorium nur dann vorgenommen werden, wenn die zu glühende Phosphoritmasse, mit Wasser angefeuchtet und zu Briketten geformt, in allen Teilen auf nahezu dieselbe Temperatur erhitzt werden konnte.

Bei der Ausführung dieser Untersuchungen konnten aber keine kostspieligen und in der Handhabung umständlichen Einrichtungen in Betracht kommen. Es wurden deshalb zunächst die an der hiesigen Universität vorhandenen Hochtemperaturöfen, wie z. B. die elektrischen Kryptol- und Silitöfen, zur Ausführung der Glühversuche benutzt: es konnten jedoch damit keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, da die Phosphoritbrikette in diesen Öfen nicht genügend gleichmässig erhitzt werden konnten.

Es wurde deshalb der schon bei den Vorversuchen angewandte Gasofen auf zweckentsprechende Weise modifiziert, so dass die Glühtemperatur darin mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte und auch die Phosphoritbrikette annähernd gleichmässig erhitzt wurden.

Auf den beiden folgenden Seiten sind die Projektionen dieses, für die folgenden Versuche hauptsächlich angewandten (modifizierten) Gasofens wiedergegeben, wobei die Projektion AB den Längsdurchschnitt und die Projektion CD eine halbe vordere Ansicht und einen halben Querschnitt durch denselben darstellen. Dabei sind verzeichnet: 1) ein Leuchtgasluftgebläse, 2) Ofenwände aus Schamotte, 3) das zu erhitzende Phosphoritbrikett, 4) Pt-PtRh-Thermoelement des Pyrometers, 5) eine Quarzplatte und 6) ein Träger für das Brikett aus Pt, 7) Öffnung für das eintretende Gasmisch, 8) Öffnung für das austretende Gasmisch.

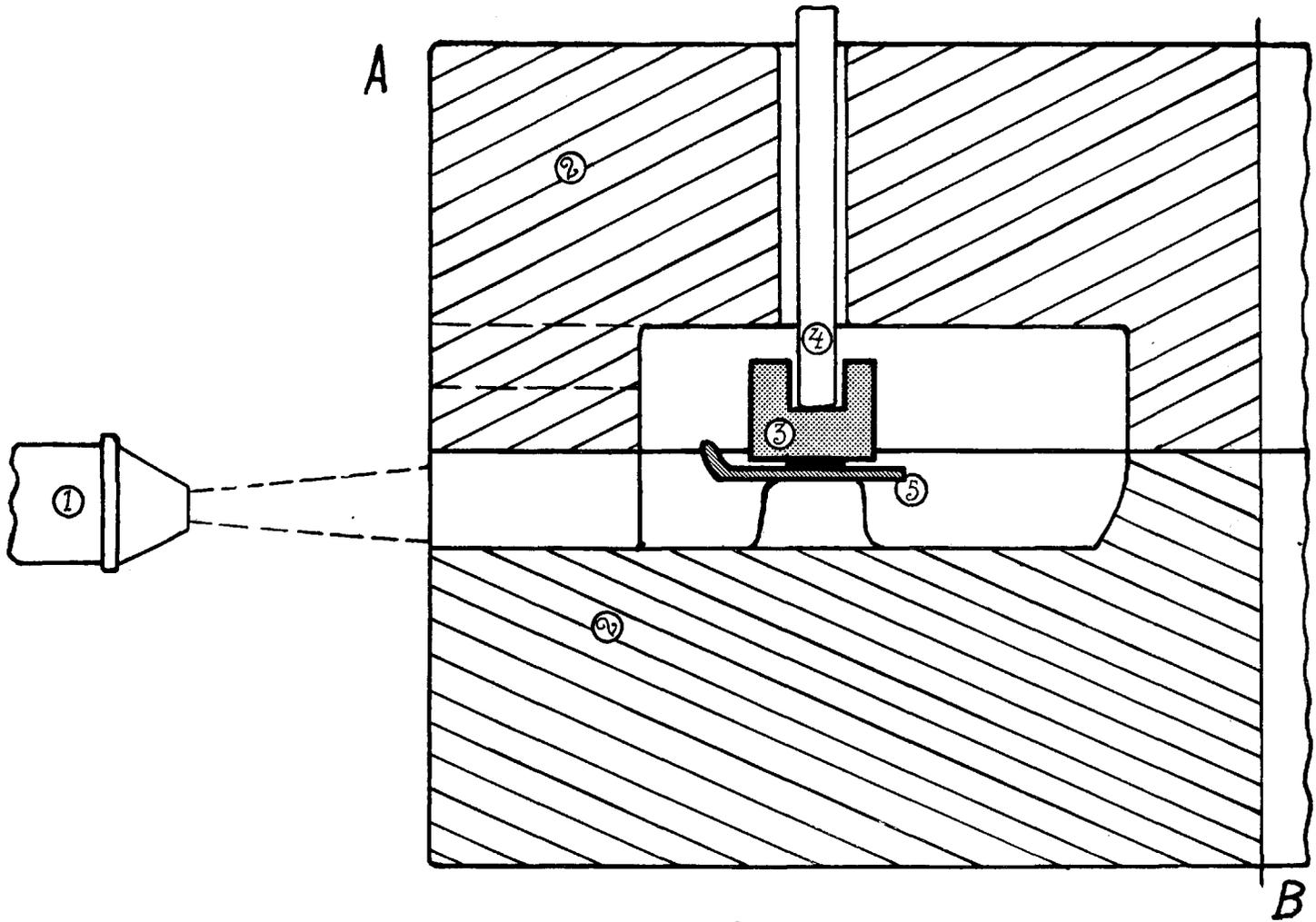


Fig. 3. Projektion AB.

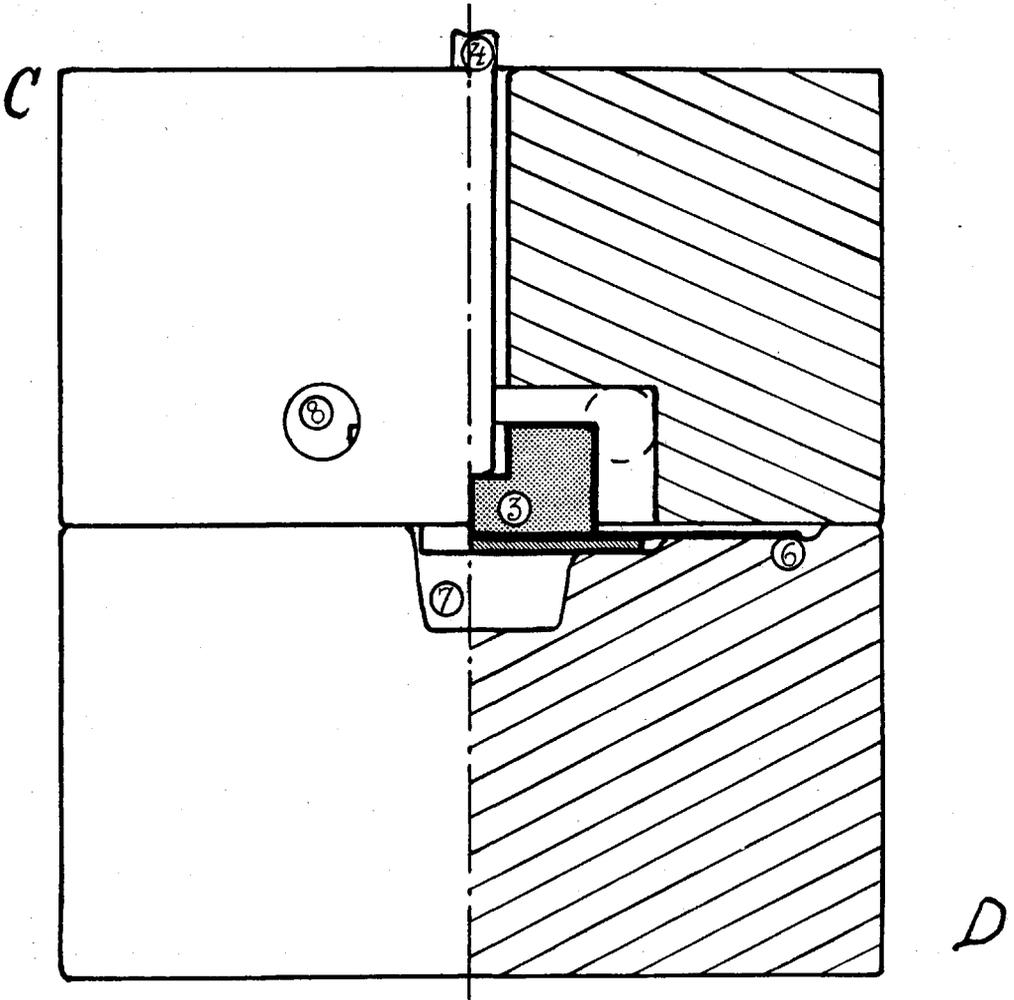


Fig. 4. Projektion CD.

Ein derartiger Ofen kann nach einiger Übung aus zwei Schamotteziegeln durch vorsichtiges Ausarbeiten der entsprechenden Kanäle und Ofenräume schnell hergestellt werden.

Der obere Teil des Ofens ist ein Schamotteziegel, in welchem eine quadratische Höhlung und drei Kanäle — einer für das Thermoelement des Pyrometers und zwei für das austretende Gas — eingehauen sind. Der untere Teil des Ofens wird ebenso aus einem Schamotteziegel hergestellt, in den ein ebenso breiter, quadratischer, zur Mitte hin sich aber verengender Ofenraum und der

Kanal für das eintretende Heizgas eingehauen sind. Durch die Verengung des unteren Ofenraumes bilden die Ofenwände Träger für die Quarzplatte.

Um einen Glühversuch auszuführen, wird eine passende Quarzplatte, deren vorderer Rand nach oben gebogen ist, auf die durch die Verengung des unteren Ofenraumes gebildeten Träger gestellt, darauf ein Pt-Träger und auf diesen das Phosphoritbrikett. Vorsichtig setzt man nun den oberen Ofenteil auf die für ihn bestimmte Stelle und stellt durch den entsprechenden Kanal das Thermoelement in das in der Mitte des Phosphoritbriketts befindliche Bohrloch. Natürlich wird der Ofen von aussen noch durch Asbestpappe isoliert.

Danach leitet man durch den Kanal 7) das brennende Heizgas (Leuchtgas-Luft) unter geringem Drucke ein. Der grössere Teil des in den Ofen gelangenden Heizgases passiert die verengte Stelle des Ofenraumes unter der Quarzplatte, wird dann von der hinteren Ofenwand reflektiert und gelangt, das Brikett von oben, von hinten und von den Seiten gleichmässig erhitzend, durch die Kanäle 8) nach aussen.

Der Querschnitt der Verengung unter der Quarzplatte wird so gewählt, dass nicht der ganze Gasstrom diesen passieren kann, sondern ein Teil desselben vor der Quarzplatte nach oben abbiegt und die Quarzplatte nebst der Vorderseite des Phosphoritbriketts anheizend nach aussen gelangt. Bei einer gegebenen Querschnittfläche des verengten Ofenraumes unter der Quarzplatte kann die Anheizung der Vorderseite des Phosphoritbriketts auch dadurch reguliert werden, dass das Gasgebläse dem Ofen näher gerückt oder weiter von ihm abgerückt wird.

Nach einiger Übung bei der Ausführung der Glühversuche in dem beschriebenen Ofen können die Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Teilen des Phosphoritbriketts (bei einer angelesenen Glühtemperatur) bis auf etwa 10° verringert werden.

Die Temperaturmessung bei der Ausführung der Glühversuche geschah mit einem Le Chatelier'schen Pyrometer, bestehend aus einem Pt-PtRh-Thermoelement und einem Millivoltmeter.

Weil das bei den Glühversuchen zur Messung der Temperatur benutzte Pyrometer schon jahrelang zu verschiedenen Arbeiten gebraucht worden war, so wurde es mehrfach mit zwei neulich bezogenen Le Chatelier'schen Pyrometern verglichen, wobei sich immer eine und dieselbe Korrektion ergab (-35°).

Weiterhin wird bei der Angabe der Glühtemperatur nur die korrigierte Glühtemperatur angegeben.

6) Analytische Untersuchungsmethoden.

Die Citrallöslichkeit, d. h. die durch 2%-ge Citronensäure auflösbare P_2O_5 -Menge in den Glühphosphaten, wurde wie folgt bestimmt: Die Phosphate wurden in einem Stahlmörser zerschlagen, bis alles das Sieb mit 225 Maschen/cm² passierte. Das so vorge-mahlene Produkt wurde dann durch ein Sieb mit 5000 Maschen/cm² gesiebt und der darauf zurückbleibende Teil abwechselnd in einem Achatmörser zerrieben und durch das genannte Sieb (5000 M/cm²) gesiebt, bis alles dieses passierte. Von dem so zerkleinerten Produkte wurden dann ca 2,500 g in einem weithalsigen 250 cm³ Messkolben gewogen, mit 2%-ger Citronensäurelösung bis zur Marke aufgefüllt und in einem Rotierapparat bei 30—40 Umdrehungen pro Minute eine halbe Stunde lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Gleich darauf wurde ein Teil (ca 75 cm³) der citronensauren Flüssigkeit abfiltriert und die darin aufgelöste P_2O_5 -Menge nach der von Neubauer vereinfachten Molybdänmethode von N. v. Lorenz bestimmt (Lunge-Berl, Chem.-techn. Unters., 7. Auflage, S. 1132).

In den folgenden Tabellen ist unter *a* und *b* die nur auf diese Weise bestimmte Citrallöslichkeit angegeben (wenn keine anderen Angaben hinzugefügt sind).

Sand (Quarz) wurde in den Phosphoriten in, der Weise bestimmt, dass der zerkleinerte Phosphorit mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert wurde, alles dabei sich nicht Auflösende und nicht Verbrennbare wurde als Sand angenommen. Die dabei entstehenden geringen Fehler (dadurch verursacht, dass etwas Quarz durch entstehende H_2F_2 angegriffen wird und, im Falle des estländischen Phosphorits, Pyrit nicht aufgelöst wird) sind bei dieser Untersuchung belanglos.

CaO wurde im Phosphorit bzw. den Glühphosphaten in folgender Weise bestimmt: die salzsaure Lösung des betreffenden Phosphats, entsprechend 0,2 gr Substanz, wurde auf ca 5 cm³ eingengt und mit 20 cm³ einer Lösung von oxalsaurem Ammon (1 : 3) versetzt; hierauf neutralisierte man mit verdünntem Ammoniak und digerierte auf dem Wasserbade so lange, bis der Niederschlag rein weiss wurde und keine Klümpchen mehr zu bemerken waren.

(nach ca 10 Mln.). Darauf wurde filtriert und der Niederschlag mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen (Lunge-Berl, Chem.-techn. Unters., 7. Aufl., S. 1154). Der Niederschlag, zusammen mit dem Filter in ein Becherglas gebracht, wurde dann in 20 cm³ Schwefelsäure (1:4) und ca 300 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 1/10 N KMnO₄-Lösung titriert.

Fe₂O₃. In den Phosphoriten wurde das Gesamteisen wie folgt bestimmt: die zerkleinerten und ausgeglühten Phosphoritproben wurden mit Soda aufgeschlossen (Chem. Zeit. 21, 264); nach der Auflösung des Schmelzkuchens in Salzsäure und dem Digerieren auf dem Wasserbade, bis alles in die Lösung gegangen, wurde das Fe... durch Zink reduziert und mit 1/10 N KMnO₄-Lösung titriert.

Al₂O₃. Gesamt-P₂O₅ und Fluor wurden nach den üblichen, in Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungen, 7. Aufl. angegebenen Methoden bestimmt.

Die **Citratlöslichkeit** wurde nach der vom Verbands der Landw. Versuchst. angegebenen Methode bestimmt (Lunge-Berl, 7. Aufl.), indem 2,50 gr von der betreffenden Korngrösse mit 250 cm³ Petermann'scher Citratlösung 3 Stunden lang bei 30 bis 40 Umdrehungen in der Minute geschüttelt und danach die aufgelöste P₂O₅, wie unter Citrallöslichkeit beschrieben, bestimmt wurde.

P₂O₅ in Roggenkeimlingen von den Vegetationsversuchen wurde folgendermassen bestimmt: Es wurden zuerst die gereinigten Roggenkeimlinge nach der von Neiman angegebenen und von dem agrikulturnchemischen Laboratorium der Universität Tartu modifizierten Aufschliessungsmethode oxydiert, indem sie in einem Kjeldalkolben mit einer Mischung von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure so lange bis zum Kochen erhitzt wurden, bis man eine klare Lösung erhielt (ca 4 Stunden). Darauf wurde der grössere Teil der überschüssigen Salpetersäure verjagt, die zurückbleibende Lösung auf 250 cm³ verdünnt und in einem aliquoten Teile davon die P₂O₅ nach der Molybdänmethode bestimmt.

7) Ermittlung der optimalen Aufschliessungsbedingungen.

Es war zu erwarten, dass die Citrallöslichkeit der Glühphosphate von vielen Faktoren beeinflusst werden würde, wie z. B.

- a) von der Glühtemperatur und -dauer,
- b) von der Korngrösse des Phosphorits,
- c) von der Menge des verwendeten Sandes.

Da der zu den verschiedenen Versuchen benutzte, aus den Gruben „Ülgase“ stammende, gemahlene (ca 60% davon passiert ein Sieb mit 5000 Maschen/cm²) Phosphorit, wie früher angegeben, 29,8% Sand enthielt, so war vorläufig anzunehmen, dass eine derartige Sandmenge zur restlosen Aufschliessung des Phosphorits wohl genügen müsste. Es wurden darum zuerst mit diesem Produkte Aufschliessungsversuche angestellt, um die Beziehung zwischen der Citrallöslichkeit und der Glüh-temperatur und -dauer kennen zu lernen.

a) Bei der Ausführung der Versuche stellte es sich heraus, dass die Citrallöslichkeit des bei über 1380° geglühten Phosphorits ausser von der Glühdauer bei konstanter Temperatur, sehr stark von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung abhängig ist, und zwar war die Citrallöslichkeit desto grösser, je langsamer die Temperaturerhöhung vor sich ging.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde deshalb die Temperatursteigerung um die letzten 100° vor Erreichung der konstanten Glüh-temperatur während 15 Minuten durchgeführt.

Durch Regulierung des zuströmenden Heizgases konnte die Temperatur in den Grenzen von 10° konstant gehalten werden. Wenn fernerhin also z. B. eine konstante Glüh-temperatur von 1380° angegeben wird, so ist darunter die korrigierte beobachtete Glüh-temperatur, die in den Grenzen 1375°—1385° schwanken dürfte, zu verstehen.

In folgender Tabelle 3 sind die Citrallöslichkeiten des bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Dauer der Glüh-

Tabelle 3.

Ergebnisse bei versch. Glüh-temperatur und -dauer.

Temperatur	Glühdauer bei konstanter Temperatur					
	15 Min.		30 Min.		60 Min.	
	a	b	a	b	a	b
1320°	6,00	23,6	7,84	30,7	9,78	38,7
1350°	—	—	9,87	38,8	—	—
1380°	12,08	47,4	13,62	53,4	16,64	65,3
1440°	14,20	55,9	15,76	63,2	19,64	79,7
			16,26		21,04	
			16,29			
1470°	16,82	65,8	18,23	71,0	21,83	85,7
			17,94			

temperatur geglühten (oben genannten) Phosphorits angegeben während Fig. 5 dieselben Ergebnisse in Linienzügen veranschaulicht.

Wie aus der Tabelle 3 und der Fig. 5 ersichtlich, 1) beginnt die intensive Aufschliessung des Phosphorits zwischen 1350° und 1380° , 2) steigt die pro Zeiteinheit aufgeschlossene P_2O_5 -Menge mit steigender Temperatur, 3) steigt die aufgeschlossene P_2O_5 -Menge mit Verlängerung der Glühdauer.

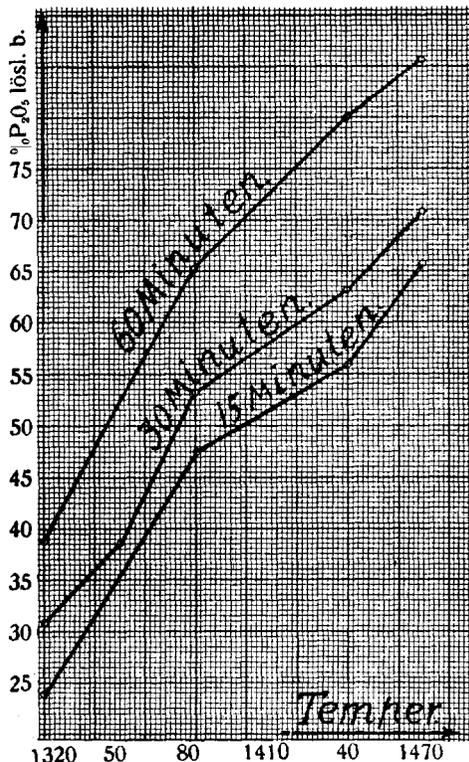


Fig. 5.

Es sei auch bemerkt, dass der geglühte Phosphorit im Mittel 25,50% P_2O_5 enthielt, gegenüber 24,04% P_2O_5 in ungeglühtem Phosphorit.

b) Um nun auch den Einfluss der Korngrösse des Phosphorits (mit dem darin befindlichen Sande) auf die Citrallöslichkeit des daraus erhaltenen Glühphosphats kennenzulernen, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, wobei als Ausgangsprodukt vermahlener Phosphorit diente, der beim Sieben zwischen den

Sieben mit 900 und mit 5000 Maschen/cm² zurückgeblieben war. Zur Abkürzung des Textes soll weiterhin die Vermahlungsfeinheit als Feinheitsfraktion oder Korngrösse mit vorgesetzten Zahlen bezeichnet werden, wobei diese Zahlen die Maschenzahl pro cm² der Siebe angeben, zwischen denen das betreffende Produkt beim Sieben zurückgeblieben war.

Die genannte Korngrösse des Produktes erhielt man, indem eine aus den Gruben „Ülgase“ bezogene, angereicherte (aber nicht gemahlene) Phosphoritprobe, aus der vorher noch der lose Sand ausgesiebt worden war, in einer Kugelmühle mehrfach abwechselnd gemahlen und durch die Siebe mit 900 und mit 5000 Maschen/cm² gesiebt wurde.

Laut den ausgeführten Analysen enthielt die Korngrösse 900—5000 des (angereicherten) Phosphorits: 18,83% Sand; 28,51% P₂O₅; 40,86% CaO; 1,44% Fe₂O₃; 0,74% Al₂O₃; 0,51% Feuchtigkeit, und die Korngrösse 5000 — ∞: 11,06% Sand; 30,40% P₂O₅; 43,19% CaO; 1,70% Fe₂O₃; 0,75% Al₂O₃; 0,77% Feuchtigkeit.

Die beiden Feinheitsfraktionen haben also, auf sandfreie Substanz bezogen, eine nahezu gleiche Zusammensetzung.

Vor der Ausführung der Glühversuche mit der Feinheitsfraktion 900—5000 wurde zu derselben soviel Sand von gleicher Korngrösse hinzugesetzt, dass sie insgesamt 30% Sand enthielt.

Die Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate sind in der folgenden Tabelle 4 und Fig. 6 dargestellt. Das geglühte Phosphat enthielt rund 26,69% P₂O₅, anstatt 25,0% P₂O₅ vor dem Glühen.

Tabelle 4.

Ergebnisse mit der Feinheitsfraktion 900—5000.

Glühtemperatur	Glühdauer bei konstanter Temperatur					
	15 Min.		30 Min.		60 Min.	
	a	b	a	b	a	b
1350°	—	—	9,81	36,5	—	—
1370°	—	—	15,98	59,6	18,84	71,7
					19,78	
1390°	12,95	48,2	17,15	65,2	22,61	88,8
					25,16	
1420°	—	—	16,69	62,2	—	—
1440°	15,16	56,3	16,43	61,5	18,45	68,6
			16,71			
1480°	—	—	19,85	72,6	—	—
			19,11			

Aus der Tabelle 4 und der Fig. 6, im Anschluss an Tabelle 3 und Fig. 5, geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Aufschliessungsreaktion bei einer gegebenen Temperatur in sehr hohem Masse von der Korngrösse des zu glühenden Phosphoritgemisches abhängt. Vergleicht man nämlich den Verlauf der gebrochenen Linien für die Citrallöslichkeit in Fig. 6 mit den entsprechenden Linien von Fig. 5, so sieht man, dass diese Linien

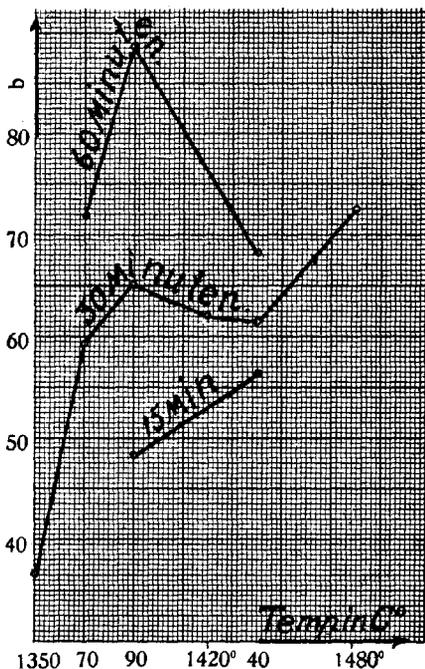


Fig. 6.

sehr charakteristische Unterschiede zeigen. Während die Citrallöslichkeit in Fig. 5 mit steigender Glühtemperatur allmählich ansteigt, sieht man in Fig. 6 die Linien für die Löslichkeit bei einer Glühdauer von 30 bzw. 60 Minuten in der Nähe von 1390° steil ansteigen und nachher sinken.

Im allgemeinen ist aber die Citrallöslichkeit der in der Tabelle 4 behandelten Glühphosphate grösser als die Citrallöslichkeit der in der Tabelle 3 behandelten entsprechenden Glühphosphate. Der einzige Unterschied bei den jeweiligen Ausgangsprodukten war aber deren Feinheitsgrad: denn, wie vorher ange-

geben, passierten 60% des für die in der Tabelle 3 behandelten Versuche verwandten Phosphorits das Sieb mit 5000 Maschen/cm², während die Feinheitsfraktion 900—5000 darauf zurückblieb.

Daraus ist zu schliessen, dass eine grössere Feinheit des Phosphorits seinen Aufschluss erschwert (besonders in der Nähe von 1390°).

c) Um nun einigermaßen auch den Einfluss der Sandmenge (im Ausgangsprodukt) auf die Citrallöslichkeit des Glühphosphats kennenzulernen und zugleich die oben gemachten Folgerungen zu prüfen, wurden mit den Feinheitsfraktionen 900—5000 und 5000 — ∞ des Phosphorits, deren Analysen oben angegeben wurden, parallele Versuche ausgeführt, wobei zu der Feinheitsfraktion 5000—∞ vorher noch 7,7% Sand, der durch das Sieb mit 5000 Maschen/cm² hindurchging, hinzugegeben wurde. Beide Feinheitsfraktionen hatten so eine fast gleiche Zusammensetzung (sie enthielten 18,8% Sand). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5.

Ergebnisse der parallelen Aufschliessungsversuche der Feinheitsfraktionen.

5000 — ∞ u. 900—5000 (mit 18% Gesamtsand).

	Glühdauer bei konst. Temp.	Glüh t e m p e r a t u r			
		1390°		1440°	
		a	b	a	b
Feinheitsfraktion 5000—∞	30 Min.	10,74 } 11,34 }	35,3	14,14 } 14,42 }	45,7
	60 „	13,11	41,9	17,60	56,3
Feinheitsfraktion 900—5000	30 „	17,58 } 17,72 }	56,5	16,98 } 16,09 }	52,8
		16,44			
	60 „	20,42 } 20,22 }	64,9	18,52 } 18,40 }	59,1

Vergleicht man die in obiger Tabelle angegebenen Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate mit den entsprechenden Löslichkeiten in den Tabellen 3 und 4, so sieht man, dass diese im allgemeinen bedeutend kleiner sind als jene, d. h. dass mit abnehmender Sandmenge im Ausgangsprodukt die Citrallöslich-

keit des Glühphosphats abgenommen hat. Vergleicht man in der Tabelle 5 die entsprechenden Citrallöslichkeiten für die Feinheitsfraktionen 5000 — ∞ und 900—5000, so sieht man die vorher gezogene Schlussfolgerung, dass das Feinmahlen des Phosphorits den Aufschluss desselben beeinträchtigt, bestätigt.

Die in diesem Abschnitt ausgeführten Versuche hatten einen mehr orientierenden Charakter, so dass ein näheres Studium besonders der Einwirkung der Sandmenge, der Korngrösse des Sandes und des Phosphorits auf die Citrallöslichkeit des Glühphosphats notwendig wurde.

8) Einfluss der Sandmenge.

Zwecks Feststellung des Einflusses der zum Phosphorit hinzugesetzten Sandmenge auf die Citrallöslichkeit der Glühphosphate wurden, unter sonst gleichen Vorbedingungen, Aufschliessungsversuche bei verschiedenen Sandzusätzen ausgeführt.

Zur Ausführung dieser Versuche wurden zunächst möglichst sandfreie Phosphoritproben hergestellt, indem aus den Gruben „Ülgase“ erhaltener angereicherter Phosphorit in einer Kugelmühle etwas vorgemahlen und dann durch ein Sieb mit 225 Maschen/cm² gesiebt wurde. Durch diese Behandlung wird der grössere Teil des Sandes, der durch vorläufiges Vermahlen von den Obolenschalen losgerissen worden ist, von dem auf dem Siebe verbleibenden Phosphorittheile geschieden. Der Phosphorit wurde dann in der Kugelmühle gemahlen und durch die Siebe mit 900 Maschen/cm² und 5000 Maschen/cm² gesiebt, so dass man wieder die Feinheitsfraktionen 900—5000 und 5000 — ∞ erhielt.

Laut den ausgeführten Analysen enthielten die Feinheitsfraktionen:

- 1) 900—5000 : 7,75% Sand; 32,68% P₂O₅; 46,73% CaO; 2,03% Fe₂O₃; 0,59% Al₂O₃; 1,04% Feuchtigkeit;
- 2) 5000 — ∞ : 5,56% Sand; 33,27% P₂O₅; 47,57% CaO; 2,06% Fe₂O₃; 0,64% Al₂O₃; 1,13% Feuchtigkeit.

Es wurden nun mit der Feinheitsfraktion 900—5000, zu der man in verschiedener Menge Sand (Quarz) von der Korngrösse 900—5000 hinzusetzte, Aufschliessungsversuche ausgeführt. Die Ergebnisse für 30 Minuten lange Glühdauer sind in Tabelle 6 und Fig. 7 zusammengefasst.

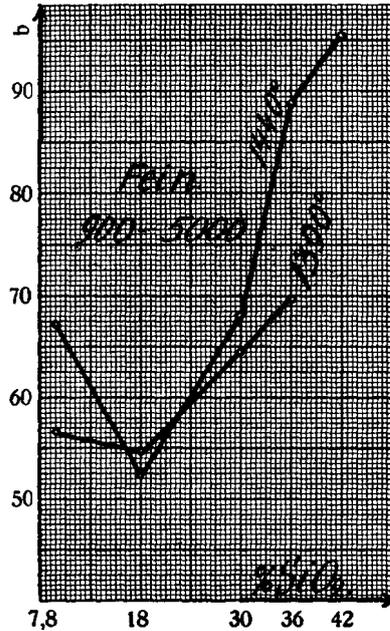


Fig. 7.

Tabelle 6.

Einfluss der zugesetzten Sandmenge bei der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000.

Gesamtsand in %	Glühtemperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
7,8	20,30	56,6	23,84	67,4
	19,72		24,07	
18,0	16,67	54,8	16,09	52,2
	17,72		16,98	
	17,58			
30,0	17,41	64,7	18,45	68,5
36	17,20	69,8	21,60	88,8
			22,23	
42	—	—	21,30	95,6

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, genügt schon ca 8% Sand, um den grösseren Teil des Phosphorits aufzuschliessen.

Betrachtet man die, auf Gesamt-P₂O₅ bezogenen, aufgeschlossenen P₂O₅-Prozentsätze, so sieht man sie zunächst mit

zunehmender Sandmenge fallen, bei ca 18% Sand ein Minimum erreichen, dann wieder steil ansteigen. Wie man aus der Fig. 7 ersieht, ist das Ansteigen der aufgeschlossenen P_2O_5 -Menge auf beiden Seiten von 18% Sand besonders steil bei 1440°.

Es ist dabei bemerkenswert, dass die mit 18% Gesamtsand geglühten Phosphoritbrikette am stärksten zusammengesintert waren. Der Phosphorit mit 18% Sand sintert bei 1440° sehr stark und schmilzt bei etwas über 1440°, während der Phosphorit mit 8% bzw. 30% Sand nach dem Glühen bei 1440° eine sehr poröse, an der Bruchfläche mehr erdige Masse vorstellt.

Es wird daraus wahrscheinlich, dass das Fallen der aufgeschlossenen P_2O_5 -Prozentsätze in der Nähe von 18% Sand seinen Grund in der dabei auftretenden Sinterung hat.

Die Brikette des feingemahlten Phosphorits sind schon vor dem Glühen verhältnismässig kompakt, so dass in ihnen durch stärkere Zusammensinterung kaum grössere Veränderungen stattfinden können. Es ist deshalb zu erwarten, dass ein derartiges Fallen der aufgeschlossenen P_2O_5 -Menge bei 18% Sand bei der Aufschliessung des feingemahlten Phosphorits nicht stattfindet.

Dass dem tatsächlich so ist, sieht man aus der Tabelle 7 und der Fig. 8, wo die Ergebnisse der Versuche, die mit der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ ausgeführt wurden, für 30 Minuten lange Glühdauer zusammengefasst sind. Der zu der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ hinzugesetzte Sand wurde vorher in einem Achatmörser zerkleinert, bis er ebenfalls das Sieb mit 5000 Maschen/cm² passierte.

Wie aus der Fig. 8 ersichtlich, steigt die aufgeschlossene P_2O_5 -Menge bei den betreffenden Glühtemperaturen, mit 8% Sand angefangen, zuerst ganz allmählich, von 30% Sand an aber sehr steil mit steigendem Sandgehalt an.

Aus den Tabellen 6 und 7 und den entsprechenden Figuren 7 und 8 geht die wichtige Tatsache hervor, dass, ausgenommen den Fall des grobkörnigen Phosphorits mit weniger als 18% Sand, der Aufschluss desto vollständiger ist, je grösser der Sandzusatz ist, so dass die aufgeschlossene P_2O_5 -Menge beider Feinheitsfraktionen nach 30 Minuten langer Glühdauer bei 1440° mit 36% Sand schon ca 90% erreicht.

Tabelle 7.

Einfluss der hinzugesetzten Sandmenge auf die Aufschliessung
der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ .

Gesamtsand in %/o	Glühtemperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
8	—	—	13,09	36,8
13	12,76	38,0	14,18	42,3
18	13,59	43,0	14,92	47,2
24	14,30	48,8	14,85 } 14,95 }	50,9
30	16,17	60,1	17,17	63,7
36	17,70 } 18,36 }	73,2	21,72 } 21,44 }	87,8
39	—	—	21,77	92,3
42	—	—	21,50	96,6

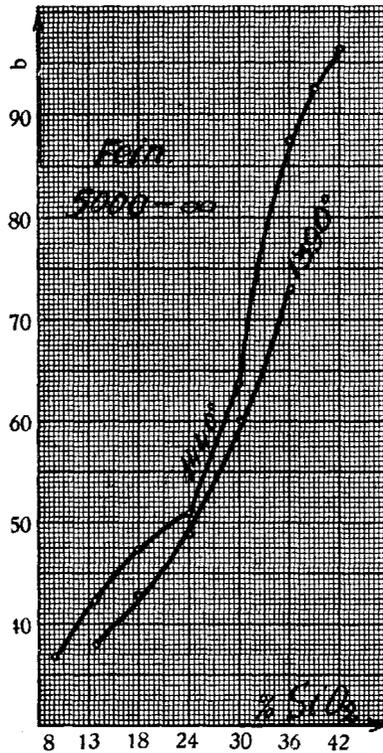


Fig. 8.

9) Einfluss der Korngrösse des Sandes.

Um den Einfluss der Korngrösse des Sandes auf die Citrallöslichkeit des Glühphosphats festzustellen, wurden mit derselben Feinheitsfraktion 5000 — ∞ , mit der die in der Tabelle 7 wiedergegebenen Resultate erhalten wurden, Aufschliessungsversuche unternommen, wobei aber der hinzugesetzte Sand die Korngrösse 900—5000 hatte.

Die Citrallösungen der erhaltenen Glühphosphate bei 30 Minuten Glühdauer sind in der nachfolgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ mit hinzugesetztem Sande von der Korngrösse 900—5000.

Gesamtsand in %/o	Glüh temperatur (konstant)			
	1390 ^o		1440 ^o	
	e	b	a	b
30	12,96	48,1	12,71	47,2
36	13,31	54,0	14,53	58,9
42	13,09	58,7	14,76 } 14,81 }	66,0
48	—	—	17,04	85,2

Aus einem Vergleiche der in der Tabelle 8 zusammengefassten Versuchsergebnisse mit den entsprechenden Ergebnissen aus der Tabelle 7 geht hervor, dass bei gleichen Sandmengen die Citrallöslichkeit des Glühphosphats mit der Feinheit des Sandes steigt, so dass z. B. bei 30 %/o Sand von der Korngrösse 5000 — ∞ der aufgeschlossene P_2O_5 -Prozentsatz (von der Gesamt- P_2O_5 -Menge) fast ebenso gross ist, wie bei der Verwendung von 42 %/o Sand von der Korngrösse 900—5000 (5,56 %/o von diesen 42 %/o Sand haben allerdings noch die Korngrösse 5000 — ∞ , da die Feinheitsfraktion 5000 — ∞ von vornherein soviel Sand enthielt).

Es wurden vorher Aufschliessungsversuche mit Phosphorit von der Korngrösse 900—5000 ausgeführt, indem zu diesem in verschiedener Menge Sand von derselben Korngrösse hinzugesetzt wurde (Tabelle 6). Dabei erwies es sich, dass die durch gleichgrosse Sandmengen aufgeschlossene P_2O_5 -Menge im allge-

meinen grösser war, als in dem Falle, wo der Phosphorit und der hinzugesetzte Sand die Korngrösse 5000 — ∞ hatten. Es war deshalb zu erwarten, dass diese Unterschiede sich noch vergrössern würden, wenn man bei der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000, anstatt Sand von der Korngrösse 900—5000, solchen von der Korngrösse 5000 — ∞ hinzusetzte.

Derartige Versuche wurden ausgeführt, und die Citrallösungen der erhaltenen Glühphosphate bei 30 Minuten Glühdauer sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 mit hinzugesetztem Sande von der Korngrösse 5000 — ∞ .

Gesamtsand in % %	Glüh temperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
13	21,42 } 21,70 }	64,3	23,66	70,7
18	20,62	65,3	19,48	61,7
24	22,13	75,6	20,97 } 22,74 }	74,7
30	23,06	85,6	23,12	85,9

Aus einem Vergleiche dieser Ergebnisse mit den entsprechenden Ergebnissen der Tabelle 6 ersieht man, dass die grössere Feinheit des Sandes auch den Aufschluss des Phosphorits von der Korngrösse 900—5000 bedeutend begünstigt hat, wie dies ja auch zu erwarten war.

Aus dem Vergleiche der in Tabelle 9 zusammengefassten Ergebnisse mit denen in Tabelle 7 geht auch der ausschlaggebende Einfluss der Korngrösse des verwendeten Phosphorits auf seine Aufschliessung hervor.

10) Einfluss der Korngrösse des Phosphorits.

Es wurde oben durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 viel günstigere Ergebnisse liefert, als diejenige der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ , d. h. dass die zu

weitgehende Verkleinerung der Korngrösse des Phosphorits seine Aufschliessbarkeit verschlechtert.

Es wurde daraus gefolgert, dass der estländische Phosphorit eine optimale Korngrösse haben müsse, bei der, unter sonst gleichen Aufschliessungsbedingungen, die günstigsten Ergebnisse zu erhalten wären.

Es erschien anfangs wahrscheinlich, dass diese optimale Korngrösse sich in den bei den obigen Glühversuchen verwendeten Feinheitsfraktionen 900—5000 und 5000 — ∞ findet.

Zur Klärung der Frage wurden behufs Ausführung weiterer Aufschliessungsversuche die Feinheitsfraktionen 2500—5000 und 5000—10.000 hergestellt, indem die Feinheitsfraktion 900—5000 und 5000 — ∞ entsprechend durchgeseibt wurden.

Die Feinheitsfraktion 2500—5000 enthielt 7,77 % Sand; 32,71 % P_2O_5 ; 46,63 % CaO; 1,83 % Fe_2O_3 ; 0,61 % Al_2O_3 ; 1,15 % Feuchtigkeit, und

die Feinheitsfraktion 5000—10000: 6,67 % Sand; 33,06 % P_2O_5 ; 46,73 % CaO; 1,88 Fe_2O_3 ; 0,79 % Al_2O_3 ; 1,19 % Feuchtigkeit; beide Feinheitsfraktionen hatten somit eine sehr ähnliche Zusammensetzung.

Es wurde dann der Sandgehalt beider Feinheitsfraktionen durch Sand von der Korngrösse 900—5000 auf 30 % gebracht und mit diesen Feinheitsfraktionen parallele Aufschliessungsversuche bei 30 Minuten langer Glühdauer ausgeführt. Die Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate sind in der Tabelle 10 verzeichnet.

Tabelle 10.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktionen 2500—5000 und 5000—10.000 mit 30 % Sand.

	Glühtemperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
Feinheitsfraktion 2500—5000	18,10	67,3	17,57 } 18,15 }	66,3
Feinheitsfrakt. 5000—10000	15,24	56,7	14,63 } 14,91 }	54,8

Aus der Tabelle ersieht man, dass die Feinheitsfraktion 2500—5000 um ca 10 % mehr aufgeschlossen worden ist, als die Feinheitsfraktion 5000—10.000.

Dabei sind aber die für die Feinheitsfraktion 2500—5000 erhaltenen Ergebnisse nahezu gleichwertig den entsprechenden Ergebnissen der Feinheitsfraktion 900—5000 in der Tabelle 6.

Es folgt daraus, dass die optimale Korngrösse des Phosphorits wahrscheinlich grösser ist als diejenige, die das Sieb mit 900 Maschen/cm² passiert hat. Um nun die optimale Korngrösse des Phosphorits festzustellen, mussten neue Versuche mit entsprechend grösseren Korngrössen vorgenommen werden.

Die Ausführung von Glühversuchen mit derartigen Korngrössen war zunächst mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, da die Phosphoritbrikette bei grösseren Korngrössen des Phosphorits beim Glühen zerfielen. Diese Schwierigkeiten wurden zuletzt dadurch beseitigt, dass das betreffende Phosphorit-Sandgemisch, anstatt mit Wasser, mit einer Zuckerlösung angefeuchtet zu Briketten geformt wurde. Derartig gefertigte Brikette wurden erst mit reduzierender Flamme auf ca 1000° erhitzt und danach der Glühversuch, wie früher, mit oxydierender Flamme fortgesetzt.

Durch die Verkohlung des Zuckers werden die Phosphorit- und Sandkörner mit Kohle zusammengekittet. Bei ca 1000° haften sie schon genügend stark aneinander, so dass das Brikett auch nach der Verbrennung der Kohle nicht zerfällt.

Die nun folgenden Aufschliessungsversuche wurden mit der Feinheitsfraktion 100—225 des Phosphorits ausgeführt. Von vornherein enthielt die Feinheitsfraktion 100—225 an Sand 9,43%. Der hinzugesetzte Sand hatte die Korngrösse 900—5000. Die Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate bei 30 Minuten langer Glühdauer sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 100—225 mit Sand von der Korngrösse 900—5000.

Gesamtsand in % %	Glüh temperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
30	23,89	88,8	20,68 } 20,53 }	76,6
33	—	—	22,26	86,2
36	21,61	87,6	21,95 } 22,86 }	90,8

Die in dieser Tabelle angegebenen Citrallöslichkeiten sind im allgemeinen grösser als die entsprechenden Löslichkeiten in der Tabelle 6. Besonders gross ist aber dieser Unterschied bei den bei 1390° ausgeführten Versuchen.

Es wurde deshalb zur Ausführung weiterer Aufschliessungsversuche ein noch grobkörnigerer Phosphorit verwendet. Dieser wurde aus einer angereicherten Phosphoritprobe erhalten, indem daraus alles auf dem Siebe mit 4 Maschen/cm² Zurückbleibende entfernt wurde. Da die angereicherte Phosphoritprobe laut Siebanalyse 72% von der Korngrösse 25—225, 20% von der Korngrösse 4—25 und 8% von der Korngrösse gröber als 4 enthielt, so betrug der durch Aussieben entfernte Teil des Phosphorits nur 8% und blieb danach eine Feinheitsfraktion 4—225 zurück.

Laut den ausgeführten Analysen enthielt eine mittlere Probe der Feinheitsfraktion 4—225: 13,50% Sand; 30,15% P₂O₅; 43,16% CaO; 1,65% Fe₂O₃; 0,57% Al₃O₂; 2,73% F; 1,00% Feuchtigkeit.

Mit dieser Feinheitsfraktion, zu der man in verschiedener Menge Sand von der Korngrösse 900—5000 (nicht zerkleinerter Sand des Obolensandsteins) hinzufügte, wurden Aufschliessungsversuche ausgeführt.

Die bei 30 Minuten langer Glühdauer erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 mit Sand von der Korngrösse 900—5000.

Gesamtsand in %%	Glüh t e m p e r a t u r (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
30	21,97	81,5	20,64	76,7
33	—	—	21,11	81,7
36	21,50	87,2	22,66	91,8
37	—	—	23,27	96,9

Aus dieser Tabelle in Verbindung mit den früheren folgt der wichtige Schluss, dass der angereicherte Phosphorit schon ohne vorherige Vermahlung eine für den Aufschluss nahezu optimale Korngrösse aufweist.

11) Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glühdauer.

Bei den in der Tabelle 3 behandelten Aufschliessungsversuchen mit ca 30% Sand ist die Citrallöslichkeit des Glühphosphats mit der Verlängerung der Glühdauer regelmässig gestiegen.

Dass bei längerer Zeitdauer eine derartige Steigerung der Citrallöslichkeit bei der Aufschliessung des feingemahlten Phosphorits auch im Falle anderer Sandzusätze stattfindet, geht aus der nachfolgenden Tabelle 13, in Verbindung mit der Tabelle 7, hervor.

Die in der Tabelle 13 behandelten Versuche sind nämlich mit der Feinheitfraktion 5000 — ∞ , zu der man Sand von derselben Korngrösse hinzugesetzt hatte, bei 15 Minuten langer Glühdauer, parallel mit den in der Tabelle 7 behandelten Versuchen, ausgeführt worden.

Tabelle 13.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 5000 — ∞ bei 15 Minuten langer Glühdauer.

Gesamtsand in % %	Glüh temperatur	
	1440°	
	a	b
15	13,07	39,0
18	13,88	43,8
30	15,54	57,7
36	18,18	73,4
39	18,46	78,6

Vergleicht man die in den Tabellen 13 (15 Min. lang ge-
glüht) und 7 (30 Min. ge-
glüht) angegebenen Citrallöslichkeiten
der entsprechenden Glühphosphate, so sieht man, dass jene bei-
nahe regelmässig kleiner sind als diese.

Es wurden parallel mit den in der Tabelle 9 behandelten
Versuchen mit der Feinheitfraktion 900—5000 des Phosphorits
Aufschliessungsversuche auch bei 15 Minuten langer Glühdauer
ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 14
zusammengefasst. Eine Vergleichung der Citrallöslichkeiten der
entsprechenden Glühphosphate in Tabelle 9 und 14 (unter a
und b) lehrt, dass die Verlängerung der Glühdauer bei der Auf-

schliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 ebenso in allen Fällen eine bedeutende Vergrösserung der Citrallöslichkeit zur Folge hatte.

Tabelle 14.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 mit Sand von derselben Korngrösse bei 15 Minuten langer Glühdauer.

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
13	16,41	48,9	19,73	58,9
18	15,66	49,5	17,84	56,4
24	16,87	57,6	19,84	67,8
30	17,51	64,9	20,74	77,1

Man kann aus alledem schliessen, dass die Citrallöslichkeit der Glühphosphate in allen Fällen durch die Verlängerung der Glühdauer gesteigert wird.

12) Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Obwohl in der Technik die Ausführung der Verglühungen bei höheren Temperaturen möglich ist (wie z. B. beim Zementbrennen), ist das Einhalten konstanter Temperaturen beim Glühen doch schwierig.

Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, in welchem Masse bei allmählich ansteigender Temperatur die geglühten Phosphorit-Sandgemische citrallöslich werden.

Natürlich musste dabei die Beziehung zwischen der Citrallöslichkeit des Glühphosphats einerseits und der Glühdauer, der Sandmenge, der Korngrösse des Sandes und des Phosphorits andererseits sich sehr ähnlich erweisen, wie beim Glühen bei einer konstanten Aufschliessungstemperatur.

In der Tabelle 15 sind einige mit derselben Feinheitsfraktion 5000 — ∞, wie sie zu den in der Tabelle 7 verzeichneten Versuchen verwendet wurde, erhaltene Ergebnisse zusammengefasst. Der hinzugesetzte Sand war von der Korngrösse 5000 — ∞. Die Glühtemperatur wurde dabei möglichst gleichmässig von 1380° bis 1440° bzw. bis 1460°, in je 5 Minuten um 10°, gesteigert.

Tabelle 15.

Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur mit der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ .

Gesamtsand in % %	Glüh temperatur			
	1380°—1440°		1380°—1460°	
	a	b	a	b
36	18,08 } 17,37 }	72,9	21,02	86,4
39	19,87 } 20,52 }	87,2	21,00 } 21,86 }	92,3
42	—	—	20,91	94,8

Aus den Tabellen 15 und 7 ersieht man, dass die Citrallöslichkeit der betreffenden Glühphosphate, die man durch allmähliches Steigern der Glüh temperatur von 1380° bis 1460°, und bei 30 Minuten langer Glühdauer bei 1440° erhielt, nahezu gleich ist.

Etwas anders wird das Bild, wenn man die Versuche mit einer größeren Korngrösse des Phosphorits ausführt.

In der nachfolgenden Tabelle 16 sind die entsprechenden Versuchsergebnisse für die Feinheitsfraktion 4—225 angegeben. Der zu dieser Feinheitsfraktion hinzugesetzte Sand hatte die Korngrösse 900—5000.

Die Glüh temperatur wurde ebenso gleichmässig von 1380° bis 1440° bzw. bis 1460°, in je 5 Minuten um 10°, gesteigert.

Tabelle 16.

Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur mit der Feinheitsfraktion 4—225.

Korngrösse des hinzugesetzten Sandes 900—5000.

Gesamtsand in % %	Glüh temperatur			
	1380°—1440°		1380°—1460°	
	a	b	a	b
13,5	22,67	68,1	25,23	75,8
22	25,20	84,0	23,47	78,2
30	22,25	86,3	23,59	87,6
33	22,55	87,3	24,51 } 24,34 }	94,6
36	22,58	91,4	23,65 } 24,06 }	96,7
37	22,14 } 23,01 }	92,7	24,07 } 23,93 }	98,2

Ein Vergleich der in der Tabelle 12 angegebenen Citralöslichkeiten des bei 30 Minuten langer Glühdauer bei 1440° aufgeschlossenen Phosphorits mit den entsprechenden Löslichkeiten der bei allmählicher Steigerung der Glühtemperatur von 1380° bis 1460° aufgeschlossenen Phosphate in der Tabelle 16 zeigt, dass diese bedeutend grösser sind als jene.

Da in den betreffenden Versuchen der Unterschied in der Glühdauer bei höherer Temperatur als 1380°, wo die intensive Aufschliessung des Phosphorits beginnt, nur gering ist, so muss daraus geschlossen werden, dass die langsame Steigerung der Temperatur die Aufschliessung des grobkörnigen Phosphorits begünstigt. Zu demselben Schlusse gelangte ich schon bei der Ausführung der Aufschliessungsversuche mit der Feinheitsfraktion 900—5000 bei konstanten Glühtemperaturen, da sich hierbei grosse Unterschiede in den Citralöslichkeiten der, unter sonst gleichen Bedingungen, aufgeschlossenen Phosphate ergaben, je nachdem man die Temperatur vor der Erreichung der konstanten Glühtemperatur mit genügender Vorsicht steigerte oder nicht.

Die betreffenden Unterschiede waren aber merklich kleiner, wenn zum Zweck der Aufschliessung feinkörniger Sand zum Phosphorit hinzugesetzt war, und ganz gering, wenn feinkörniger (5000—∞) Phosphorit aufgeschlossen wurde.

Es wurden mit derselben Feinheitsfraktion 4—225, zu der man aber Sand von der Korngrösse 5000—∞ hinzusetzte, auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, weitere Aufschliessungsversuche ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 mit Sand von der Korngrösse 5000—∞ bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur			
	1380°—1440°		1380°—1460°	
	a	b	a	b
28	25,19	90,8	25,93	93,3
31	25,04	94,6	24,86 } 25,13 }	94,4
34	24,14	95,5	24,69	97,6

Vergleicht man die in den Tabellen 16 und 17 verzeichneten Citrallöslichkeiten der mit nahezu gleichen Sandmengen aufgeschlossenen Phosphorite, so erkennt man wieder die günstige Wirkung der Feinheit des Sandes.

Es sind weiter mit der Feinheitsfraktion 4—225, zu der man Sand von der Korngrösse 900—5000 hinzusetzte, einige Aufschliessungsversuche derartig ausgeführt worden, dass die Temperatur von 1380° an bis zur Endtemperatur gleichmässig in je 5 Min. um 20° gesteigert wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 bei allmählicher Temperatursteigerung in je 5 Minuten um 20°.

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur			
	1380°—1440°		1380°—1460°	
	a	b	a	b
30	15,50	57,6	21,10	78,3
36	15,75	63,8	19,39 } 19,09 }	78,2

Die Citrallöslichkeit der erhaltenen Glühprodukte ist hier bedeutend kleiner als die Löslichkeit der entsprechenden Glühprodukte in der Tabelle 16, wo die Temperatur nur um 10° in je 5 Minuten gesteigert wurde, was auch zu erwarten war.

13) Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 .

Wie schon früher bemerkt, zeigt der estländische Phosphorit, unabhängig von seiner Fundstelle, eine verhältnismässig konstante Zusammensetzung.

So habe ich in allen aus den Phosphoritgruben „Ülgase“ bezogenen Phosphoritproben das Gewichtsverhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ in den Grenzen des Analysefehlers konstant gefunden, nämlich 1,42 bis 1,43.

In den von Dr. M. v. Wrangell⁵⁾ ausgeführten Analysen beträgt dieses Verhältnis 1,44 bis 1,45 (Iru) und in den von A. Öpik⁷⁾ angegebenen Analysen 1,41 bis 1,42 (Ülgase). Diese geringen Unterschiede dürften aber wohl durch die Verschiedenheit der

angewandten analytischen Methoden verursacht worden sein, so dass das Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ im estländischen Phosphorit als praktisch konstant angesehen werden darf.

Abgesehen von den Eisenverbindungen, weisen dann auch andere Bestandteile des estländischen Phosphorits, wie Al_2O_3 und MgO , keine bedeutenderen Gehaltsschwankungen auf. Zudem sind diese Verbindungen nur in geringer Menge, gewöhnlich unterhalb 1 %, im Phosphorit vorhanden.

Die einzigen Bestandteile, deren Mengen je nach der Fundstelle des Phosphorits grössere Schwankungen aufweisen können, sind die Eisenverbindungen.

Es hat nämlich die Gesamteisenmenge in den mir bekannten Phosphoritanalysen zwischen etwa 1 und 8 % Fe_2O_3 variiert.

Es war deshalb der Zweck der nächstfolgenden Versuche, festzustellen, wie die Aufschliessung des estländischen Phosphorits durch diese verschiedenen in Betracht kommenden Eisenmengen beeinflusst wird.

Zu diesem Zwecke wurden mit der Feinheitfraktion 5000 — ∞ (mit der auch die in den Tabellen 7, 8, 13 und 15 verzeichneten Versuche gemacht wurden und die von vornherein 2,06 % Fe_2O_3 enthielt), zu der man Sand von derselben Korngrösse hinzugesetzt hatte, Aufschliessungsversuche ausgeführt, wobei man bei den einzelnen Versuchen verschiedene Mengen Fe_2O_3 (gefällt) hinzusetzte.

Diese Versuche wurden ausgeführt, indem die Temperatur allmählich von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19.

Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 bei der Aufschliessung der Feinheitfraktion 5000— ∞ bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Gesamt- Fe_2O_3 in % %	Gesamtsand in % %					
	30		36		42	
	a	b	a	b	a	b
2,17	17,55	65,2	21,02	86,4	20,91	94,8
4,0	18,54	73,1	20,39	87,9	20,31	96,7
6,0	18,52	74,4	20,36	93,9	19,93	96,8
8,0	19,56	80,5	20,40	97,1	19,39	96,2

Die in der ersten Kolumne dieser Tabelle angegebenen Fe_2O_3 -Prozentsätze beziehen sich auf den sandfreien Phosphorit. Aus der Tabelle 19 geht die unerwartete Tatsache hervor, dass der Zusatz von Eisenoxyd die Aufschliessung des Phosphorits nicht verschlechtert. Im Gegenteil, die Citrallöslichkeit der Glühphosphate ist bei der Aufschliessung mit 30 bzw. 36% Sand durch den Zusatz von Fe_2O_3 sogar gestiegen, d. h. das hinzugesetzte Fe_2O_3 hat auf die Aufschliessung begünstigend gewirkt.

14) Citral- und Citratlöslichkeit des erhaltenen Produktes als Funktion seiner Korngrösse.

Zur Bestimmung der Citrallöslichkeit wurde bisher ein Feinmehl angewandt, das das Sieb mit 5000 Maschen/cm² passieren konnte, also die Korngrösse 5000—∞ hatte. Es war deshalb das Ziel der folgenden Versuche, festzustellen, in welchem Masse die Citrallöslichkeit des aufgeschlossenen Phosphorits von dessen Korngrösse abhängt — als dessen Funktion erscheint.

Zu diesem Zweck wurde eine etwas grössere Portion der Feinheitsfraktion 4—225 des Phosphorits mit Sand von der Korngrösse 900—5000 aufgeschlossen bei allmählicher Steigerung der Temperatur von 1380° an, um je 10° in 5 Minuten, bis 1460°.

Der so aufgeschlossene Phosphorit wurde in einem Stahlmörser zerkleinert und durch Sieben in die Korngrössen 225—900, 900—2500, 2500—10.000, 10.000—∞ geteilt. In diesen verschiedenen Korngrössen wurde dann die Citrallöslichkeit nach üblicher Weise bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammenfasst. In jeder dieser Korngrössen wurde auch der Gesamt- P_2O_5 -Prozentsatz bestimmt, da letzterer sich von Korngrösse zu Korngrösse änderte.

Tabelle 20.

Citrallöslichkeit als Funktion der Korngrösse.

Korngrösse	Gesamt- P_2O_5 in %	Citrallöslichkeit	
		a	b
225— 900	26,52	19,58	73,8
900— 2.500	22,51	20,54	91,3
2.500—10.000	21,39	21,24	99,3
10.000— ∞	25,60	25,60	100,0

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass auch die Citrallöslichkeit des grobkörnigen aufgeschlossenen Phosphorits verhältnismässig gross ist. Sie steigt aber noch mit wachsender Feinheit des Kornes an, so dass schon alles das Sieb mit 10.000 Maschen Passierende restlos citrallöslich ist.

Einige Anhaltspunkte für die Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure aus einem Düngemittel gibt dessen Citratlöslichkeit. Es wurde in einigen Fällen schon früher festgestellt, dass die Citratlöslichkeit eines aufgeschlossenen Phosphorits ca 40% von dessen Citrallöslichkeit ausmacht. Um auch den Einfluss der Korngrösse des aufgeschlossenen Phosphorits auf dessen Citratlöslichkeit kennenzulernen, wurde in den oben angegebenen Korngrössen auch die Citratlöslichkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21.
Citratlöslichkeit als Funktion der Korngrösse.

Korngrösse	Citratlöslichkeit	
	a	b
225— 900	4,03	15,2
900— 2.500	4,93	21,9
2.500—10.000	5,96	27,9
10.000— ∞	10,03	39,2

Aus dieser Tabelle, im Zusammenhang mit der Tabelle 20, ersieht man, dass mit zunehmender Korngrösse die Citratlöslichkeit viel rascher abnimmt als die Citrallöslichkeit.

15) Aufschliessung im elektrischen Ofen.

Die bisher besprochenen Glühversuche wurden in dem im Kapitel 5) beschriebenen Gasofen ausgeführt. Obwohl es von vornherein festgestellt wurde, dass es gleichgültig ist, ob das Brennen mit reduzierender oder oxydierender Gasflamme vor sich geht, wurde doch eine Beeinflussung der Aufschliessung durch die Heizgase vermutet. Der Grund hierzu lag darin, dass die günstige Wirkung der gröberen Korngrösse bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits sonst nicht erklärt werden konnte. Es wurden deshalb einige Aufschliessungsversuche in einem elektrischen Silitofen ausgeführt. Zu den Versuchen wurde die Feinheitsfraktion

5000— ∞ verwendet, die laut den ausgeführten Analysen 6,7% Sand; 32,65% P_2O_5 ; 46,61% CaO ; 2,11% Fe_2O_3 und 0,74% Al_2O_3 enthielt. Der zu dieser Feinheitfraktion hinzugesetzte Sand war von derselben Korngrösse.

Der Ofenraum war nach aussen gut isoliert, so dass darin eine lebhaftere Gasströmung nicht stattfinden konnte.

Die Glühversuche wurden nur bei allmählich gesteigerter Temperatur ausgeführt, und zwar so, dass sie zwischen den für die Glüh Temperatur angegebenen Grenzen in je 5 Minuten um 10^0 gesteigert wurde, weil bei rascherer Temperatursteigerung grössere Überhitzungen an einzelnen Stellen der Brikette eingetreten wären.

Die zu glühenden Brikette waren von derselben Form und Grösse (ca 10 gr) wie bei der Ausführung der Versuche im Gasofen.

Einige Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22.

Ergebnisse der Aufschliessung im elektrischen Ofen bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380^0 bis 1460^0 .

Gesamtsand in % %	a	b
6,7	5,38	15,5
13	7,36	23,8
30	8,41	32,5
36	12,20	51,6

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass, ebenso wie bei der Aufschliessung im Gasofen, die Citrallöslichkeit des Glühphosphats durch grössere Sandzusätze stark gesteigert wird.

Vergleicht man die in der Tabelle 22 für 30 bzw. 36% Sand angegebenen Citrallöslichkeiten mit den entsprechenden Löslichkeiten in der Tabelle 19 (erste Reihe), so ersieht man, dass z. B. die unter b angegebenen Ergebnisse in der Tabelle 19 um ca 30% grösser sind als in der Tabelle 22. Da dieser Unterschied zu gross ist, um durch blosse Versuchsfehler irgendwie erklärt zu werden, so muss daraus gefolgert werden, dass die durchströmenden Heizgase bei der Ausführung der Versuche im Gasofen die Aufschliessung des estländischen Phosphorits irgendwie begünstigt haben.

Um den Einfluss der Glühtemperatur im elektrischen Ofen auf die Citrallöslichkeit des Glühphosphats eingehender zu veranschaulichen, wurden darin mit derselben Feinheitsfraktion 5000— ∞ , zu der man soviel Sand von der Korngrösse 5000— ∞ hinzugegeben hatte, dass die Gesamtmenge des Sandes 36% betrug, Aufschliessungsversuche ausgeführt, wobei die Temperatur in den für Glühtemperatur angegebenen Grenzen in je 5 Minuten um 10° allmählich gesteigert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23.

Einfluss der Glühtemperatur im elektrischen Ofen.

Glühtemperatur	Citrallöslichkeit	
	a	b
1100—1200 ^o	2,52	10,6
1250—1350 ^o	2,89	12,2
1340—1420 ^o	7,82	33,0
1360—1440 ^o	9,07	38,3
1380—1460 ^o	12,20	51,6
1380—1480 ^o	13,93	59,0

Aus der Tabelle 23 geht hervor, dass die Citrallöslichkeit beim Glühen im elektrischen Ofen, ebenso wie im Gasofen, bei höheren Temperaturen als etwa 1350^o stark ansteigt, d. h. dass die intensive Aufschliessung in der Nähe von 1350^o anfängt.

16) Bei der Aufschliessung vor sich gehende Reaktionen.

Der estländische Phosphorit besitzt einige Bestandteile, die bei der Aufschliessung verflüchtigt werden oder verbrennen, so dass das Gewicht des aufgeschlossenen Phosphorits merklich geringer ist als das des Ausgangsprodukts. Es wird bei der Aufschliessung einmal alles Wasser und CO₂ vertrieben, der Pyrit und die Überreste der organischen Substanz werden oxydiert und endlich wird aus dem vorhandenen CaSO₄—SO₃ verflüchtigt.

Durch entsprechende Bestimmungen wurde aber ausserdem festgestellt, dass der restlos aufgeschlossene Phosphorit kein Fluor mehr enthält, d. h. dass bei der Aufschliessung auch das Fluor entweicht.

Die nur teilweise aufgeschlossenen Phosphorite enthielten noch Fluor. So wurde in einem 30% Sand enthaltenden Phos-

phorit, der 30 Minuten lang bei 1440° im Gasofen geglüht worden war und danach 18,15% P₂O₅ in citrallöslicher Form enthielt, noch 0,45% F nachgewiesen.

Dieses Glühphosphat enthielt dabei 26,9% Gesamt-P₂O₅. Nimmt man nun an, dass die nicht citrallösliche P₂O₅ dabei in Form des Fluorapatits zurückbleibt, so berechnet sich der Fluorgehalt dieses Glühphosphats zu ca 0,78% F.

Ebenso wurde in einem (vor der Glühung) 36% Sand enthaltenden Phosphorit, der bei allmählicher Steigerung der Temperatur (in je 5 Min. um 10°) von 1380° bis 1480° im elektrischen Ofen geglüht worden war und 13,93% citrallösliche P₂O₅ enthielt, 0,53% F gefunden. Da dieses Glühphosphat 23,6% Gesamt-P₂O₅ enthielt, so berechnet sich der Fluorgehalt desselben nach der vorigen Annahme auf 0,87% F.

Die Unterschiede zwischen den gefundenen und den berechneten Fluorprozentsätzen liegen im Bereich des Analysenfehlers bei der Fluorbestimmung. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass die Aufschliessung des Phosphorits nur etwa so weit vor sich geht, inwieweit das Fluor sich verflüchtigt.

Die obigen Fluorbestimmungen zeigen, dass Fluor sich sowohl im Gas- wie im elektrischen Ofen verflüchtigt. Da im elektrischen Ofen fast gar keine Wasserdämpfe vorhanden sein können, die an der Verflüchtigung des Fluors teilnehmen könnten, so geht wahrscheinlich diese Verflüchtigungsreaktion etwa nach folgendem Schema vor sich:



Zusammen mit Fluor wird also auch Si verflüchtigt.

Durch die Verflüchtigung aller dieser Bestandteile des Phosphorits steigt die Gesamt-P₂O₅, auf sandfreie Substanz bezogen, in aufgeschlossenem Phosphorit bis ca 38%, gegenüber ca 35% in ungeglühtem Phosphorit (also um ca 8,6%).

Was die citrallösliche P₂O₅-Verbindung bzw. -Verbindungen, die bei der Aufschliessung des Phosphorits entstehen, anbelangt, so kann man von vornherein sagen, dass sie ausser P₂O₅ und CaO wohl auch SiO₂ enthalten. In welchem Verhältnis diese Oxyde darin vorkommen, lässt sich durch quantitative Analyse von durch Schütteln des aufgeschlossenen Phosphorits mit 2%-ger Citronensäure erhaltenen Lösungen feststellen.

Die Analyse einer derartigen citronensauren Lösung des nahezu restlos aufgeschlossenen estländischen Phosphorits (die Feinheits-

fraktion 4—225, mit 37% Sand von d. Korngr. 900—5000 bei allmählicher Steigerung der Temperatur, in je 5 Minuten um 10° , von 1380° bis 1460° aufgeschlossen) ergab, auf das zur Auflösung genommene Glühphosphat berechnet: 25,65% P_2O_5 ; 33,60% CaO; 0,70% SiO_2 .

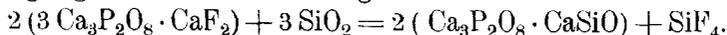
Da anzunehmen war, dass bei der Auflösung des aufgeschlossenen Phosphorits in Citronensäure ein Teil des aufgelösten SiO_2 allmählich wieder ausfällt, so wurde im Rückstande auch die „lösliche Kieselsäure“ bestimmt, indem man den Rückstand mit 5%-ger Na_2CO_3 -Lösung 15 Minuten lang auf dem Wasserbade digerierte und dann das aufgelöste SiO_2 bestimmte. Es wurde in der Sodalösung 2,69% SiO_2 gefunden, während 35,51% als Rückstand zurückblieb.

Das molekulare Verhältnis CaO: P_2O in citronensaurer Lösung ist also fast genau gleich 10:3, während das Verhältnis des in citronensaurer Lösung und im Niederschlage befindlichen löslichen SiO_2 :CaO annähernd 1:10 ist.

Es ist nicht anzunehmen, dass die höheren Ca-Silikate, die bei der Aufschliessung des Phosphorits beim Glühen auf Kosten des an das Apatitmolekül des Phosphorits nicht gebundenen Kalces entstehen können, durch zweiprozentige Citronensäure beim Schütteln oder durch 5%-ge Sodalösung bei der Digestion in merklicher Menge aufgelöst werden könnten. Hieraus darf man folgern, dass die citrallösliche Verbindung in aufgeschlossenem Phosphorit aus diesen Oxyden im angegebenen Verhältnis aufgebaut ist, d. h. dass der citrallöslichen Verbindung etwa die Formel $3 \cdot Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ zukommt.

Dass diese Folgerung berechtigt ist, wird man auch aus den später anzuführenden Analysen der citronensauren Lösung des mit grösseren Sandmengen aufgeschlossenen Apatits ersehen, wobei man zu derselben Formel gelangt.

Man kann sich danach die Entstehung der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung beim Glühen im Zusammenhang mit der Verflüchtigung des Fluors nach folgendem Schema vorstellen:



17) Sinterungsgrad. Verglasungstemperatur.

Es wurde bei der Ausführung der Glühversuche beobachtet, dass die Glühphosphate, je nach der vorhandenen Sandmenge, bei einer und derselben Glühtemperatur und Glühdauer in sehr verschiedenem Masse zusammengesintert waren.

So erwies es sich, dass beim Glühen der feingemahlenden (5000— ∞) Phosphorit-Sandmischungen bei z. B. 1440° mit verschiedenen Sandgehalten, die mit ca 18% Sand geglühten Brikette ganz glasig geworden waren, während die Brikette mit 8% bzw. 36% Sand nach dem Glühen bei 1440° spröde, erdige Massen vorstellten.

Es ist daraus ersichtlich, dass die Phosphorit-Sandgemische in der Nähe von 18% Sand den niedrigsten Schmelzpunkt haben.

Ich hatte nicht die Möglichkeit, die genauen Schmelzpunkte der Phosphorit-Sandgemische bei verschiedenen Sandgehalten zu bestimmen.

Allerdings hat der mit Sand vermischte estländische Phosphorit wohl auch keinen exakten Schmelzpunkt, da mit steigender Temperatur eine allmähliche Verglasung, d. h. eine allmähliche Verflüssigung eintritt. In mancher Hinsicht war es aber interessant zu erfahren, bei welcher Temperatur eine intensive Verglasung der Phosphorit-Sandmischungen eintritt.

Es wurden deshalb mit der Phosphorit-Sandkorngrösse 5000— ∞ die Verglasungstemperaturen, bei welchen die scharfen Kanten der Phosphoritbrikette (im Gasofen) sich gänzlich abrundeten und wo nach 30 Minuten langer Glühdauer die Bruchflächen derselben gänzlich glasig wurden, wenigstens annähernd festgestellt.

Die Verglasungstemperaturen ergaben sich: für 18% Sand bei ca 1450°, für 13% bzw. 24% Sand bei ca 1475°, für 30% Sand bei ca 1390° und für 8% bzw. 36% Sand in der Nähe von 1500°. Natürlich ist der Sinterungsgrad auch von der Korngrösse der zu glühenden Phosphorit-Sandmischungen etwas abhängig.

Der Sinterungsgrad wird nämlich bei den 18% übersteigenden Sandmengen durch die gröbere Korngrösse sowohl des Phosphorits wie des Sandes erhöht, da hier eine grössere flüssige Phase zwischen den Phosphorit- und den Sandkörnern auftreten kann.

18) Einige Folgerungen.

Die Untersuchung der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung hat gezeigt, dass ihre Zusammensetzung der Formel $3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ entspricht. Vergleicht man diese Formel mit der des Fluorapatits ($3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaF_2$), so sieht man, dass diese Verbindungen analog aufgebaut sind, insofern die citrallösliche P_2O_5 -Verbindung — SiO_3 an der Stelle des Fluors der Apatitformel enthält.

Es wird daraus ersichtlich, dass die citrallösliche P_2O_5 -Verbindung nur in dem Masse entstehen kann, als das Fluor verflüchtigt wird. Es wurde tatsächlich auch an einer anderen Stelle festgestellt, dass die nicht gänzlich aufgeschlossenen Phosphorite nur soviel Fluor enthielten, wieviel dem nicht aufgeschlossenen Teile des Phosphorits entsprechen würde, wenn dieser in der Form des Fluorapatits zurückgeblieben wäre.

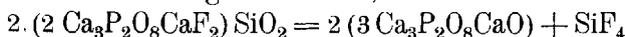
Es ist daraus zu folgern, dass, wenn die Verflüchtigung des Fluors nicht genügend geschwind vor sich geht, die Aufschliessung des Phosphorits verzögert wird.

Bei der Ausführung der Aufschliessungsversuche im elektrischen Ofen waren nun die erhaltenen Glühphosphate bedeutend weniger citrallöslich, d. h. weniger weit aufgeschlossen, als bei entsprechender Ausführung der Versuche im Gasofen.

Es folgt daraus, dass die durchströmenden Heizgase bei der Ausführung der Versuche im Gasofen die Aufschliessung des Phosphorits begünstigen.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass bei der Ausführung der Glühversuche im elektrischen Ofen bei einigen Glühphosphaten festgestellt wurde, dass die Citrallöslichkeit der der Oberfläche nächstehenden Schichten des Briketts bedeutend grösser war als diejenige der inneren Schichten.

Es ist daraus zu folgern, dass die günstige Wirkung der durchströmenden Heizgase nur dadurch zustande kommt, dass das entstehende SiF_4 mit diesen von der Oberfläche der reagierenden Bestandteile rascher fortgeführt wird, so dass die Reaktion:



schneller vor sich gehen kann; sie ist also als eine Gleichgewichtsreaktion aufzufassen.

Die günstige Wirkung der grösseren Korngrösse des Phosphorits bei der Aufschliessung wird nun ebenfalls durch die dabei bestehenden besseren Entweichungsbedingungen für SiF_4 erklärlich. Ebenso wird ersichtlich, weshalb die Citrallöslichkeit der Glühphosphate bei der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 zuerst, von 8% Sand angefangen, mit steigenden Sandmengen bis 18% Sand fällt und nachher wieder ansteigt. Durch die stärkere Sinterung des Systems in der Nähe von 18% Sand wird das Entweichen des Fluorgases erschwert.

Wahrscheinlich kann auch der günstige Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 bei der Aufschliessung durch die hierbei ent-

stehenden günstigeren Entweichungsbedingungen des Fluors erklärt werden.

Die Annahme, dass die Aufschliessungsgeschwindigkeit des Phosphorits von der Verflüchtigungsgeschwindigkeit des Fluors abhängt, wird besonders wahrscheinlich, wenn man die Ergebnisse der später folgenden Aufschliessungsversuche am Carbonatapatit mit denen am estländischen Phosphorit vergleicht.

19) Technische Verwendbarkeit der Methode.

Die Citral- und Citratlöslichkeit des mit Kieselsäure beim Glühen aufgeschlossenen estländischen Phosphorits lässt erwarten, dass die Phosphorsäure daraus durch Pflanzen leicht aufgenommen werden kann.

Es ist die Frage zu stellen, wie die industrielle Aufschliessung des estländischen Phosphorits am besten auszuführen wäre.

Obwohl keine bestimmten Vorschriften für die rationelle industrielle Ausführung der Aufschliessung gegeben werden können, sind doch auf Grund der vorhergehenden Aufschliessungsversuche einige Hinweise auch in dieser Richtung möglich.

Es wurde oben festgestellt, dass der estländische Phosphorit am besten in ungemahlenem Zustande aufzuschliessen wäre, indem er mit Sand bei allmählich ansteigender Temperatur geglüht wird.

Dabei spielen die durchströmenden Gase eine wichtige Rolle, indem sie die Aufschliessung begünstigen. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass die Aufschliessung des estländischen Phosphorits vielleicht am besten im nicht zerkleinerten Zustande in einer dem Zementdrehofen ähnlichen Ofenanlage auszuführen wäre.

In einem derartigen Drehofen würden die durchziehenden Heizgase und die fortwährende Durchmischung der aufzuschliessenden Phosphoritmasse die Verflüchtigung des Fluors sehr befördern, während man die Glühdauer und Glüh Temperatur annähernd ebenso regulieren könnte, wie bei der Ausführung der in Tabelle 16 und 17 wiedergegebenen Aufschliessungsversuche.

Es sei hierbei noch bemerkt, dass bei der Ausführung der in Tabelle 15 verzeichneten Aufschliessungsversuche der zum angereicherten Phosphorit hinzugesetzte Quarzsand die Korngrösse 900—5000 hatte (es wurde durch entsprechende Siebe gesiebt, gereinigter Sand des Obolensandsteins verwendet). Durch Siebungs-

analysen wurde festgestellt, dass der Sand des Obolensandsteins aus 87,0% von der Korngrösse 900—5000, 5,2% v. d. Korngr. 5000—10.000 und 7,8% v. d. Korngr. > 900 zusammengesetzt war.

Die Wirkung einer derartigen Sandkorngrösse sollte nahezu gleich sein der Wirkung des Sandes von der Korngrösse 900—5000.

Es geht daraus hervor, dass der Phosphorit in ungemahlenem Zustande mit dem Sande des Obolensandsteins in einem Drehofen aufschliessbar ist, wobei etwa ähnliche Ergebnisse zu erwarten wären, wie sie in der Tabelle 16 angegeben sind.

Die Aufschliessung des Phosphorits in einem Drehofen könnte aber auch ähnlich wie bei den in der Tabelle 17 wiedergegebenen Versuchen ausgeführt werden, indem zu dem angereicherten Phosphorit entsprechende Mengen von feingemahlenem Sand hinzugesetzt werden.

20) Vegetationsversuche.

Nach seiner Citral- und Citratlöslichkeit kommt der aufgeschlossene Phosphorit dem Thomasmehl sehr nahe, so dass die Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure aus dem aufgeschlossenen Phosphorit durch Pflanzen etwa derjenigen des Thomasmehles entsprechen würde.

Es ist dabei aber noch zu berücksichtigen, dass ausser den genannten Löslichkeiten bei der Aufnahme der Phosphorsäure aus einem Düngmittel durch Pflanzen das Gewichtsverhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ im Düngmittel wichtig ist. Je kleiner dieses Verhältnis, desto leichter wird im allgemeinen die Phosphorsäure durch die betreffenden Pflanzen assimiliert.

Dieses Verhältnis im aufgeschlossenen Phosphorit ist ca 1,31, im Thomasmehle aber etwa 1,7 bis 3 (in der Verbindung $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ca 1,95). Es folgt daraus, dass im aufgeschlossenen Phosphorit die Phosphorsäure für Pflanzen in einer Form vorliegt, die leichter utilisierbar ist als das Thomasmehl. Dass dem tatsächlich so ist, wurde durch Vegetationsversuche, die im Sommer 1928 ausgeführt worden sind, bestätigt.

Die genannten Versuche wurden mit Winterroggen „Sangaste“ nach der von Neubauer¹⁰⁾ angegebenen Keimpflanzenmethode ausgeführt. Es wurde anstatt 100 gr des Bodens 100 gr grobkörnigen Sandes, zu dem man die Phosphatdüngmittel hinzugesetzt und alles gut durcheinandergemischt hatte, verwandt. Als Phos-

phatdüngmittel wurden dabei verwandt 25 mgr citrallösliche P_2O_5 als 1) gemahlener estländischer Phosphorit mit 7,40% citrallöslicher und 27,26% Gesamt- P_2O_5 (Feinheitsfr. 5000— ∞), 2) Thomasmehl mit 15,90% citrallöslicher P_2O_5 (Korngr. 5000— ∞), 3) aufgeschlossener estländischer Phosphorit mit 23,06% citrallöslicher P_2O_5 und 4) Superphosphat mit 17,62% citrallöslicher P_2O_5 .

Die Vegetationsversuche wurden kurz folgendermassen ausgeführt. 100 gr des gereinigten Sandes, mit dem Phosphatdüngmittel gut vermischt, wurde auf dem Boden des Vegetationsnapfes (ein kreisrunder Glasnapf ca 11 cm im Durchmesser und 7 cm hoch) gleichmässig ausgebreitet und darauf 300 gr gereinigten Sandes, ebenso gleichmässig verteilt, hinzugesetzt.

Nun wurden in jeden Vegetationsnapf 100 vorher gewogene Roggenkörner hineingesät und danach die Roggenkörner noch mit 100 gr desselben Sandes gleichmässig überdeckt.

In der Mitte des Napfes war ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr eingestellt. Durch diese Röhre wurde 80 gr einer Lösung, die 100 mgr K_2O in Form von K_2SO_4 und 100 mgr N in Form von $NaNO_3$ aufgelöst enthielt, in jeden Vegetationsnapf eingeführt.

Danach wurden die Nöpfe mit flachen Deckgläsern bedeckt und ins Vegetationshaus gestellt. Am 5-ten Tage nach der Aussaat wurden die Deckgläser entfernt, und von nun an wurde das verdunstete Wasser täglich durch destilliertes Wasser ergänzt. Am 18-ten Tage nach der Aussaat wurde der Sand von den Pflanzen durch tüchtiges Waschen entfernt.

Nachdem die Pflanzen abgelesen und gänzlich gereinigt waren, wurde in ihnen die P_2O_5 bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Wie aus der Tabelle 24 ersichtlich, ist aus dem aufgeschlossenen estländischen Phosphorit die hinzugesetzte citrallösliche Phosphorsäure durch Roggenkeimlinge in etwa zweimal grösserer Menge aufgenommen worden als aus dem Thomasmehl.

Die Ergebnisse dieser Vegetationsversuche lassen sogar erwarten, dass die Phosphorsäure des mit Sand durch Glühen aufgeschlossenen Phosphorits bei der Felddüngung nahezu ebenso leicht von Pflanzen assimiliert wird, wie die des Superphosphats, denn dass wasserlösliche Monocalciumphosphat des Superphosphats wird im Boden in Tricalciumphosphat verwandelt,

während der nach dieser Methode aufgeschlossene Phosphorit seine ursprüngliche leichte Löslichkeit beibehalten dürfte¹¹⁾.

Tabelle 24.

Ergebnisse der Vegetationsversuche nach Neubauer.

Phosphatdüngmittel	100-Korn- gewicht in gr	Zahl der un- gekeimten Körner	P ₂ O ₅ in den Pflanzen und Körnern	Von der hinzu- gesetzt. citral- lösl. P ₂ O ₅ ausge- nutzt in % %
—	3,400	15	22,54	—
—	3,461	13	23,13	—
Estländischer Phospho- rit	{ 3,406 3,397	13 13	(22,93) 23,80	4,6
Thomasmehl	{ 3,460 3,406	13 7	26,53 26,67	14,9
Aufgeschlossener est- ländischer Phosphorit	{ 3,504 3,387	8 7	29,16 30,30	26,9
Superphosphat	{ 3,431 3,434	8 11	35,17 35,15	49,2

II. Aufschliessung einiger ausländischer Phosphorite bzw. Apatite.

A. Aufschliessung des Carbonatapatits.

1) Charakter des verwendeten Apatits.

Der für die folgenden Versuche verwendete Apatit wurde von der Firma Kahlbaum bezogen. Er bestand aus rötlichen Apatitstücken, die von verschiedenen Silikaten durchwachsen, d. h. verunreinigt waren.

Um eine einigermassen silikatfreie Apatitprobe für die folgenden Versuche zu erhalten, wurden die Apatitstücke zerschlagen und dann die silikatfrei erscheinenden Stücke ausgelesen. Dadurch wurde ein Produkt gewonnen, dessen mittlere Probe nach der Digestion mit Salzsäure nur 0,25% Rückstand zurückliess.

Laut den ausgeführten Analysen enthielt diese mittlere Probe nach vorherigem Glühen bei der Aufschliessungstemperatur (CO₂ verflüchtigt):

55,99% CaO; 41,52% P₂O₅; 0,49% Fe₂O₃; 0,64% Al₂O₃.

Da die ungeglühte Apatitprobe kein Fluor und nur 0,78% Cl enthielt, so muss sie als hauptsächlich aus Carbonatapatit (ent-

hielt eine grössere Menge von CO_2) bestehend aufgefasst werden; sie wird deshalb weiterhin als Carbonatapatit bezeichnet.

Für die nachfolgenden Aufschliessungsversuche wurde der Carbonatapatit in feingemahlener Form von der Korngrösse 5000— ∞ verwendet.

2) Einfluss der Sandmenge auf die Aufschliessung.

Bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits wiesen verschiedene Tatsachen darauf hin, dass die citrallösliche P_2O_5 -Verbindung nur in dem Masse entstehen kann, als das Fluor sich verflüchtigt.

Dabei wurde angenommen, dass die Verflüchtigung des Fluors etwa nach dem Schema $2(3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2) + \text{SiO}_2 = 2(3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{CaO}) + \text{SiF}_4$ vor sich geht, wobei der s. g. Oxydapatit zurückbleiben dürfte, der dann mit SiO_2 weiter reagiert.

Da nun beim Glühen des Carbonatapatits (über 900°) in allen Fällen dieser Oxydapatit zurückbleibt, so war zu erwarten, dass die Aufschliessung des Carbonatapatits, unter sonst gleichen Bedingungen, zu günstigeren Ergebnissen führen werde als die des Fluorapatits bzw. des estländischen Phosphorits.

Besonders war zu erwarten, dass bei der Aufschliessung des Carbonatapatits der Zusatz derartig grosser Sandmengen, wie bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits, nicht eine so wichtige Rolle spielen werde.

Dass dem tatsächlich so ist, ersieht man aus einem Vergleich der Ergebnisse in den Tabellen 25 und 6.

Tabelle 25.
Einfluss der Sandmenge auf die Aufschliessung des Carbonatapatits bei 30 Minuten langer Glühdauer.

Quarzsand in % %	Glühtemperatur (konstant)			
	1400°		1440°	
	a	b	a	b
5	33,95	86,8	38,85	98,5
20	32,72	98,5	32,13	97,5
30	—	—	27,65	98,4

Die in der Tabelle 25 wiedergegebenen Aufschliessungsversuche wurden nämlich unter ähnlichen Bedingungen, wie die in der

Tabelle 6 behandelten, ausgeführt, indem die betreffenden Apatitbrikette (Korngrösse des Sandes wie des Apatits 5000— ∞) bei den angegebenen Temperaturen 30 Minuten lang im Gasofen geglüht wurden.

Man ersieht aus der Tabelle 25, dass eine restlose Aufschliessung des Carbonatapatits schon mit 5% Sand nach 30 Minuten langem Glühen bei 1440° erfolgte, so dass weitere Sandzusätze wirkungslos blieben.

3) Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glüh Temperatur.

Bei den Aufschliessungsversuchen am estländischen Phosphorit wurde festgestellt, dass eine intensive Aufschliessung desselben erst bei ca 1370° anfängt (siehe Tabelle 4), obwohl die Aufschliessung in geringerem Masse auch schon weit unterhalb dieser Temperatur vor sich geht (siehe Tabellen 2, 3, 4, 23).

Da nun aus dem estländischen Phosphorit das Fluor vorher verflüchtigt werden muss, ehe die eigentliche Aufschliessung vor sich gehen kann, so war zu erwarten, dass die Aufschliessbarkeit des Carbonatapatits in ganz anderem Masse von der Glüh Temperatur abhängen werde, als die des estländischen Phosphorits.

Um nun die Abhängigkeit der aufgeschlossenen P_2O_5 -Menge von der Glüh Temperatur bei der Aufschliessung des Carbonatapatits einigermaßen festzustellen, wurden entsprechende Versuche ausgeführt. Das dazu verwendete Apatit-Sandgemisch enthielt

Tabelle 26.

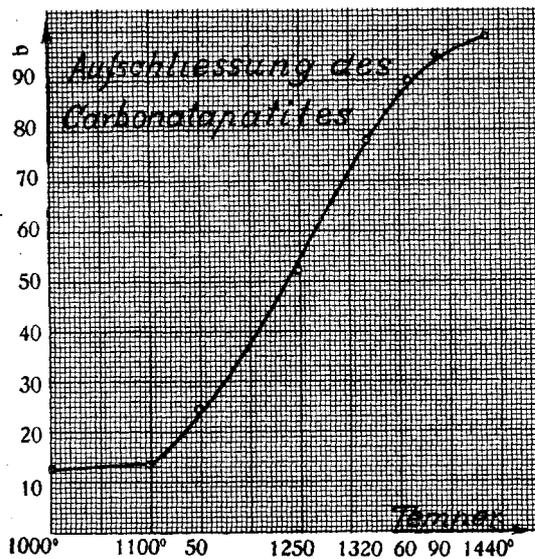
Aufschliessung des Carbonatapatits.

Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glüh Temperatur bei 30 Minuten langer Glühdauer.

Glüh Temperatur (konstant)	Citrallöslichkeit	
	a	b
1000°	3,68	13,1
1100°	4,02	14,3
1150°	7,04	25,1
1250°	14,63	52,4
1320°	21,93	78,1
1360°	25,29	90,3
1390°	26,60	95,0
1440°	27,65	98,6

30% Sand und hatte die Korngrösse 5000— ∞ . Die bei verschiedenen Temperaturen und 30 Minuten langer Glühdauer erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 26 und Fig. 9 zusammengefasst.

Wie man aus dieser Tabelle und Figur ersieht, fängt die Aufschliessung des Carbonatapatits schon bei ca 1100° an; von dieser Temperatur an steigt die Citrallöslichkeit stetig mit ansteigender Glühtemperatur. Eine nahezu restlose Citrallöslichkeit wird aber trotzdem erst in der Nähe von 1400° erreicht. Ein Vergleich der in Tabelle 26 und Figur 9 zusammengefassten Ergebnisse mit den entsprechenden Ergebnissen in den Tabellen 2,



Figur 9.

3 (Figur 4) und 4 (Figur 5) zeigt, dass die intensive Aufschliessung des estländischen Phosphorits nur deshalb erst bei ca 1370° anfängt, weil erst bei dieser Temperatur eine intensive verflüchtigung des Fluors beginnt.

4) Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Wie bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits, war der Zweck auch dieser Versuche (bei allmählich gesteigerter Temperatur) die bei der technischen Ausführung der Glühaufschliessung obwaltenden Aufschliessungsbedingungen einiger-

massen nachzuahmen, um dann nach den erhaltenen Ergebnissen folgern zu können, mit welchem Erfolge die Aufschliessung in der Technik ausführbar wäre. (Annähernd könnte man die Ergebnisse wohl schon aus der Tabelle 26 berechnen.)

Diese Versuche wurden daher, ähnlich wie die in der Tabelle 15 behandelten, mit einem Apatit-Sandgemisch von der Korngrösse 5000— ∞ ausgeführt, indem die Glühtemperatur zwischen den in der folgenden Tabelle angegebenen Grenzen allmählich in je 5 Minuten um 10° gesteigert wurde. Vor der Erreichung der angegebenen Anfangstemperatur wurde die Temperatur möglichst rasch gesteigert, und zwar in je 5 Minuten um ca 100° . Die Aufschliessungsversuche wurden im Gasofen ausgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27.

Aufschliessung des Carbonatapatits.
Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Sand in % %	Glühtemperatur	Citralöslichkeit	
		a	b
18	1250—1350 $^{\circ}$	25,47	76,3
„	1290—1380 $^{\circ}$	30,35	90,9
„	1330—1420 $^{\circ}$	32,36	96,9
30	1250—1350 $^{\circ}$	22,21	79,3
„	1290—1380 $^{\circ}$	25,50	91,1
„	1330—1420 $^{\circ}$	27,71	98,7

Aus dieser Tabelle im Zusammenhang mit den Tabellen 15 und 16 ersieht man, dass die Aufschliessung auch bei allmählich gesteigerter Temperatur zu günstigeren Ergebnissen führt, als die Aufschliessung des estländischen Phosphorits, da es fast gleichgültig ist, ob die Aufschliessung mit 18% oder 30% Sand ausgeführt wird und der Glühversuch schon bei ca 1400° abgebrochen werden kann, um mit den genannten Sandprozentsätzen eine nahezu restlose Aufschliessung zu erzielen.

Es sei hierbei noch bemerkt, dass zwei unter denselben Bedingungen im elektrischen Ofen ausgeführte Versuche annähernd zu denselben Ergebnissen führten, wie die in obiger Tabelle angegebenen. Es folgt also daraus, dass es tatsächlich bei der Aufschliessung des Carbonatapatits gleichgültig ist, ob diese im elektrischen Ofen oder im Gasofen erfolgt.

5) Einflüsse der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO .

Die Phosphorite enthalten fast immer Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO (CaCO_3), so dass es mich interessierte, in welchem Masse etwa auch die Aufschliessung des Carbonatapatits durch diese Verbindungen beeinflusst wird.

Es wurden deshalb mit dem Carbonatapatit entsprechende Aufschliessungsversuche ausgeführt, wobei zu dem Apatit, auf sandfreien Apatit berechnet, in verschiedener Menge (wie in den nachfolgenden Tabellen angegeben) die obigen Verbindungen hinzugesetzt wurden.

Die für die Glühversuche verwendeten Mischungen hatten dabei die Korngrösse 5000— ∞ .

Um aus den erhaltenen Ergebnissen einige Rückschlüsse über den Einfluss des Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO auch auf die Aufschliessung des Fluorapatits (z. B. des estl. Phosphorits) zu gewinnen, wurden die Aufschliessungsversuche so ausgeführt, dass die bis 1380° rasch gesteigerte Glühtemperatur weiter in je 5 Minuten um 10° allmählich bis zu 1460° gesteigert wurde (dann wurde das Glühen abgebrochen).

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 28, 29 und 30 zusammengefasst.

Aus den Tabellen 28 und 29 ersieht man, dass die Oxyde Fe_2O_3 und Al_2O_3 beinahe in gleicher Weise auf die Aufschliessung einwirken. Bei kleineren Sandprozentätzen und 5 bzw. 7% dieser

Tabelle 28.

Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 auf die Aufschliessung des Carbonatapatits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° (in je 5 Min. um 10°).

Enthält Sand in % %	Hinzugesetzt Fe_2O_3 , auf Apatit berechnet, in % %										
	5		7		9		11		13		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
18	28,21	88,3									
24	28,17	94,2	26,07	89,1							
30	27,13	98,5	25,88	96,3	13,18	49,9					
36			24,14	98,2	21,76	90,3	13,80	59,2			
42					20,50	93,6	13,20	62,9	12,45	59,5	
48							15,41	81,1	11,53	61,5	

Tabelle 29.

Einfluss des hinzugesetzten Al_2O_3 auf die Aufschliessung des Carbonatapatits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Enthält Sand in % %	Hinzugesetzt Al_2O_3 , auf Apatit berechnet, in % %									
	5		7		9		11		13	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
24	28,75	96,9	27,24	94,1						
30	26,45	97,4	24,93	94,5	21,50	82,4				
36			22,97	94,7	20,56	86,1				
42					19,92	92,5				
48							16,98	80,7		
54							15,68	83,0	14,18	76,8
									12,08	73,9

Tabelle 30.

Einfluss des hinzugesetzten CaO auf die Aufschliessung des Carbonatapatits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Enthält Sand in % %	Hinzugesetzt CaO , auf Apatit berechnet, in % % (als CaCO_3)							
	5		9		13		17	
	a	b	a	b	a	b	a	b
18	29,77	91,6						
24	29,18	96,9	25,03	86,7				
30			24,38	92,38				
36			23,68	97,7	21,60	92,7		
42					20,11	95,3	19,18	95,4
48					18,11	96,1	17,17	96,1

Oxyde äussert sich deren Einwirkung darin, dass der Apatit nicht mehr restlos citrallöslich, d. h. aufgeschlossen wird. Die Citrallöslichkeit steigt aber rasch mit dem steigenden Sandprozentatz, so dass der hemmende Einfluss dieser Oxyde gänzlich dadurch beseitigt wird, dass man etwas grössere Sandmengen zur Aufschliessung verwendet.

Ist aber die hinzugesetzte Menge der Oxyde Fe_2O_3 und Al_2O_3 grösser als ca 10%, dann wird die Aufschliessung des Apatits

auch durch erhöhten Sandzusatz, wie z. B. bei Anwesenheit von 13% Al_2O_3 durch Zusatz von 54% Sand, nicht mehr restlos.

Bei kleinerem Sandzusatz wirkt der zum Apatit hinzugesetzte CaO fast ebenso wie Fe_2O_3 und Al_2O_3 , indem das Glühphosphat nicht restlos citrallöslich wird. Seine Wirkung wird aber in allen untersuchten Fällen durch grösseren Sandzusatz aufgehoben, so dass z. B. Apatit, zu dem man 17% CaO (in Form von CaCO_3) hinzusetzte (auf Apatit berechnet), mit 42—48% Sand (auf die Apatit-CaO-Mischung berechnet) nahezu restlos aufgeschlossen wurde.

6) Charakter der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen.

Es wurde schon festgestellt, dass die bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits entstehende citrallösliche P_2O_5 -Verbindung etwa der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$ entspricht.

Da nun der estländische Phosphorit nach der Verflüchtigung des Fluors und der Carbonatapatit nach der Verflüchtigung des CO_2 eine und dieselbe Verbindung, den sogen. Oxydatapatit von der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaO}$, hinterlassen, so sollten natürlich auch die unter ähnlichen Aufschliessungsbedingungen entstehenden citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen identisch sein. In der Tabelle 25 ist aber ein Aufschliessungsversuch des Apatits angegeben, wo durch Zusatz von nur 5% Sand eine annähernd restlose ($a = 38,85$; $b = 98,5$) Aufschliessung des Apatits erzielt wurde. Da nun 5% Sand (SiO_2) zur Bildung einer Verbindung von der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$ nicht ausreicht, so muss gefolgert werden, dass auch andere citrallösliche P_2O_5 -Verbindungen, die weniger SiO_2 enthalten, entstehen können.

Es soll hierbei noch bemerkt werden, dass auch bei den Analysen der citronensauren Lösungen des aufgeschlossenen estländischen Phosphorits, ungeachtet ihrer möglichst genauen Ausführung, etwas weniger SiO_2 gefunden wurde, als der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$ entspricht, wobei die Abweichung vorläufig als Analysefehler angesehen wurde.

Man muss daraus folgern, dass entweder 1) der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung eine andere Formel mit geringerem SiO_2 -Gehalte, als die oben angegebene Formel fordert, entspricht, oder 2) es können, je nach den Umständen, zwei oder mehr P_2O_5 -Verbindungen mit verschiedenen SiO_2 -Gehalten entstehen. Nach meinen

Überlegungen wird die zweite Folgerung allerdings wahrscheinlicher sein.

Da nun anzunehmen war, dass lange Glühdauer und hohe Aufschliessungstemperatur die Entstehung der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung mit höchstem SiO_2 -Gehalte begünstige, so wurde, um eine citrallösliche P_2O_5 -Verbindung mit grösstem P_2O_5 -Gehalte zu erhalten, der Apatit durch 60 Minuten langes Glühen bei 1470° mit 30 bzw. 20% Sand aufgeschlossen.

Die citronensaure Lösung des mit 20% Sand aufgeschlossenen Apatits enthielt: 32,68% P_2O_5 ; 43,24% CaO; 0,96% SiO_2 ; von dem Niederschlage in der citronensauren Lösung wurde nach 15 Minuten langer Digestion mit 5%-ger Sodalösung 4,07% SiO_2 aufgelöst. Die Mol-Gewichte der aufgelösten Oxyde stehen also zueinander etwa im Verhältnis $CaO : P_2O_5 : SiO_2 = 10 : 3 : 1,08$.

Die citronensaure Lösung des mit 30% SiO_2 aufgeschlossenen Apatits enthielt 28,70% P_2O_5 und 0,84% SiO_2 .

Durch Digestion mit 5%-ger Sodalösung wurde vom Niederschlage in citronensaurer Lösung 3,76% SiO_2 aufgelöst. Die aufgelösten Mol-Gewichte der Oxyde P_2O_5 und SiO_2 stehen also zueinander etwa im Verhältnis $P_2O_5 : SiO_2 = 3 : 1,14$.

Man ersieht aus diesen Analysen, dass etwas mehr SiO_2 aufgelöst worden ist, als einer Verbindung von der Formel $3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ entspricht.

Es ist hierbei aber zu berücksichtigen, dass auch das in dem Rückstände der citronensauren Lösung vorhandene feinkörnige Quarz durch 5%-ge Sodalösung bei der Digestion einigermassen angegriffen wird. Wurde nämlich eine zweite, 15 Minuten (auf dem Wasserbade) dauernde Digestion des Rückstandes von der ersten Digestion mit der Sodalösung vorgenommen, so konnte noch 0,25 bis 0,5% SiO_2 aufgelöst werden.

Es ist hiernach ersichtlich, dass der citronensäurelöslichen P_2O_5 -Verbindung mit höchstem SiO_2 -Gehalte die Formel $3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ entspricht.

Es wurde nun weiter der Apatit mit 5% Sand aufgeschlossen, indem das entsprechende Apatit-Sandgemisch 60 Minuten lang bei 1470° geblüht wurde.

Die citronensaure Lösung desselben enthielt (auf die zur Untersuchung genommene Probe bezogen): 39,85% P_2O_5 ; 52,35% CaO; 2,12% SiO_2 . Von dem Niederschlage in citronensaurer Lösung

wurde durch 5%-ge Sodalösung nach 15 Minuten langer Digestion 2,85% SiO_2 aufgelöst.

Die aufgelösten Mol-Gewichte der Oxyde stehen zueinander also annähernd im Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 10 : 3 : 0,9$. Dabei wurde aber alles vorhandene SiO_2 vom Rückstande aufgelöst. Es ist daraus ersichtlich, dass in den bei der Aufschliessung entstehenden citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen in allen Fällen das Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 10 : 3$ ist, während SiO_2 in geringerer Menge, als dem Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 10 : 3 : 1$ entspricht, vorhanden sein kann.

Um nun die geringste Sandmenge (d. h. Quarzmenge), mit der die Aufschliessung des Apatits noch möglich ist, festzustellen, wurden Aufschliessungsversuche mit geringeren Sandzusätzen ausgeführt, indem das betreffende Apatit-Sandgemisch (Feinheit 5000— ∞) 60 Minuten lang bei 1490° geglüht wurde. Die Ergebnisse dieser Aufschliessungsversuche sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31.

Ergebnisse der Aufschliessung des Carbonatapatits bei geringen Sandzusätzen.

Hinzugesetzt Quarz in %	Citrallöslichkeit	
	a	b
	6,35	15,2
1	18,42	45,4
	19,05	
2	31,71	77,8
3	39,85	99,1
	38,72	

In dieser Tabelle sieht man die Citrallöslichkeit (b) durch Zusatz von 1 bzw. 2% Sand um ca 30% bzw. 62% gesteigert. Da dabei kein überschüssiger Sand vorhanden war und da die sehr hohe Glühtemperatur (1490°) und die lange Glühdauer bei der Ausführung dieser Versuche es wahrscheinlich macht, dass die vor sich gehenden Reaktionen dabei nahezu zum Gleichgewicht gekommen waren, so berechnet sich daraus die geringste Sandmenge (Quarz), mit der der Apatit noch restlos aufschliessbar wäre, zu ca 3,2% SiO_2 .

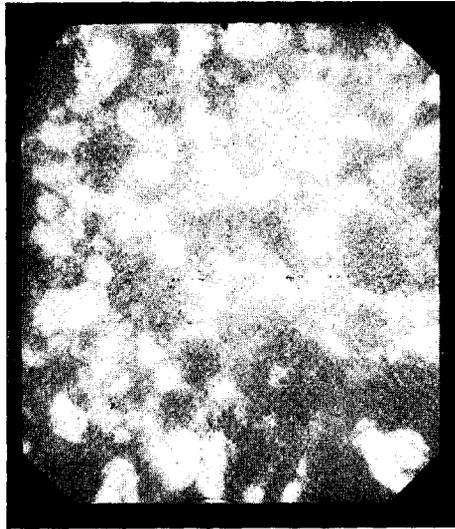
Daraus lässt sich berechnen, dass in der dabei entstehenden citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung das Mol-Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$ ca

6 : 1 betragen dürfte, d. h. dass der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung mit geringster SiO_2 -Menge etwa die Formel $6 Ca_3P_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ zukommen muss.

Je nach der vorhandenen Sandmenge und je nach den Bedingungen bei der Aufschliessung, können also der Formel $3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ oder der Formel $6 Ca_3P_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ entsprechende citrallösliche Verbindungen entstehen.

Da diese Formeln ganz ähnlich wie die der Apatite aufgebaut sind, so sollen die entsprechenden Verbindungen Meta- bzw. Orthosilikatapatite genannt werden.

Es sei hierbei auch bemerkt, dass viele Dünnschliffe der aufgeschlossenen Phosphorite und Apatite unter dem Polarisationsmikroskop untersucht wurden, wobei man den Eindruck erhielt, als bestehe die Hauptmasse derselben aus stark doppelbrechenden Kristallen.



Figur 10.

Bei aufgeschlossenen Phosphoriten oder Apatiten, die in grösserer Menge Sand (Quarz) enthielten, oder die nicht restlos aufgeschlossen waren, traten neben den erwähnten stark doppelbrechenden Stellen auch in grösserer oder kleinerer Menge Stellen von geringer Doppelbrechung auf (Quarz und Apatite sind nur wenig doppelbrechend). Wurde aber ein Dünnschliff des Carbonatapatits,

der mit 5% Sand bei 60 Minuten langer Glühdauer bei 1470° aufgeschlossen worden war, untersucht, so schien er gänzlich aus jenen stark doppelbrechenden Kristallen zu bestehen.

Die umstehende Figur 10 veranschaulicht in 150-facher linearer Vergrößerung das Bild des aufgeschlossenen Apatits im Polarisationsmikroskop bei kreuzgestelltem Polarisator-Analysator. Bei Drehung des Objektisches um 45° wurden die hellen Stellen dunkel und umgekehrt.

Es ist daraus zu folgern, dass die entsprechenden citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen, d. h. der Meta- und der Orthosilikatapatit, nach der Aufschliessung in Form stark doppelbrechenden Kristalle zurückbleiben.

B. Aufschliessung des Florida-Phosphorits.

1) Charakter des verwendeten Florida-Phosphorits.

Für die nachfolgenden Versuche wurde „Florida Pebble Phosphate“ verwendet.

Eine mittlere Probe davon enthielt: 33,60% P_2O_5 ; 46,15% CaO; 8,62% Quarzsand; 1,35% Al_2O_3 ; 0,56% Fe_2O_3 ; 3,37% F.

Es ist hierbei zu bemerken, dass nach dieser Analyse der verwendete Florida-Phosphorit etwas mehr Fluor enthält, als er enthalten sollte, wenn das Fluor nur an das Apatitmolekül gebunden wäre.

Vergleicht man die Ergebnisse der Analysen des Florida-Phosphorits mit den oben wiedergegebenen Analysen des estländischen Phosphorits, so sieht man, dass der Florida-Phosphorit, abgesehen von den vorhandenen Sandmengen, etwas mehr Fluor und Al_2O_3 enthält als der estländische Phosphorit. Der estländische Phosphorit aber enthält merklich mehr CaO und Fe_2O_3 .

Im allgemeinen jedoch haben diese beiden Phosphorite eine ähnliche Zusammensetzung.

2) Ergebnisse der Aufschliessung des Florida-Phosphorits.

Da der verwendete Florida-Phosphorit nach seiner Zusammensetzung, ebenso wie der estländische Phosphorit, ungefähr dem Fluorapatit mit geringen Zusätzen von $CaCO_3$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 u. s. w. entspricht, so ist es von vornherein ersichtlich, dass er sich auch bei der Aufschliessung sehr ähnlich verhalten muss, wie der estländische Phosphorit. Es muss also die Citrallöslichkeit der er-

haltenen Glühphosphate annähernd ebenso abhängig sein von der Glühtemperatur und -dauer, von der hinzugesetzten Sandmenge, von der Korngrösse des Phosphorits und des Sandes, von der Art der Ausführung des Glühversuchs u. s. w., wie wir dieses bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits gesehen haben.

Es wurde deshalb nicht für notwendig erachtet, alle bei der Untersuchung des estländischen Phosphorits ausgeführten Versuche mit dem Florida-Phosphorit zu wiederholen.

Vielmehr erschien es genügend, die oben entwickelte Anschauung über die Aufschliessbarkeit der Phosphorite mit Fluorapatitstruktur durch einige Aufschliessungsversuche mit Florida-Phosphorit zu bestätigen.

Die Ergebnisse der zu diesem Zweck ausgeführten Aufschliessungsversuche am Florida-Phosphorit sind in der nachfolgenden Tabelle 32 zusammengefasst. Diese Versuche wurden mit der Korngrösse 5000— ∞ des Phosphorit-Sandgemisches bei allmählich gesteigerter Temperatur im Gasofen ausgeführt.

Die Glühtemperatur wurde dabei allmählich von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert.

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, wird die Aufschliessbarkeit des Florida-Phosphorits, ganz ebenso wie die des est-

Tabelle 32.

Ergebnisse der Aufschliessung des Florida-Phosphorits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460°.

Gesamtsand in % %	Citrallöslichkeit	
	a	b
8,7	17,72	51,8
24	21,53	75,4
30	19,51 } 18,52 }	75,5
36	20,26 } 19,14 }	82,2
42	21,11	97,2

ländischen Phosphorits, durch grösseren Sandzusatz begünstigt, indem die Citrallöslichkeit des Glühphosphats mit steigenden Sandzusätzen allmählich ansteigt. Vergleicht man aber die Citrallöslichkeiten der entsprechend aufgeschlossenen Glühphosphate in den Tabellen 15 und 32, so ersieht man, dass dieselben nahezu

gleich sind. Da die geringen Abweichungen in den Grenzen der möglichen Fehler bei der Ausführung der Versuche liegen, so sind die oben gemachten Voraussetzungen dadurch bestätigt worden.

3) Einfluss der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO .

Bei der Aufschliessung des Carbonatapatits haben wir gesehen, dass ein Zusatz der Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO (CaCO_3) die Aufschliessbarkeit desselben im allgemeinen verringert (siehe die Tabellen 28, 29, 30). Bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits wurde aber die Citrallöslichkeit der Glühphosphate durch einen geringen Zusatz von Fe_2O_3 erhöht (siehe Tabelle 19).

Obwohl nun zwischen der Aufschliessung des Carbonat- und des Fluorapatits (bzw. des Phosphorits mit Fluorapatitstruktur) ein grundsätzlicher Unterschied besteht, war doch der verschiedene Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 auf die Aufschliessung des Carbonat- und des Fluorapatits befremdend, so dass eine weitere Untersuchung des Einflusses der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO auf die Aufschliessung des Fluorapatits notwendig wurde.

Da mir aber für diesen Zweck kein einigermaßen reiner Fluorapatit zur Verfügung stand, und da von den vorhandenen Phosphoriten mit Fluorapatitstruktur der Florida-Phosphorit in geringster Menge Verunreinigungen, wie Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO u. a., enthielt, so wurde gerade dieser für die nun folgenden Aufschliessungen, unter Zusatz der Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO , verwendet.

Die Aufschliessungsversuche wurden mit der Korngrösse 5000— ∞ des Phosphorit-Sandgemisches bei allmählich gesteigerter

Tabelle 33.

Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 auf die Aufschliessung des Florida-Phosphorits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Gesamtsand in % %	Zusatz von Fe_2O_3 in % %, auf sandfreien Phosphorit berechnet					
	3		6		9	
	a	b	a	b	a	b
8,7	—	—	11,28	32,1	7,94	23,3
30	—	—	15,41	60,2	—	—
36	20,53	88,1	22,58	96,2	—	—
42	20,56	97,7	20,44	97,9	19,12	94,6
48	—	—	—	—	17,81	98,4

Temperatur im Gasofen ausgeführt. Die Glühtemperatur wurde dabei wie früher von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 33, 34 und 35 zusammengefasst.

Tabelle 34.
Einfluss des hinzugesetzten Al₂O₃ auf die Aufschliessung des Florida-Phosphorits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460°.

Gesamtsand in % %	Zusatz von Al ₂ O ₃ in % %, auf sandfreien Phosphorit berechnet					
	3		6		9	
	a	b	a	b	a	b
8,7	17,66	49,9	18,89	53,7	19,59	57,5
24	17,45	63,3	—	—	—	—
30	18,14	71,3	12,93	52,5	—	—
36	17,80 19,18	79,6	14,60	65,7	—	—
42	20,31	96,4	17,69	86,6	12,27	62,0
48	—	—	17,20	94,1	10,94	61,8

Tabelle 35.
Einfluss des hinzugesetzten CaO auf die Aufschliessung des Florida-Phosphorits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460°.

Gesamtsand in % %	Zusatz von CaO in % %, auf sandfreien Phosphorit berechnet			
	6		9	
	a	b	a	b
8,7	11,06	31,3	14,95	43,8
30	13,39	54,5	—	—
36	14,81	65,7	—	—
42	18,78	91,7	17,34	87,9
48	17,86	97,6	17,00	96,1

Vergleicht man die in den Tabellen 33, 34 und 35 angegebenen Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate mit den entsprechenden, bei gleichen Sandzusätzen erhaltenen Citrallöslichkeiten in der Tabelle 32, so bemerkt man, dass der Zusatz von Fe₂O₃, Al₂O₃ und CaO die Citrallöslichkeit der Glühphosphate

herabsetzt, ausgenommen der Fall, wo nur 3 bzw. 6% Fe_2O_3 hinzugesetzt waren und die Aufschliessung mit über 30% Sand geschah, wobei die Citrallöslichkeit, ähnlich wie bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits mit bis ca 6% hinzugesetztem Fe_2O_3 , in bemerkenswerter Weise deutlich anstieg.

Da bei der Aufschliessung des Carbonatapatits durch einen Zusatz von Fe_2O_3 nicht eine derartige Erhöhung der Citrallöslichkeit hervorgerufen wurde (s. Tabelle 28), so kann die betreffende Erscheinung bei der Aufschliessung des estländischen wie des Florida-Phosphorits nur durch eine Begünstigung der Verflüchtigung des Fluors erklärt werden.

Vergleicht man die Ergebnisse in den Tabellen 33, 34 und 35 untereinander, so sieht man, dass, bei gleichgrossen Zusätzen dieser Oxyde, der Zusatz von Al_2O_3 am stärksten die Citrallöslichkeit des Glühphosphats herabsetzt.

C. Aufschliessung des Chlorapatits.

1) Charakter des verwendeten Apatits.

Für die nun folgenden Versuche war kein einigermaßen reiner Chlorapatit oder Phosphorit mit Chlorapatitstruktur im Handel zu haben, da diese überhaupt zu den Seltenheiten gehören.

Es wurden aber in dem, von der Firma Merck bezogenen, „norwegischen Apatit“, der in der Hauptmasse ein rötlicher Carbonatapatit mit nur geringem Fluorgehalte (ca 0,5%) ist, einige hellgraue Apatitstücke, die in grösserer Menge Chlor enthielten, gefunden.

Diese hellgrauen Stücke wurden aus der Hauptmasse des Apatits ausgelesen und eine mittlere Probe davon analysiert.

Die Probe enthielt: 40,04% P_2O_5 ; 52,61% CaO ; 4,19% Cl ; 0,81% Al_2O_3 ; 0,19% Fe_2O_3 ; 1,07% in verdünnter HCl nicht auflösbares (CO_2 wurde nicht bestimmt), und kein Fluor.

Da reiner Chlorapatit ca 7,6% Cl enthalten müsste, so kann dieser Apatit als eine Mischung von Chlor- und Carbonatapatit (wovon der Chlorapatit etwa 55% ausmacht) angesehen werden.

Dieser Apatit (kurz Chlorapatit genannt) wurde bei den folgenden Aufschliessungsversuchen verwendet.

2) Ergebnisse der Aufschliessung des Chlorapatits.

Obwohl der Chlorapatit und die Phosphorite von der dem Chlorapatit entsprechenden Zusammensetzung („Chlorapatitstruk-

tur“) zu den Seltenheiten gehören, ist Chlor in den Apatiten-Phosphoriten in geringerer Menge sehr verbreitet.

Es war deshalb interessant zu untersuchen, ob auch der Chlorapatit nach dieser Methode, durch Glühen mit Sand, aufschliessbar wäre.

Die Aufschliessungen wurden für diesen Zweck mit der Korngrösse 5000— ∞ des Apatit-Sandgemisches ausgeführt. Die Glühversuche wurden im Gasofen und im elektrischen Silitofen bei allmählich gesteigerter Temperatur ausgeführt, indem die Glühtemperatur von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36.

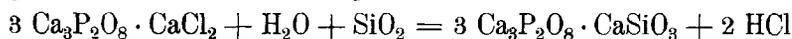
Ergebnisse der Aufschliessung des Chlorapatits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460°.

Hinzugesetzt Sand in % %	Ergebnisse im Gas- ofen		Ergebnisse im elek- trischen Ofen	
	a	b	a	b
5	36,76	92,9	29,41	74,5
18	32,80	96,2	—	—
30	23,62	98,3	28,75	98,7

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass der Chlorapatit im Gasofen mit allen verwendeten Sandmengen nahezu restlos aufgeschlossen wurde. Die im Gasofen erhaltenen Ergebnisse sind also viel besser als bei der entsprechenden Aufschliessung des Fluorapatits.

Es soll hierbei auch bemerkt werden, dass bei der Aufschliessung des Chlorapatits im Gasofen in den abziehenden Verbrennungsgasen Chlorwasserstoff nachgewiesen werden konnte, und dass in den erhaltenen aufgeschlossenen Phosphaten kein Chlor mehr vorhanden war. Es geht daraus hervor, dass, wie Fluor, auch Chlor bei der Aufschliessung verflüchtigt wird, indem HCl entsteht.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Chlor dabei nach etwa folgender Reaktion verflüchtigt wird:



Vergleicht man die bei der Aufschliessung im elektrischen Ofen erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 36) mit den entsprechenden

Ergebnissen in der Tabelle 22, so sieht man, dass die Aufschliessung des Chlorapatits auch im elektrischen Ofen viel günstigere Ergebnisse liefert als die des Fluorapatits.

D) Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel.

1) Charakter des verwendeten Phosphorits.

Der mir zur Verfügung stehende Phosphorit von der Weihnachtsinsel bestand aus weissen dichten Stücken von etwa Faustgrösse.

Eine mittlere Probe, die für die folgenden Aufschliessungen verwendet wurde, enthielt: 38,52% P_2O_5 ; 52,87% CaO; 0,66% Fe_2O_3 ; 0,69% Al_2O_3 ; 1,64% F; 0,14% Cl; 0,43% Feuchtigkeit und 0,07% durch verdünnte Salzsäure nicht Auflösbares (CO_2 wurde nicht bestimmt). Ein Phosphorit mit 38,52% P_2O_5 müsste etwa 3,46% F enthalten, wenn die gesamte P_2O_5 desselben darin als Fluorapatit vorhanden wäre.

Da diese Probe des Phosphorits von der Weihnachtsinsel aber nur 1,64% F enthielt, so können darin nur etwa 47% von der gesamten P_2O_5 in dem Fluorapatitmolekül gebunden sein, während die übrigen ca 53% P_2O_5 wohl in dem Anteil stecken, der die Carbonatapatitstruktur haben muss.

Es muss dieser Phosphorit also als etwa zur Hälfte aus Fluorapatit und zur Hälfte aus Carbonatapatit bestehend angesehen werden.

2) Ergebnisse der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel.

Die Aufschliessungsversuche am Phosphorit von der Weihnachtsinsel wurden mit der Korngrösse 5000— ∞ der betreffenden Phosphorit-Sandmischungen bei allmählicher Steigerung der Temperatur im Gasofen und im elektrischen Silitofen ausgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche, wo die Glühtemperatur allmählich von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert wurde, sind in der Tabelle 37 zusammengefasst.

Vergleicht man die bei der Aufschliessung im Gasofen erhaltenen Ergebnisse dieser Tabelle mit den entsprechenden Ergebnissen der Tabelle 32, so sieht man, dass der Phosphorit von der Weihnachtsinsel, unter sonst gleichen Aufschliessungsbedin-

Tabelle 37.

Ergebnisse der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460°.

Hinzugesetzt Sand in % %	Ergebnisse im Gas- ofen		Ergebnisse im elek- trischen Ofen	
	a	b	a	b
5	32,89	85,4	20,36	67,1
25	26,36	87,0	—	—
30	27,55	96,9	—	—
36	25,39	98,0	21,45	82,9

gungen, viel besser aufgeschlossen wurde als der Florida-Phosphorit, wo die P_2O_5 restlos im Fluorapatit vorliegt. Der Carbonatapatit wurde aber unter denselben Aufschliessungsbedingungen nahezu restlos aufgeschlossen. Also ersieht man daraus, dass die in der Tabelle 37 angeführten Ergebnisse (im Gasofen aufgeschlossen) zwischen den unter den gleichen Aufschliessungsbedingungen erhaltenen Ergebnissen des Carbonatapatits und des Fluorapatits (= Phosphorits mit Fluorapatitstruktur) liegen, wie dieses schon nach der Zusammensetzung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel vorauszusehen war.

Ein Vergleich der Ergebnisse, die bei der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel im elektrischen Silitofen erhalten wurden (Tabelle 37), mit den Ergebnissen in der Tabelle 22 führt zu demselben Schlusse.

Es wurden mit derselben Phosphoritprobe von der Weihnachtsinsel noch einige weitere Versuche ausgeführt, wobei die Glühtemperatur im Gasofen allmählich in je 5 Minuten um 10°, von 1330° bis nur 1420°, gesteigert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 38 wiedergegeben.

Tabelle 38.

Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel.
Temperatur von 1330° bis 1420° allmählich gesteigert.

Hinzugesetzt Sand in % %	a	b
30	25,04	88,2
36	24,71	95,4

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass ein Phosphorit von derartiger Zusammensetzung bei Verwendung grösserer Sandmengen (ähnlich wie der Carbonatapatit, siehe Tabelle 27) nicht bei so hoher Temperatur (bei allmählicher Steigerung derselben) geglüht zu werden braucht wie der Fluorapatit (siehe Tabelle 32 und 15), um nahezu restlos aufgeschlossen zu werden.

E. Technische Verwendbarkeit der Glühauflösung.

Wie schon bemerkt, sind die Phosphorite, die in grösserer Menge (etwas über 1%) Chlor enthalten, sehr selten, so dass sie vom technischen Standpunkte aus belanglos sind.

Die Phosphorite können daher, vom technischen Gesichtspunkt aus, etwa in folgende 3 Gruppen eingeteilt werden:

- 1) Die Phosphorite, die etwas über 80% der gesamten P_2O_5 in Form des Fluorapatits enthalten und danach als Phosphorite von Fluorapatitstruktur bezeichnet werden können.
- 2) Die Phosphorite, die etwas über 80% der gesamten P_2O_5 in Form des Carbonatapatits enthalten und daher entsprechend als Phosphorite von Carbonatapatitstruktur bezeichnet werden können.
- 3) Die Phosphorite, die zwischen 20% und 80% Fluor- und Carbonatapatit enthalten und daher Phosphorite von Fluor-Carbonatapatitstruktur genannt werden können.

In die Gruppe 1) gehören der estländische und der Florida-Phosphorit, welche eine nahezu vollständige Fluorapatitstruktur aufweisen.

Auch die Phosphorite mit Carbonatapatitstruktur sind häufig, wie z. B. Podolit, Staffelit u. a.

In die dritte Gruppe gehören die Phosphorite von einer Zusammensetzung wie sie der Phosphorit von der Weihnachtsinsel bietet.

Wie wir gesehen haben, ist von diesen Phosphoritgruppen der Phosphorit mit Carbonatapatitstruktur am leichtesten durch Kieselsäure beim Glühen aufschliessbar, da seine Aufschliessung schon bei ca 1100° beginnt und die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur rasch ansteigt (siehe Fig. 6).

Die industrielle Aufschliessung dieser Phosphoritform könnte in einem beliebigen Glühofen, in dem die Temperatur bis ca 1400° gesteigert werden kann (siehe Tabellen 26 und 27), ausgeführt werden.

Bei welcher Temperatur dabei die Glühung abgebrochen werden kann, um einen nahezu restlosen Aufschluss zu erzielen, das richtet sich selbstverständlich danach, mit welcher Geschwindigkeit die Erhöhung der Temperatur oberhalb 1100° vor sich geht, wieviel Sand verwendet wird, welche Korngrösse Phosphorit und Sand aufweisen u. s. w.

Da es aber umständlich wäre einen zerkleinerten Phosphorit zu brikettieren, so ist es wahrscheinlich, dass auch die Aufschliessung der Phosphorite mit Carbonatapatitstruktur am besten in einem Drehofen, wie beim Zementbrennen, vorzunehmen wäre.

Da Carbonatapatit-Sandgemische bei ca 10% Sand den niedrigsten Schmelzpunkt haben (sie schmelzen bei ca 1410°), und da die sandarme Phosphoritmasse die Ofenwände angreifen würde, so wäre die Aufschliessung wahrscheinlich am besten in einem Drehofen auszuführen, dessen Sinterungszone ein kieselsäurereiches Futter hat, wobei das Phosphorit-Sandgemisch über 10% (z. B. 20 bis 30%) Sand enthalten sollte.

Wie man aus der Tabelle 27 ersieht, kann man in diesem Falle, um einen möglichst vollständigen Aufschluss des Phosphorits zu erzielen, das Glühen schon bei ca 1420° abbrechen.

Die Glühaufschliessung der Phosphorite von Fluorapatitstruktur wurde schon bei dem estländischen Phosphorit besprochen.

Wir sahen dabei, dass die Aufschliessung derartiger Phosphorite wahrscheinlich auch am besten in einem Drehofen (wie beim Zementbrennen), mit kieselsäurereichem Ofenfutter in der Sinterungszone, auszuführen wäre, wobei die durchziehenden Verbrennungsgase und die fortwährende Bewegung der Phosphoritmasse die Verflüchtigung des Fluors begünstigen. Deswegen wäre der aufzuschliessende Phosphorit auch in etwas grobkörniger Form und mit grösserer Sandmenge zu nehmen.

Bei einer solchen Ausführung der Aufschliessung ist zu erwarten, dass auch Phosphorite mit Fluorapatitstruktur restlos aufgeschlossen werden, wenn die Glühtemperatur bis ca 1460° gesteigert wird.

Je nach der Menge des Fluors in den Phosphoriten von Fluor-Carbonatapatitstruktur, sollen dieselben Aufschliessungsbedingungen, wie bei der Aufschliessung der Phosphorite von

Fluorapatitstruktur, mehr oder weniger erfüllt werden, um eine gute Aufschliessung des Phosphorits zu erzielen (siehe auch die Tabellen 37 und 38).

Es soll hierbei bemerkt werden, dass ein besonderer Wert dieser Aufschliessungsmethode der Phosphorite noch darin besteht, dass nach ihr die Phosphorite, die in zu grosser Menge Fe_2O_3 und Al_2O_3 enthalten, um auf Superphosphat verarbeitet zu werden (z. B. 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), verwertet werden könnten, wie wir es bei den in den Tabellen 28, 29 und 33, 34 angegebenen Aufschliessungsversuchen gesehen haben.

Zusammenfassung.

Die Ausführungsform der Aufschliessung der Phosphorite durch Kieselsäure hängt ab von der Apatitform, in der die Phosphorsäure im Phosphorit gebunden ist, so dass man bei derartigen Aufschliessungen zwischen Fluor-, Chlor- und Carbonatapatiten, bzw. zwischen Phosphoriten von Fluor-, Chlor- und Carbonatapatitstruktur unterscheiden muss.

Als Vertreter der Phosphorite mit der Fluorapatitstruktur wurde die Aufschliessbarkeit des estländischen und auch des Florida-Phosphorits untersucht, wobei folgendes beobachtet wurde:

- 1) eine lebhaftere Aufschliessung beginnt bei ca 1370°, und die pro Zeiteinheit aufgeschlossene P_2O_5 -Menge steigt im allgemeinen mit steigender Temperatur;
- 2) bei feingemahlenem Phosphorit (5000—∞) ist die Aufschliessung desto vollständiger, je grössere Sandmengen man zu dem Phosphorit hinzusetzt (bis ca 42% Sand);
- 3) bei grobkörnigem Phosphorit fällt, von etwa 8% Sand angefangen, mit zunehmendem Sandprozentatz die Aufschliessbarkeit bis 18% Sand, um dann bei weiteren Sandzusätzen wieder anzusteigen;
- 4) bei der Aufschliessung von estländischem Phosphorit mit über 18% Sand hat ersterer in ungemahlenem Zustande eine optimale Korngrösse;
- 5) bei der Aufschliessung mit feingemahlenem Sande (z. B. von der Korngrösse 5000—∞) erhält man bessere Ergebnisse, als bei der Aufschliessung mit einer gleichen Menge grobkörnigen Sandes;
- 6) diese Phosphorite können bei allmählicher Steigerung der Glühtemperatur (etwa wie beim Zementbrennen) bis 1460° (ohne Glühung bei einer konstanten Temperatur) restlos aufgeschlossen werden;

- 7) bei kleineren zur Aufschliessung verwendeten Sandmengen wird die Aufschliessung durch einen Zusatz von ca 6% Fe_2O_3 begünstigt;
- 8) im elektrischen Glühofen sind im allgemeinen ähnliche, aber bedeutend geringere Ergebnisse (d. h. geringere Prozentsätze aufgeschlossener P_2O_5) erzielt worden als im Gasofen (mit innerer Heizung);
- 9) der Zusatz grösserer Mengen CaO (z. B. 17%) zu dem Phosphorit kann durch Anwendung entsprechend grösserer Sandmengen bei der Aufschliessung unschädlich gemacht werden;
- 10) grössere Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Zusätze (über 10%) erschweren die Aufschliessung des Phosphorits sehr;
- 11) der Phosphorit wird in dem Masse aufgeschlossen, wie das Fluor verflüchtigt wird;
- 12) die bei der Aufschliessung entstehende citrallösliche P_2O_5 -Verbindung entspricht etwa der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$.

Bei der Aufschliessung des Carbonatapatits wurde festgestellt:

- 1) dass seine Aufschliessung durch Kieselsäure schon bei ca 1100° beginnt; die pro Zeiteinheit aufgeschlossene P_2O_5 -Menge steigt, von der genannten Temperatur anfangend, mit steigender Glühtemperatur rasch an;
- 2) dass er restlos aufgeschlossen wurde, wenn man die Glühtemperatur (in je 5 Min. um 10°) allmählich bis zu etwa 1400° steigerte;
- 3) dass (ebenso wie bei der Aufschliessung des Phosphorits mit Fluorapatitstruktur) auch ein grösserer Gehalt von CaO (z. B. 17% CaO) bei der Aufschliessung durch Verwendung grösserer Sandmengen unschädlich gemacht werden kann;
- 4) dass der Zusatz von etwas über 10% Fe_2O_3 oder Al_2O_3 die Aufschliessung des Apatits stark beeinträchtigt; die schädliche Wirkung dieser Oxyde lässt sich durch grösseren Zusatz von Sand nicht beseitigen;
- 5) dass, je nach den Aufschliessungsbedingungen und der zu dem Apatit hinzugesetzten Sandmenge, citrallösliche P_2O_5 -Verbindungen, die den Formeln $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$ und $6 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ entsprechen, entstehen;

- 6) dass die Gaszirkulation bei der Aufschliessung des Carbonatapatits die letztere nicht weiter befördert (wie bei der Aufschliessung des Fluorapatits).

Bei der Aufschliessung eines Apatits, der etwa zur Hälfte aus Carbonatapatit und zur Hälfte aus Chlorapatit bestand, wurde nachgewiesen, dass diese Aufschliessung sowohl im Gasofen wie im elektrischen Siltofen leichter durchführbar ist, als die Aufschliessung des Phosphorits mit Fluorapatitstruktur.

Die mit Winterroggen ausgeführten Vegetationsversuche zeigten, dass die Phosphorsäure des mit Kieselsäure durch Glühen aufgeschlossenen estländischen Phosphorits etwa in zweimal grösserer Menge durch Roggenkeimlinge aufgenommen werden war, als die des Thomasmehls.

Literaturverzeichnis.

- 1) Glühaufschliessungsmethode der Phosphorite des „Vereins der chemischen Fabriken Rhenania A/G“:
F. P. (französisches Patent) Nr. 2274/1913, referiert C 21 IV 1001.
E. P. (englisches Patent) Nr. 235.860 und 237.875, referiert C 26 I 1023.
E. P. Nr. 242.512, referiert C 26 I 1698.
F. P. Nr. 598.203, referiert C 26 I 2139.
D. R. P. (deutsches Reichspatent) Kl. 16 Nr. 401.843, referiert C 24 II 2608.
Chem. Zeitung 44, 738: Zusammensetzung der Rhenaniaphosphate, ref. C 20 IV 676.
Dr. A. Messerschmidt, Das Rhenaniaphosphat. Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 294 und 537.
- 2) C. Schmidt, Agrikulturchemische Untersuchungen. Liv-Estländische Jahrbücher der Landwirtschaft 14, 169—173.
- 3) A. Kupffer, Über die chemische Constitution baltisch-silurischer Schichten. Archiv der Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands 1870.
- 4) A. Mickwitz, Über die Brachiopodengattung *Obolus* Eichwald. Zapiski Imperatorskoj Akademii Nauk 1896, S. 102.
- 5) Dr. M. v. Wrangell, Ein estländischer Rohphosphat. Versuchs-Station 1920, Heft 1.
- 6) Dr. M. v. Wrangell, Phosphorsäureaufnahme und Bodenreaktion. Berlin 1920.
- 7) A. Öpik, Der estländische Obolenphosphorit. Manuskript. Estländisches Handelsministerium.
- 8) Agr. A. Ümarik, Eesti fosforiit. Agronomiam 1921, Nr. 1.
- 9) Agr. Liideman, Eesti ja Vjatka fosforiitide võrdluskatse. Agronomiam 1924, Nr. 12.
- 10) Neubauer, Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen. Lemmermanns Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Düngung 1923, S. 330—362.
- 11) E. Bourban, Phosphorsäure und Kalk. Zeitschr. f. angew. Chem. 40 (1927), 1581.
- 12) Einige weitere Glühaufschliessungsmethoden der Phosphorite sind behandelt in:
D. R. P. Kl. 16 Nr. 114.482, referiert in C 00 II 1094.
D. R. P. Kl. 16 Nr. 137.345, referiert in C 06 I 1308.
D. R. P. Kl. 16 Nr. 224.077, referiert in C 10 II 520.
D. R. P. Kl. 16 Nr. 234.491, referiert in C 11 II 319.
D. R. P. Kl. 16 Nr. 258.790, referiert in C 13 I 1482.

- D. R. P. Kl. 16 Nr. 270.329, referiert in C 14 I 930.
D. R. P. Kl. 16 Nr. 282.461, referiert in C 15 I 585.
D. R. P. Kl. 16 Nr. 321.776, referiert in C 20 IV 283, siehe auch dazu Giorn.
chim. ind. 2, 8—9, referiert in C 20 IV 84.
A. P. (amerikanisches Patent) Nr. 1 435.571, referiert C 23 IV 195.
A. P. Nr. 396.975, referiert C 24 I 235.
E. W. Guernsey and Y. Yee, The preparation and chemical nature
of calcined phosphate. Industrial a. Engin. Chem. 16, 228.
E. P. Nr. 536.605, referiert in C 24 I 442.
D. R. P. Kl. 16 Nr. 317.919, referiert in C 20 II 448.
F. P. Nr. 600.734, referiert in C 26 I 2736.
A. P. Nr. 589.197, Nr. 588.266, Nr. 721.489, Nr. 1.120.917.
-

Verzeichnis der Tabellen.

I. Aufschliessung des estländischen Phosphorits.

1. Löslichkeit der Phosphorite in 2%-ger Citronensäure	9
2. Ergebnisse der Vorversuche	11
3. Ergebnisse bei verschiedener Glühtemperatur und -dauer	18
4. Ergebnisse mit der Feinheitsfraktion 900—5000	20
5. Ergebnisse der parallelen Aufschliessungsversuche der Feinheitsfraktionen 5000— ∞ und 900—5000	22
6. Einfluss der hinzugesetzten Sandmenge auf die Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000	24
7. Einfluss der hinzugesetzten Sandmenge auf die Aufschliessung der Feinheitsfraktion 5000— ∞	26
8. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 5000— ∞ mit hinzugesetztem Sande von der Korngrösse 900—5000	27
9. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 mit hinzugesetztem Sande von der Korngrösse 5000— ∞	28
10. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktionen 2500—5000 und 5000—10.000	29
11. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 100—225 mit Sand von der Korngrösse 900—5000	30
12. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 mit Sand von der Korngrösse 900—5000	31
13. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 5000— ∞ bei 15 Minuten langer Glühdauer	32
14. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 bei 15 Minuten langer Glühdauer	33
15. Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur mit der Feinheitsfraktion 5000— ∞	34
16. Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur mit der Feinheitsfraktion 4—225	34
17. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 mit Sand von der Korngrösse 5000— ∞ bei allmählich gesteigerter Temperatur	35
18. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 bei allmählicher Temperatursteigerung in je 5 Min. um 20°	36
19. Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3	37
20. Citrallöslichkeit als Funktion der Korngrösse	38

21. Citratlöslichkeit als Funktion der Korngrösse	39
22. Ergebnisse der Aufschliessung im elektrischen Ofen	40
23. Einfluss der Glühtemperatur im elektrischen Ofen	41
24. Ergebnisse der Vegetationsversuche	49

II. Aufschliessung einiger ausländischer Phosphorite bzw. Apatite.

25. Einfluss der Sandmenge auf die Aufschliessung des Carbonatapatits .	50
26. Abhängigkeit der Citratlöslichkeit von der Glühtemperatur	51
27. Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur	53
28. Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3	54
29. Einfluss des hinzugesetzten Al_2O_3	55
30. Einfluss des hinzugesetzten CaO	55
31. Ergebnisse bei geringeren Sandzusätzen	58
32. Ergebnisse der Aufschliessung des Florida-Phosphorits	61
33. Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 auf die Aufschliessung d. Flor.-Phosph.	62
34. Einfluss des hinzugesetzten Al_2O_3 auf die Aufschliessung d. Flor.-Phosph.	63
35. Einfluss des hinzugesetzten CaO auf die Aufschliessung d. Flor.-Phosph.	63
36. Ergebnisse der Aufschliessung des Chlorapatits	65
37. Ergebnisse der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel	67
38. Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel. Temperatur von 1330° bis 1420° allmählich gesteigert	67

Inhalt.

Vorwort	3
-------------------	---

I. Aufschliessung des estländischen Phosphorits.

1) Charakter des estländischen Phosphorits	5
2) Vorkommen des estländischen Phosphorits	6
3) Landwirtschaftliche Verwendung des estländischen Phosphorits	7
4) Vorversuche	10
5) Glühofen. Temperaturmessung	12
6) Analytische Untersuchungsmethoden	16
7) Ermittlung der optimalen Aufschliessungsbedingungen	17
8) Einfluss der Sandmenge	23
9) Einfluss der Korngrösse des Sandes	27
10) Einfluss der Korngrösse des Phosphorits	28
11) Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glühdauer	32
12) Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur	33
13) Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3	36
14) Citral- und Citratlöslichkeit des erhaltenen Produktes als Funktion seiner Korngrösse	38
15) Aufschliessung im elektrischen Ofen	39
16) Bei der Aufschliessung vor sich gehende Reaktionen	41
17) Sinterungsgrad. Verglasungstemperatur	43
18) Einige Folgerungen	44
19) Technische Verwendbarkeit der Methode	46
20) Vegetationsversuche	47

II. Aufschliessung einiger ausländischer Phosphorite bzw. Apatite.

A. Aufschliessung des Carbonatapatits.

1) Charakter des verwendeten Apatits	49
2) Einfluss der Sandmenge auf die Aufschliessung	50
3) Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glüh Temperatur	51
4) Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur	52
5) Einflüsse der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO	54
6) Charakter der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen	56

B. Aufschliessung des Florida-Phosphorits.

1) Charakter des verwendeten Florida-Phosphorits	60
2) Ergebnisse der Aufschliessung des Florida-Phosphorits	60
3) Einfluss der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO	62

C. Auflöserung des Chlorapatits.

- | | |
|--|----|
| 1) Charakter des verwendeten Apatits | 64 |
| 2) Ergebnisse der Auflöserung des Chlorapatits | 64 |

D. Auflöserung des Phosphorits von der
Weihnachtsinsel.

- | | |
|---|----|
| 1) Charakter des verwendeten Phosphorits | 66 |
| 2) Ergebnisse der Auflöserung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel | 66 |

E. Technische Verwendbarkeit der Glühauflöserung. 68

Zusammenfassung	71
Literaturverzeichnis	74
Verzeichnis der Tabellen	76

AUS DER I. CHIRURGISCHEN KLINIK DER UNIVERSITÄT TARTU (DORPAT)
DIREKTOR: PROF. DR. MED. K. KONIK

ZUR BEHANDLUNG UND PROGNOSE DER LUXATIONSBRÜCHE DES HÜFTGELENKS

VON

DR. MED. U. KARELL

TARTU (DORPAT) 1930

K. Mattiesens Buchdruckerei Ant.-Ges., Tartu (Dorpat).

Die Beckenbrüche gehören seit alters her zu den seltenen traumatischen Verletzungen. So fand *Malgaigne* (1847) unter den im Hôtel Dieu behandelten 2 358 Frakturen nur 10 Beckenbrüche, d. h. 0,4%. *Brunns* (1886) rechnet mit 0,3%, *Rose* (1865) und *König* (1886) mit 1% und *Steinthal* (1913) gibt die Ziffer 1,6% an. *Hirsch's* (1911—1923) Material stammt aus den Bergwerken und zeigt schon 5,3% aller Frakturen als Beckenbrüche. *Anders Westerbörn* (1928) fand unter 14 514 in den 4 grössten Krankenhäusern Schwedens behandelten Frakturen 306 Beckenbrüche, d. h. ungefähr 2% oder 10/100 aller Verletzungen. Der eigentliche Pfannenbruch ist noch seltener und macht nach *Westerborns* Angaben etwa 0,3% aller Frakturformen aus.

Infolge der Seltenheit dieser Art von Verletzungen sind auch unsere Kenntnisse darüber lückenhaft, besonders über die Klinik der Beckenbrüche. Die ausführlichsten Arbeiten über die Beckenbrüche, welche auf Grund von Experimenten und pathologisch-anatomischen Studien die Frage zu klären bestrebt sind, stammen aus der vorröntgenologischen Zeit (*Malgaigne*, *Hamilton*, *Messerer*, *Féré*, *Peruchet*, *Cottalorda*, *Breus & Kolisko*, *Tillmanns*). Jedoch vermochten die erwähnten Untersuchungen nur teilweise zur Klärung der klinischen Seite der Frage beizutragen. Schon die Tatsache, dass in den Statistiken der letzten Zeit die Beckenbrüche höhere Prozentsätze aufweisen, beweist, dass Verletzungen dieser Art häufiger erkannt worden sind. Die Wichtigkeit der Röntgenuntersuchung dabei braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Bei einem solchen Sachverhalt, wo nicht nur praktische Ärzte, sondern auch Ärzte grösserer Stadtkrankenhäuser selten Gelegenheit haben diese Verletzungen zu beobachten, halten wir es für angebracht, die Frage gelegentlich eines neuen Falls noch einmal zu berühren.

Nach den Literaturangaben (*Cottalorda*, *Westerborn*, *Henschen* u. a.) entstehen die Pfannenbrüche durch

Trauma gegen die Trochanterregion, Stoss gegen das Tuber ischii, Zusammendrückung des Beckens in sagittaler Richtung, Fall auf die Füsse, Quetschung durch Erdrutsch, Überfahren u. dgl. Die gewöhnlichste Ursache von Pfannenbrüchen ist nach Westerborn Stoss gegen die Trochantergegend. Eine grosse Rolle bei der Entstehung des Pfannenbodenbruches spielt die Festigkeit des Schenkelhalses. Dadurch ist die grössere Häufigkeit dieses Bruches bei Männern als bei Frauen zu erklären. Für die Entstehung und Art der Pfannenbrüche scheint auch die Richtung der Gewalt massgebend zu sein. So werden die sogenannten Zentralluxationen nur durch die Wirkung einer gewaltsamen Kraft in der Richtung des Schenkelhalses verursacht (Westerborn). Für die Entstehung und Form der Nebenverletzungen des Beckens soll die Stellung des Beines während des Trauma von Wichtigkeit sein: in der Auswärtsrotationsstellung sollen zugleich die vorderen Beckenteile und in der Einwärtsstellung die hinteren gebrochen werden. So lässt sich nach der Form des Bruches einigermassen auch der Entstehungsmechanismus desselben erklären. Das Gesagte gilt natürlich für die Form der durch direkte Wirkung einer gewaltsamen Kraft erzeugten Brüche des Pfannenbodens. Unter den obenerwähnten Ursachen finden wir aber auch indirekte Kraftanwendung, wie Quetschung in sagittaler Richtung, Fall auf die Füsse u. s. w. In diesen Fällen ist es schwieriger die Entstehung des Bruches bloss nach der Form desselben zu beurteilen.

Nach Westerborn's Untersuchungen kommt der Pfannenbruch nur ausnahmsweise isoliert vor: meistens ist er von anderen Brüchen der Beckenknochen begleitet, am häufigsten von solchen der vorderen Teile. Den Widerspruch dieses Satzes mit den Angaben der übrigen Literatur erklärt Westerborn durch unvollständige oder schwer zu deutende Röntgenbilder.

Die Diagnose und Symptomatologie der Pfannenbrüche ist gerade in solchen Fällen sehr schwer zu definieren, wo schwere klinische Erscheinungen fehlen und infolgedessen auch die Röntgenuntersuchung unterlassen oder nur unvollständig ausgeführt worden ist. Schon manche Beckenbrüche sind gemäss der Diagnose „Hüftkontusionen“ längere Zeit mit ungenügendem Erfolge behandelt und erst bei der zwecks Rentenfestsetzung gemachten Aufnahme diagnostiziert worden. Wichtige Angaben für die Diagnose oder wenigstens den Verdacht des Pfannenbruches oder Beckenbruches beliebiger Form liefert die Rektaluntersuchung. Oft lässt

sich dadurch, wenn nicht gerade eine Dislokation der Fragmente, so doch wenigstens ein Hämatom oder Empfindlichkeit nachweisen und damit der Verdacht begründen, dass ein Becken- resp. Pfannenbruch vorliegt. Die endgültige Diagnose hängt natürlich von der Röntgenuntersuchung ab. In Anbetracht der Möglichkeit mehrfacher Brüche ist immer die Aufnahme des ganzen Beckens, und zwar womöglich auch stereoskopisch, erforderlich. Wie wir weiter unten sehen werden, können in manchen Fällen nur dadurch diagnostische Irrtümer vermieden werden.

Die Behandlung der Pfannenbodenbrüche mit Luxation bezweckt nach *Westerbörn* zwei Momente: 1. die Einrenkung des Schenkelkopfes und 2. die Fixation desselben an seinem alten Platz. Wir möchten dazu noch ein drittes Moment hinzufügen — die Vorbeugung der späteren Arthritis deformans.

Das erstere Ziel zu erreichen ist, sogar bei frischen Fällen, oft mit grösster Schwierigkeit verbunden. Die Repositionsversuche sind äusserst erschwert durch das Zusammenziehen der Beckenmuskulatur und die dadurch bedingte Einkeilung des Schenkelkopfes; in vielen Fällen sind sie sogar unmöglich. Manche Autoren empfehlen daher die Dauerextension in der Richtung des Schenkelhalses (*Bardenheuer*, *Roux*, *Franke*, *Melchior*), sowie blutige Reposition (*Lambotte*, *Vaughan*). Obwohl die genannten Autoren es nur mit der zentralen Luxation zu tun hatten, bleiben mutatis mutandis dieselben Schwierigkeiten auch für die anderen Dislokationen des Schenkelkopfes bestehen. *Westerbörn* bringt in seinem Buche 3 Krankengeschichten über Pfannenbruch mit äusserer Luxation. In einem Fall ist nichts über sofortige Repositionsversuche gesagt, und der Patient ist mit Extension behandelt worden. Beim zweiten gelang die Reposition unter „bedeutenden Schwierigkeiten. Man hörte Knacken und Krepitationen im Becken. Der vordere Teil der r. Beckenhälfte ging mit. Erst durch sehr kräftige Fixation desselben und durch starkes Ziehen an dem in der Hüfte rechtwinklig gebeugten und leicht abduzierten Bein gelang es die Luxation zu reponieren, was mit einem hörbaren Knacken geschah“. Beim dritten Fall „misslang der Versuch dieselbe (Luxation) unblutig zu reponieren und der Kranke musste operiert werden“.

Wie bei der gewöhnlichen Hüftgelenkluxation, bietet auch beim Pfannenbruch mit Luxation der Muskelspasmus den schwierigsten Widerstand, den man zu überwinden hat. Dieser Wider-

stand kommt aber bei der Repositionsmethode nach *Dschanelidze* fast gar nicht mehr in Frage. Deshalb halten wir uns derzeit wenigstens bei allen frischen Fällen für berechtigt, die direkte unblutige Reposition in der Narkose als Methode der Wahl zu empfehlen. Mit Hilfe dieser Methode erspart man dem Patienten eine weitere Traumatisierung bei der Reposition und eine langdauernde Narkose, was bei dem Chokzustand des Verletzten durchaus nicht belanglos sein dürfte. So ist die „technisch schwierigste“ Aufgabe der Reposition des Kopfes am besten zu erledigen. Die nächste Aufgabe ist, das Einrenkungsergebnis durch Fixation im Gipsverbande oder Extension festzuhalten. Bekanntlich bleibt noch längere Zeit trotz solcher Nachbehandlung die Gefahr der sekundären Verschiebung bestehen. Am meisten aber wird die Prognose durch späteres Auftreten der deformierenden Arthritis getrübt. *Westerbörn* bezeichnet die Prognose in „Fällen von Pfannenbruch + Luxation („äussere“) als überaus ernst“. Warum gerade in diesen Fällen (auch wenn die Fragmente des Pfannenbodens gleich nach der Einrenkung keine Dislokation aufweisen) die spätere Arthritis deformans einzutreten pflegt, bleibt äusserst rätselhaft. *Westerbörn* führt als Ursache der Deformierung die Zirkulationsstörungen infolge des Losreissens und der Zersetzung der Gelenkkapsel und des Abreissens des Ligamentum rotundum an. Diese Erklärung scheint jedoch nicht erschöpfend zu sein, da die Deformierungen erst später auftreten, in einem Stadium, wo die Zirkulation schon längst wiederhergestellt sein dürfte. Ausserdem sind bei einfachen Hüftgelenkluxationen (wo dieselben Zirkulationsstörungen bestehen sollten) noch nie derartige Deformierungen bekanntgegeben worden. Unseres Erachtens könnte dabei eher die durch Trauma bedingte Osteoporose, welche die distalen Skeletteile und den am meisten belasteten Femurkopf betrifft, massgebend sein. Anhaltspunkte für die eben geäusserten Behauptungen dürften auch aus der folgenden Krankengeschichte zu entnehmen sein.

Patient A. S., Landarbeiter, 22 J. Diagnose: Luxatio iliaca sin. + fractura acetabuli. Krankenhausaufenthalt: 9. XI. 26 — 2. VI. 27 und 20. IV. 28 — 14. V. 28. Wurde bis zum Nacken von abstürzenden Erdmassen verschüttet. Bei der Aufnahme in die Klinik war das linke Bein stark nach innen rotiert und flektiert. Die linke Hüftengegend stark angeschwollen. Aktive und passive Bewegungen unmöglich wegen Schmerzen. Das linke Bein etwa

um 5 cm verkürzt. Empfindlichkeit über der linken Leistenbeuge und der linken Kreuzdarmbeinfuge. Krepitationen. Kein Blut im Harn. P. rectum: Anschwellung und Empfindlichkeit in der linken Hüftgelenkregion. Die Diagnose wurde auf Beckenbruch + Hüftbeinverrenkung gestellt. Die Röntgenaufnahme (Abb. 1) zeigt eine von dem inneren unteren Teile des Darmbeines quer nach unten aussen durch die Pfanne verlaufende Bruchfläche, eine Lockerung der Kreuzdarmbeinfuge und die Absprengung eines Teiles des Hüft-



Abb. 1.

beinkopfes. Durch den letztgenannten Umstand wurde die grösste Vorsicht bei der auch sonst sehr mühevollen Einrenkung geboten. Von den Einrenkungsmethoden wählten wir die von Collin und von Colombot vorgeschlagene und neuerdings von Dschanelidze wieder aufgenommene und vervollständigte Methode, nämlich in der Bauchlage des Kranken. Um die Operation möglichst schonend auszuführen, wurde kein Versuch ohne Narkose unternommen. Der Kranke wurde, nachdem er auf dem Rücken eingeschlafert worden war, nach Eintritt tiefer Narkose sofort in Bauchlage auf den Tisch gelegt. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Lig. Pouparti der luxierten linken Seite parallel dem

Tischrande zu liegen kam; das Becken ruhte also mit seinen Spinae ilei ant. sup. und seinem Schambein auf dem Tisch, welcher mit einem flachen Kissen gepolstert war und somit eine unbewegliche und schonende Stütze für das Becken bot. Das luxierte Bein wurde gehalten und allmählich vom Tisch herabhängend gelassen; es stellte sich bald unter rechtem Winkel im Hüftgelenk ein. Um die weitmögliche Entspannung der Beckenmuskulatur zu erzielen, wurde einige Minuten gewartet, und darauf der Unterschenkel von der linken Hand des Chirurgen oberhalb des Sprunggelenkes gefasst und unter rechtem Winkel im Kniegelenk gebogen. Dabei stellte sich der Operateur zwischen der luxierten Extremität und dem Tische auf, indem das Bein vom Tische etwas abgeführt wurde. Dadurch wurde unwillkürlich zugleich die Rotation des Beines nach innen und die Abduktion desselben bewirkt. Nun stützte sich der Operateur mit seinem rechten Knie in die Kniekehle des Kranken und drückte sie vorsichtig nach unten herab. Dabei drückte er mit der rechten Hand auf das Kreuz und fixierte damit das Becken. Es bedurfte keines grösseren Kraftaufwandes, bis man das charakteristische Knacken vernahm, und der Oberschenkel war eingerenkt. Der Patient wurde sofort in die Rückenlage gebracht, und die hierauf gemachte Rö-Aufnahme (Abb. 2) ergab folgendes: die Fragmente sind tadellos reponiert und der Femurkopf sitzt an der richtigen Stelle in der Pfanne; das Acetabulum schmiegt sich sehr exakt an die Oberfläche des Caput f. an. Es ergab sich ausserdem, dass wir in der Deutung des ersten Röntgenogrammes einen Fehler begangen hatten. Es wurde nämlich die Fissur im Gelenkhals durch einen Spalt im abgerissenen Pfannenrandfragmente, also nur durch die Überlagerung vorgetäuscht. Dieser Fehler, dem wir durch eine stereoskopische Aufnahme sicher hätten entgehen können, war jedoch für das Gelingen der Reposition belanglos. Um das Repositionsergebnis festzuhalten, wurde das verletzte Bein mit 10 kg Extensionsgewicht versehen. In der ersten Woche nach der Reposition hatte der Patient bis 37,9 Fieber, was wohl auf die Resorption der Hämatome zurückzuführen war. Die Rö-Kontrolle nach 3 Wochen ergab dasselbe Bild wie gleich nach der Einkerung. Nach vierwöchentlicher Extensionsbehandlung wurde mit der Massage und passiven Bewegungen begonnen. Nach 45 Tagen war das Sitzen erlaubt und nach 64 Tagen wurde der Patient als völlig hergestellt entlassen. Die Bewegungen im Hüft-

gelenk waren vollkommen frei, und P. vermochte sich ohne Stock fortzubewegen.

Nachverlauf. Da es sich um unsere ersten Erfahrungen in der Behandlung derartiger Luxationsfrakturen handelte, waren wir mit dem erzielten Erfolge vollkommen zufrieden, und der Patient wurde nicht besonders streng vor schweren Arbeiten gewarnt. Am 20. IV. 28, also nach 14 Monaten, wurde der Patient wieder aufgenommen. Nach der Entlassung im

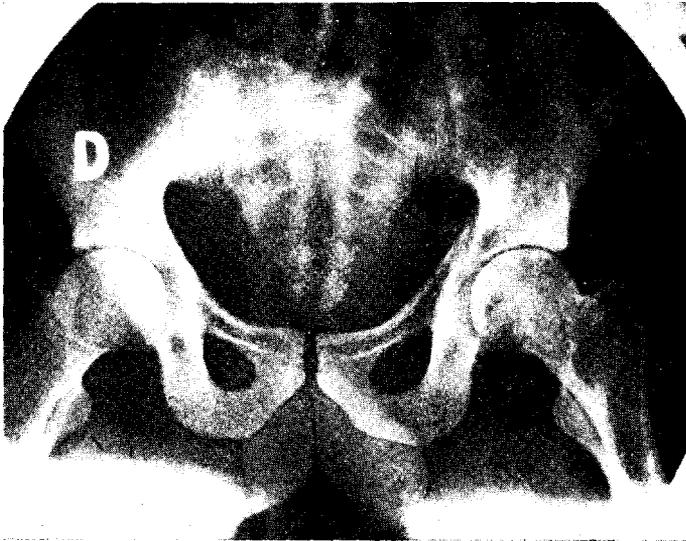


Abb. 2.

Februar 1927 soll er gleich seinem Beruf als Landarbeiter nachgegangen sein und im Laufe von 3 Monaten ohne jegliche Beschwerden die schwierigsten Arbeiten geleistet haben. Nach Ablauf dieser Frist fing das verletzte Bein allmählich an zu schmerzen, was beim Lastheben äusserst störend war. Bis Dezember 1927 hat er jedoch alle Landarbeiten geleistet; von da ab konnte er aber das Zimmer nicht mehr verlassen. Zuweilen soll die geringste Bewegung peinliche Schmerzen verursacht haben. Am 13. II. 28 zum Militärdienst einberufen und nach 12 Tagen auf Grund einer Rö-Aufnahme entlassen. Bei der Aufnahme ergab sich folgender Status: mässige Atrophie der Ober- und Unterschenkelmuskulatur links. Umfang des rechten Oberschenkels

46 cm, des linken 42 cm; Unterschenkel r. 34 cm, l. 30 cm. Keine augenscheinliche Verkürzung des linken Beines. Die Bewegungen im Knie- und Fussgelenk frei, im Hüftgelenk nur Flexion bis 90°. Abduktions- und Adduktionsbewegungen weder aktiv noch passiv möglich. Die Röntgenaufnahme (Abb. 3) zeigt eine horizontale Abplattung des Pfannendaches mit Knochenauflagerungen am hin-



Abb. 3.

teren Teile des Daches, die sich auch an der Eminentia und am unteren Pfannenrande finden. Dementsprechend ist auch das Caput femoris deformiert: es scheint den obersten Teil seiner kugeligen Gestalt in eine annähernd zylindrische verwandelt zu haben, wodurch aus einem Kugelgelenk ein Scharniergelenk geworden ist.

Da der Patient trotz erneuter Extensionsbehandlung keine nennenswerte Besserung aufwies, wurde er mit einem Brunsschen Gehapparat versehen entlassen.

Auf Grund dieses Falles und anderweitiger Erfahrungen möchten wir für die künftige Behandlung derartiger Fälle folgende Richtlinien aufstellen:

1. In den auf Beckenbruch verdächtigen Fällen ist die Rektaluntersuchung nie zu unterlassen.

2. Für die genaue Diagnose ist die stereoskopische Aufnahme des ganzen Beckens, um eine richtige Vorstellung über die Zahl und den Verlauf der Bruchflächen zu gewinnen, von Wichtigkeit.

3. Für die Einrenkung der Luxationsbrüche ist als die schonendste und zweckmässigste die Methode nach D s c h a n e l i d z e zu bevorzugen.

4. Sofortige Einrenkung + zweimonatliche Extensionsbehandlung und Massage schliessen kaum den späteren Eintritt der Arthritis deformans aus.

5. Zwecks Vorbeugung der Arthritis deformans soll nach Abschluss der klinischen Behandlung, ungeachtet der erzielten vollkommenen Funktionsfähigkeit, wenigstens noch im Laufe eines Jahres der B r u n s'sche Gehapparat getragen werden.

6. Zur Erklärung der später eintretenden Arthritis deformans und ihrer Vorbeugung sind weitere Beobachtungen und systematische Studien erforderlich.

Z u s a m m e n f a s s u n g: Es handelt sich um einen Pfannenbruch mit luxatio iliaca des linken Hüftbeins durch Erd-rutsch. Am zweiten Tage nach der Verletzung wurde das Hüftbein nach D s c h a n e l i d z e's Methode, die Verf. in derartigen Fällen für die beste hält, mühelos eingerenkt. Die gleich nach der Einrenkung gemachte Rö-Aufnahme ergab, dass neben der Reposition des Kopfes auch die Pfannenfragmente tadellos repoint waren. Nachbehandlung durch Extension im Laufe von 4 Wochen und Massage. Nach 2 Monaten als völlig hergestellt entlassen. Nach 14 Monaten Arthritis deformans des betreffenden Hüftgelenkes. Zwecks Vorbeugung der Arthritis deformans, deren Ursache Verf. in der traumatischen Osteoporose erblickt, wird das Tragen des B r u n s'schen Gehapparates im Laufe eines Jahres empfohlen.

Schriftenverzeichnis.

1. Bardenheuer, zit. n. Westerborn.
2. Breus u. Kolisko, Die pathologischen Beckenformen. Franz Deutike, Leipzig-Wien 1900—1908.
3. Bruns, Die Lehre von den Knochenbrüchen. D. Chir., Lief. 27, 1886.
4. Cottalorda, zit. nach Westerborn.
5. Dschanelidze, Arch. f. kl. Chir. 1924, Bd. 130, S. 565.
6. Féré, Le progrès médical 1880, S. 363.
7. Franke, Deutsche Militärärztl. Zeitschr. 1914, Nr. 9.
8. Hamilton, Knochenbrüche und Verrenkungen. Göttingen 1877.
9. Henschen, zit. nach Westerborn.
10. Hirsch, Beitr. z. kl. Chir. 1924, Bd. 132, S. 441.
11. König, Lehrbuch der spez. Chir. Berlin 1886.
12. Lambotte, Presse médicale 1924, S. 861.
13. Lambotte, Chirurgie opératoire des fractures. Paris 1913.
14. Malgaigne, Traité des fractures et luxations. Paris 1847.
15. Melchior, Zeitschrift f. Urol. 1917, Bd. 11, S. 281.
16. Messerer, Über Elastizität und Festigkeit der menschlichen Knochen. Stuttgart 1880.
17. Peruchet, zit. n. Westerborn.
18. Rose, Annalen des Charité-Krankenhauses 1865, Bd. 30.
19. Roux, Presse méd. 1912.
20. Steinthal, Handbuch der praktischen Chirurgie. Stuttgart 1922.
21. Tillmanns, Die Verletzungen und chirurgischen Krankheiten des Beckens. D. Chir., Lief. 62-a, Stuttgart 1905. (Ausführliche Literatur.)
22. Vaughan u. Dorrin, zit. n. Westerborn.
23. Westerborn, Anders, Beiträge zur Kenntnis der Beckenbrüche und Beckenluxationen. Uppsala 1928.

**BEITRÄGE
ZUR KENNTNIS DER REAKTION DES
ZINKS MIT KALIUMFERROCYANID**

I

VON

A. LAUR

TARTU 1930

K. Mattiesens Buchdruckerei Ant.-Ges., Tartu, 1930.

Eine der wichtigsten Zinkbestimmungsmethoden ist zur Zeit wohl die Titration mit Kaliumferrocyanid. Der Endpunkt wird dabei entweder durch Tüpfeln mit Uranylacetat (auch Ammoniummolybdat), oder potentiometrisch festgestellt. Trotz der grossen praktischen Bedeutung der Methode findet man in der Literatur keine eingehendere Untersuchung über die Beeinflussung dieser Titration durch verschiedene Nebenumstände. Die Anzahl der Arbeiten, die sich mit dieser Titration beschäftigen, ist beträchtlich, in ihren Resultaten gehen sie aber oft auseinander. So ist es denn gekommen, dass man in verschiedenen Fragen bezüglich dieser Titration noch völlig im dunkeln ist. Die folgende Arbeit wurde deshalb unternommen, um das betreffende Tatsachenmaterial zu vergrössern, und somit auch einen besseren Einblick in den Verlauf der Titration zu gewinnen.

Geschichtliches.

G a l e t t i (1) benutzte 1864 als erster die Reaktion zwischen Zink und Kaliumferrocyanid zur massanalytischen Bestimmung des Zinks, nachdem er auf diese Möglichkeit schon 1856 hingewiesen hatte. Er titrierte bei 40° in essigsaurer Lösung, bis die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen annahm. Mit einer Mineralsäure anzusäuern sei nicht angängig, da diese die Bildung des Zinkferrocyanids verhindern könne; man erkenne das an der gelben Farbe der Flüssigkeit, welche von nicht umgesetztem Ferrocyankalium herrühre. Das Zink sollte nach seiner Meinung einfach als Zinkferrocyanid ausfallen. Dass die Ergebnisse der Titration dieser Annahme nicht ganz entsprachen, führte G a l e t t i auf mangelhafte Reinheit seines Ferrocyankaliums zurück. Während er anfangs zur Titration eine Lösung von 32,485 g Ferrocyankalium im Liter (1 cm³ derselben sollte also 0,01 g Zn ausfällen) benutzte, empfahl er deshalb später (3) eine stärkere Lösung (41,255 bzw. 42,65 g im Liter) anzuwenden und den Titer an einer bekannten Zinklösung festzustellen, welche nahezu den

gleichen Gehalt und die gleiche Konzentration aufwies, wie die zu bestimmende Lösung. Der Endpunkt sei auch durch Tüpfeln mit einer angesäuerten Lösung von salpetersaurem Kupferoxydammoniak zu kontrollieren.

1868 empfahl Renard (4) Zink aus ammoniakalischer Lösung mit überschüssigem Kaliumferrocyanid zu fällen und im Filtrat mit Permanganat zurückzutitrieren. Reindel (5) machte in demselben Jahre darauf aufmerksam, dass der Niederschlag nicht einfach aus Zinkferrocyanid bestehe, wie es Galetti und Renard annahmen, sondern kaliumhaltig sei und der Formel $K_2Zn_3Feoc_2$ ¹⁾ entspreche.

Fahlberg (6) schlug vor, in salzsaurer Lösung zu arbeiten und den Endpunkt durch Tüpfeln mit Urannitratlösung festzustellen. Damit der Niederschlag sich in möglichst feiner Form absetze, welche kein Ferrocyankalium einschliesst, fügt er reichlich Ammoniumchlorid hinzu. Er hielt ebenso wie Galetti und Renard den Niederschlag für Zinkferrocyanid, stellte aber, um richtige Resultate zu erhalten, die Ferrocyankaliumlösung auf Zink ein.

Zu derselben Zeit findet Mohr (7), dass zur Reaktion weit mehr Ferrocyankalium verbraucht wird, als dem Verhältnis $2Zn : 1K_4Feoc$ entspricht. In der nächsten Auflage seiner „Titriermethode“ (8) diskutiert er die Fahlberg'sche Methode und sagt, dass die Reaktion „nicht im System“ vor sich gehe und die Ferrocyankaliumlösung deshalb auf Zink eingestellt werden müsse. Es sei auch zweckmässiger, Ferrocyankalium im Überschuss anzuwenden und den Überschuss mit Zinklösung zurückzutitrieren. Exakt sei die Methode trotzdem nicht.

F. Maxwell Lyte (9) findet jedoch, bei einer Nachprüfung, die Methode Fahlberg's empfehlenswert. 1875 erwähnt F. Laur (10) die Galetti'sche Methode in einer Übersicht der hauptsächlichsten Verfahren zur Zinkbestimmung in Erzen, ohne irgendeine besondere Kritik.

Bei Gelegenheit der Anwendung einer Zinklösung zur Bestimmung der Ferrocyanalkalien beschäftigte sich mit der genannten Methode Zulkowsky (11), ohne anscheinend die anderen Arbeiten zu kennen. Den Endpunkt ermittelt er durch Tüpfeln auf Filtrierpapier neben Eisenchloridlösung und findet, dass bei gewöhnlicher

¹⁾ Feoc = FeII(CN)₆.

Temperatur der Verbrauch an Ferrocyankalium um so geringer ist, je mehr freie Schwefelsäure vorhanden ist. Bei der Titration in heisser Lösung soll aber die Säurekonzentration keinen Einfluss auf das Resultat haben. Der in der Kälte erhaltene Niederschlag sei schleimig und habe die Zusammensetzung $K_8Zn_6Feoc_5$, der in der Wärme erhaltene aber pulverig und entspreche der Formel $K_8Zn_{10}Feoc_7$. B r a g a r d (12) dagegen schreibt dem schleimigen Niederschlage die Formel $K_2Zn_3Feoc_2$, dem pulverigen die Formel $K_2Zn_5Feoc_3$ zu. Nach ihm wirkt auf das Resultat die Acidität der Flüssigkeit, nicht aber die Verdünnung und die Gegenwart von Ammoniumsalzen.

R e g e l s b e r g e r (13) bezeichnet bei Gelegenheit der Analysen einiger Aluminiumlegierungen die Zinktitration mit Kaliumferrocyanid als sehr schnell und genügend genau. Ein ähnlich günstiges Urteil gibt mit einiger Zurückhaltung auch H i m m a n n ab (14), sowie ein Bericht der wissenschaftlichen Gesellschaft von Colorado (15).

Von G i u d i c e (16) ist vorgeschlagen worden, die Titration in ammoniakalisch-weinsäurehaltiger Lösung durchzuführen, um auch in Gegenwart von Eisen, Aluminium, Blei, Calcium und Magnesium arbeiten zu können. Der Endpunkt ist erreicht, wenn das anwesende Eisen beim Ansäuern mit Essigsäure die Berlinerblau-Reaktion gibt. Die Titerstellung der Kaliumferrocyanidlösung geschieht mit reiner Zinklösung, der etwas Ferrichlorid hinzugesetzt worden ist. Die Methode wurde von B r a g a r d (17) geprüft, der damit keine übereinstimmenden Resultate erzielen konnte, von D o n a t h und H a t t e n s a u e r (18) aber, sowie von V o i g t (19) empfohlen. Allgemeine Bedeutung kommt der Methode nicht zu, da in der Praxis neben den vorgenannten Metallen meist auch Kupfer und Mangan vorkommen, die ebenfalls als Ferrocyanide gefällt werden, so dass eine vorherige Trennung nicht zu umgehen ist.

In rein ammoniakalischer Lösung zu arbeiten hat M o l d e n h a u e r (20) empfohlen, unter Tüpfeln auf Filtrierpapier, das zur Hälfte mit Kupfersulfatlösung getränkt ist.

Etwas eingehender wurde die Methode von d e K o n i n c k und P r o s t (21) untersucht. Auf Grund ihrer Versuche kamen sie zu der Überzeugung, dass schon von vornherein das Doppelsalz $K_2Zn_3Feoc_2$ entsteht, welches anfangs gallertig ist und so noch mit Uranylösung reagiert, allmählich aber in eine pulverige Mo-

difikation derselben Zusammensetzung übergeht, welche schwerer löslich ist und von Uranyl nitrat nicht mehr angegriffen wird. Die Umwandlung vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, schneller in der Wärme, weshalb auch die meisten Autoren das Arbeiten in der Wärme vorschreiben. Da aber auch überschüssiges Kaliumferrocyanid den Übergang beschleunigt, so empfehlen de Koninck und Prost die zu untersuchende Zinklösung mit einem Überschuss von Ferrocyanidkalium zu versetzen und diesen nach 15 Minuten mit Zinklösung und Urannitrat als Indikator zurückzutitrieren (was übrigens von Mohr schon früher empfohlen worden war). Eingebürgert hat sich dieses Verfahren nicht, da eine direkte Bestimmung immer vorgezogen wird.

De Koninck und Prost haben weiter auch den Einfluss von verschiedenen Nebenumständen festzustellen versucht. Ihre Ergebnisse werden weiter unten an den entsprechenden Stellen angeführt.

Zuletzt wenden die Autoren die Methode auf mehrere Zinkerze an, vergleichen dieselbe mit der Schaffner'schen Methode und empfehlen sie mit ihren Modifikationen warm.

Dieser grösseren Arbeit folgt nun nach kürzeren oder längeren Pausen eine Reihe kleinerer, die keine besondere Bedeutung haben. Lehmann (22) berichtet über die Zinkbestimmung in Sekreten und Organen. Er arbeitet nach Fahlberg. Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat stören nach ihm nicht. Er ist mit der Methode zufrieden. Miller und Hall (23) haben ihrerseits den Einfluss von Salzsäure bei 80 bis 90° untersucht. Bei steigender HCl-Menge wird der Kaliumferrocyanid-Verbrauch grösser und die Endreaktion immer unsicherer. Ammoniumchlorid stört die Schärfe nicht, vermehrt aber etwas den Ferrocyanid-Verbrauch. Zu ähnlichen Resultaten kommt auch Murrmann (24). Weitere Arbeiten über die Methode haben veröffentlicht K. Voigt (25), Lenher u. Meloche (26), Dunorest (27), Frary u. Mastin (28), Meurice (29), Bedford u. Pfanstiel (30), Springer (31), Olivier (32), die sich meist auf praktische Anwendungen beschränken und wenig neues bringen. Urbasch (33) schlägt eine Modifikation vor, indem er ohne Tüpfeln unter Zusatz von Ferrichlorid zur schwach-sauren Lösung bei Siedehitze titriert. Der Endpunkt wird erkannt, indem zuerst Ferrocyanid bis zum Umschlag in Weiss zu-

gesetzt und dann mit neutraler Zinklösung zurücktitriert wird. Der Umschlag von Weiss in Bläulich soll hierbei sehr scharf sein. Ammoniumchlorid soll einen Minderverbrauch von Ferrocyanid bewirken; grössere Überschüsse von K_4Feoc vor dem Zurücktitrieren bedingen einen Mehrverbrauch, was durch Adsorption erklärt wird. Cone u. Cady (34) titrieren ebenso direkt mit Diphenylamin oder Diphenylbenzidin als Indikatoren. In saurer Lösung werden diese Substanzen von Ferricyanid dunkelblau bis violett gefärbt, durch eine Spur von Ferrocyanid schlägt die Farbe nach Grüngelb um.

In letzterer Zeit hat man mehrfach zur Zinkbestimmung die potentiometrische Methode angewandt. Von K n a u t h (35) und später von B i c h o w s k y (36) vorgeschlagen, von T r e a d w e l l (37) mit günstigem Urteil geprüft, ist diese Modifikation von H e d r i c h (38) einer besonderen Untersuchung unterworfen worden. Er kommt zu dem Schluss, dass die potentiometrische Methode vollkommen richtige Resultate liefert. K o l t h o f f (39) konnte das aber nicht bestätigen, da er fand, dass der Potentialsprung vor dem Äquivalenzpunkte erfolgt. Fr. M ü l l e r (40) kommt bei der Wiederholung eines Teiles der H e d r i c h'schen Versuche zu demselben Schlusse wie H e d r i c h; V e r z i j l und K o l t h o f f (41) liefern darauf eine mit besonderer Sorgfalt durchgeführte Arbeit, worin sie die früheren Resultate K o l t h o f f's bestätigt finden. E r i c h M ü l l e r (42) findet bei der Besprechung des heutigen Standes der Forschung in unserer Frage zur Zeit keine Erklärung für diesen Unterschied in den Resultaten.

Experimenteller Teil.

Die Arbeitsmethode.

In der vorliegenden Arbeit kam ausschliesslich die potentiometrische Methode zur Anwendung.

Als Indikatorelektroden dienten W i n k l e r'sche Platinnetzlektroden, als Messinstrument wurde ein Potentiometer von S i e m e n s u. H a l s k e gebraucht. Gerührt wurde mit Elektromotoren. Es erwies sich, dass mit dem Potentiometer bei Verwendung eines Umschalters sich ganz bequem auch 2 Titrationsen gleichzeitig ausführen lassen.

Die angewandten Messgefäße waren durch mehrmalige Auswägungen nach Treadwell (43) geprüft, die Kolben und Pipetten korrigiert und bei den Bürettenablesungen die erforderlichen Korrekturen überall ausgeführt worden.

Die angewandten Lösungen.

a) Zinksulfatlösung.

Als Zinksalz kam Zinksulfat von de Haën „pro analysi“ mit Garantieschein zur Anwendung. Die Reinheit wurde durch Bestimmung des Wasser- und des Zinkgehalts kontrolliert.

Wasserbestimmung.

Nach Gutbier und Staib (44) u. a. (Euler, Sullivan u. Taylor, Kolthoff, Verzijl) (45) kann man den Wassergehalt des Zinksulfats leicht durch Erhitzen bis zum konstanten Gewicht in einem Luftbad bei 320—380° bestimmen. Die Zersetzung des Zinksulfats in ZnO und SO₃ beginne erst bei 675°.

Ich gebrauchte als Luftbad einen kleinen Heizschrank und erhitze bis 360°. Das Salz befand sich in einem Platintiegel. Nach 2-maligem halbstündigem Erhitzen war das Gewicht vollkommen konstant.

Resultate:

- | | | | |
|--|--------------------|-----------|-----------------------------|
| 1. 1,7499 g ZnSO ₄ · 7H ₂ O; | Erhitzungsverlust: | 0,7664 g; | H ₂ O% = 43,79%. |
| 2. 1,8728 g | „ | 0,8204 g; | „ = 43,80%. |
- (Theoretisch 43,85%).

Zinkbestimmung.

Zink wurde als Zinkammoniumphosphat und als Pyrophosphat sowohl im festen Salz, als auch in einer daraus hergestellten Lösung bestimmt. Es wurde so verfahren, wie von Treadwell (46) vorgeschrieben wird. Bei den Bestimmungen als Zinkammoniumphosphat kamen Jenaer Glasfiliertiegel 1G4 zur Anwendung. Bei den Bestimmungen als Pyrophosphat wurde durch Papierfilter filtriert, getrocknet, verbrannt und die Überführung in Pyrophosphat in einem Platintiegel auf dem Bunsenbrenner zuerst durch schwaches, später durch stärkeres Glühen bewirkt.

Resultate:

1. 1,6557 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0284 g ZnNH_4PO_4	22,75 Zn.
2. 0,7688 g „	0,4767 g „	22,72 „
3. 1,1285 g „	0,5976 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	22,72 „
4. 0,8632 g „	0,4576 g „	22,74 „
5. 25 cm ³ Lösung (0,1500-m)	0,6696 g ZnNH_4PO_4	22,75 „ (0,2452 g Zn)
6. 20 „ „	0,5352 g „	22,74 „ (0,1961 g „)

Theoretisch: 22,74% Zn.

Wie die gewonnenen Resultate schliessen lassen, entsprach das verwendete Zinksulfat recht gut der Formel $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; ebenso war auch die Lösung genau, was ausserdem als Beweis der Übereinstimmung zwischen dem Literkolben und den Pipetten angesehen werden kann.

b) Kaliumferrocyanidlösung.

Die Kaliumferrocyanidlösungen wurden aus dem Präparat von Kahlbaum „zur Analyse“ hergestellt und der Titer mit Kaliumpermanganat potentiometrisch ermittelt (47). Verfahren wurde, wie es in Erich Müller's Buche vorgeschrieben wird. Die Permanganatlösung war mit von Kahlbaum bezogenem Natriumoxalat „nach Sørensen“ eingestellt. Es wurde teils nach der gewöhnlichen massanalytischen Methode (48), teils auch potentiometrisch titriert (49). Die Lösung wurde 4-literweise hergestellt und in einer grossen braunen Flasche in Verbindung mit der Bürette aufbewahrt.

Um mit derselben Lösung auch den Einfluss der Konzentration des Ferricyanids untersuchen zu können, wurde zur Lösung von vornherein kein Ferricyanid hinzugesetzt; dieses wurde bei jeder Titration extra zugefügt. Da die reine Lösung bekanntlich nicht ganz titerbeständig ist, so wurde der Titer von Zeit zu Zeit kontrolliert. Die Abnahme war recht klein; so änderte sich die erste Lösung ²⁾ in 6 Monaten von 0,0982-m auf 0,0977-m, also nur um 0,5%.

²⁾ Im ganzen kamen während der folgenden Versuche 2 Lösungen zur Anwendung.

Versuche zur Prüfung der Frage über die absolute Genauigkeit der Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid.

Wie in der Literaturübersicht bereits erwähnt, besteht zur Zeit noch keine Übereinstimmung in der Frage über die absolute Genauigkeit der potentiometrischen Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid. Obwohl alle folgenden Versuchsserien in ihrer Gesamtheit darüber einen gewissen Schluss ziehen lassen, so sei es doch gestattet, hier trotzdem einige Versuche anzuführen, die gemacht worden sind, um auf diese Frage eine direkte Antwort zu erhalten. Zur Erhöhung der Sicherheit und Genauigkeit sind hier die Zinksulfatmengen einzeln eingewogen worden.

Tabelle 1.

Zinksulfat eingewogen.

Einwage in 150 cm³ Wasser gelöst und 2 cm³ 0,1-m-K₃Feic³⁾ hinzugesetzt.

Vers. Nr.	ZnSO ₄ · 7H ₂ O g	Zn berechn. g	Temp. °C	K ₄ Feoc 0,0982-m cm ³	Zn gefunden. g	Fehler %
1	0,8910	0,2026	18	20,74	0,1997	-1,45
2	1,0854	0,2468	"	25,29	0,2435	-1,38
3	0,9391	0,2135	70	22,02	0,2120	-0,71
4	0,7943	0,1806	"	18,61	0,1792	-0,78

Diese Versuche stimmen mit denen von Kolthoff und Verzijl u. Kolthoff (45) überein, wonach man bei gewöhnlicher Temperatur 1,2—1,5%, bei erhöhter Temperatur 0,7—1,2% zu wenig findet.

Über den Einfluss verschiedener Titrationsbedingungen.

1. Einfluss der Rührgeschwindigkeit.

Da aus verschiedenen Gründen die Umlaufgeschwindigkeit der Motoren sich beträchtlich ändert, wurde zunächst untersucht, ob diese Änderungen irgendeinen Einfluss auf das Titrationsresultat ausüben.

³⁾ 0,1-m-K₃Feic = zehntelmolare Kaliumferricyanidlösung.

Tabelle 2.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃FeicTemperatur: 19^o C

Vers. Nr.	Rührgeschwindigkeit	0,0978-m-K ₄ Feoc	Dauer (bis z. Sprünge) Min.	Zn gefund. g	Fehler %
5	schnell	20,16	25	0,1933	-1,43
6	langsam	20,18	24	0,1935	-1,33
7	schnell	20,12	5	0,1930	-1,58
8	langsam	„	„	„	„

Bemerkung. Bei den Versuchen 5 und 7 wurde so gerührt, dass die Lösung an den Wänden aufstieg; bei 6 u. 8 erschien die Flüssigkeit ruhig und die Oberfläche eben.

Die Rührgeschwindigkeit hat, wie aus der Tabelle folgt, keinen Einfluss auf das Resultat. Einen deutlichen Einfluss scheint aber die Titrationsdauer zu haben. Um diesen Einfluss noch sicherer klarzulegen, sind folgende Versuche gemacht worden.

2. Einfluss der Titrationsdauer.

Tabelle 3.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	Temp. °C	Dauer (bis z. Sprünge) Min.	0,0978-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gefunden g	Fehler %
9	18	40	20,19	0,1936	-1,27
10	„	5	20,10	0,1928	-1,68
11	75	35	20,28	0,1945	-0,82
12	„	6	20,23	0,1940	-1,07

Die Titrationsdauer hat also einen deutlichen Einfluss. Wie

bei gewöhnlicher Temperatur, so auch bei 70° wird bei raschem Titrieren weniger gefunden, als bei langsamem.

Zu erklären ist das wohl entweder durch ein Niederreißen eines Teiles des Zinks mit dem Niederschlage oder wahrscheinlicher noch durch Bildung von Zn_2Feoc , welches bei raschem Titrieren keine Zeit hat sich in $K_2Zn_3Feoc_2$ umzuwandeln.

3. Einfluss der Temperatur.

Beim Betrachten der obigen Tabelle springt in die Augen ein beträchtlicher Unterschied in den Resultaten besonders der Versuche 10 und 12. Am nächstliegenden wäre es, diesen Unterschied durch eine Verschiedenheit der Titrationstemperaturen zu erklären. Die folgende Tabelle enthält nun eine grössere Reihe von Versuchen, die den Einfluss der Temperatur beleuchten.

Tabelle 4.

25 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,2451 g Zn

75 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feoc

Titrationdauer ca. 10 Minuten

Vers. Nr.	Temp. °C	0,0982-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gefunden g	Fehler %
13	18	25,20	0,2427	-0,98
14	„	25,16	0,2423	-1,14
15	40	25,27	0,2433	-0,74
16	„	„	„	„
17	65	25,28	0,2434	-0,69
18	„	25,26	0,2432	-0,78
19	„	25,29	0,2435	-0,65
20	75	25,27	0,2433	-0,74
21	„	25,28	0,2434	-0,69
22	18	25,24	0,2430	-0,86
23	„	25,19	0,2426	-1,02
24	75	25,22	0,2428	-0,94
25	„	25,26	0,2432	-0,78

Der Einfluss der Temperatur ist somit nicht gross und praktisch nur zwischen 18° und 40° oder höher merklich. Da ein Temperaturanstieg die Reaktion beschleunigt, so steht das damit in Einklang, dass bei erhöhter Temperatur mehr gefunden wird.

4. Einfluss der Verdünnung.

Tabelle 5.

10 cm³ m-ZnSO₄ (ca.)

Kein K₃Feic hinzugesetzt

Vers. Nr.	Temp. °C	Dauer Min.	H ₂ O cm ³	ca. 0,5-m-K ₄ Feoc cm ³
26	24	25	0	13,75
27	"	35	20	13,35
28	"	11	"	13,45
29	70	15	"	13,35
30	24	49	50	13,25
31	"	10	"	13,35
32	70	10	"	13,30
33	24	45	100	13,25
34	"	35	200	13,25
35	"	10	"	13,25
36	70	"	"	13,25
37	"	12	1000	13,20

Die Zusätze sind Zehntel-cm³-weise gemacht worden, deshalb kommen hier die kleinen Einflüsse der Temperatur und der Dauer fast gar nicht zum Ausdruck.

Der Einfluss der Verdünnung tritt in der Tabelle klar hervor; mit dem Fortschreiten der Verdünnung wird immer weniger Ferrocyanid gebraucht. Dieser Einfluss ist jedoch ziemlich unbedeutend, und spielt in praktischen Grenzen fast gar keine Rolle.

Die obige Tabelle enthält ältere Versuche, und fällt etwas aus dem gewöhnlichen Schema heraus. Deshalb sei hier noch eine andere Versuchsreihe angeführt, welche sich freilich in engeren Grenzen bewegt.

Tabelle 6.

Anfangsvolum konstant 100 cm³2 cm³ 0,1-m-K₃Feic

Zimmertemperatur (ca. 17° C) (Vers. Nr. 47 bei 75° C)

Dauer ca. 25 Min.

Vers. Nr.	0,1500-m-ZnSO ₄ cm ³	H ₂ O cm ³	0,0978-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Zn ber. g	Fehler %
38	5	95	5,02	0,0481	0,0490	-1,83
39	"	"	"	"	"	"
40	15	85	15,11	0,1449	0,1471	-1,49
41	"	"	15,12	0,1450	"	-1,43
42	25	75	25,20	0,2417	0,2451	-1,39
43	"	"	25,22	0,2419	"	-1,30
44	50	50	50,53	0,4846	0,4902	-1,14
45	"	"	50,54	0,4847	"	-1,12
46	75	25	75,73	0,7263	0,7353	-1,22
47	"	"	"	"	"	"

Auch hier tritt dieselbe Erscheinung wie vorher zutage, dass nämlich mit dem Anwachsen der Konzentration der Zinklösung der negative Fehler im allgemeinen abnimmt.

5. Einfluss der K₃Feic-Konzentration.

Es ist von mehreren Forschern beobachtet worden, dass ein Feic-Gehalt bei der potentiometrischen Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid in dem Sinne einen bedeutenden Einfluss hat, dass der Titrationsgang regelmässiger und der Potentialsprung viel ausgeprägter und grösser wird. Deshalb wird gewöhnlich empfohlen mit einer Feoc-Lösung, die 1⁰/₀₀ K₃Feic enthält, zu arbeiten. Der Einfluss der K₃Feic-Konzentration auf das Resultat ist aber bisher noch nicht untersucht worden. Es wurde deshalb die folgende Versuchsreihe angestellt.

Tabelle 7.

20 cm³ ca. 0,15-m-ZnSO₄ = 0,1792 g Znca. 70 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur (bei Verss. 58—63: 70° C)

Dauer ca. 15 Min.

Vers. Nr.	0,1-m- K ₃ Feic cm ³	0,0982-m- K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
48	0	18,49	0,1780	-0,66
49	"	"	"	"
50	0,5	18,40	0,1771	-1,17
51	1,0	18,39	0,1770	-1,21
52	"	"	"	"
53	2,0	"	"	"
54	4,0	"	"	"
55	10,0	18,43	0,1774	-1,00
56	20,0	"	"	"
57	0	18,53	0,1784	-0,44
58	"	18,40	0,1771	-1,17
59	"	18,42	0,1773	-1,06
60	1,0	18,47	0,1778	-0,78
61	10,0	18,49	0,1780	-0,66
62	20,0	18,48	0,1779	-0,72
63	0	18,50	0,1781	-0,61

Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Resultaten, die man ohne ⁴⁾ oder mit K₃Feic erhält. Ob man aber viel oder wenig davon nimmt, scheint gleichgültig zu sein.

Merkwürdig ist die Abhängigkeit von der Temperatur, welche die Wirkung des Zusatzes geradezu umkehrt. Eine Tücke der Reaktion, wie solche hier manchmal auftreten, ist jedenfalls Vers. Nr. 63.

6. Einfluss von Säuren.

a) Schwefelsäure.

Nach Zulkowsky (11) vermindert die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur den Kaliumferrocyanid-Verbrauch und ist bei höherer Temperatur ohne Einfluss. Hedrich (38),

⁴⁾ Ganz ohne Feic^{'''} kann man natürlich überhaupt nicht arbeiten, weil sonst die Pl-Elektrode kein bestimmtes Potential zeigen würde. Eine minimale Spur Feic, die dazu genügt, enthält aber jede noch so reine Feoc-Lösung.

Verzijl und Kolthoff (41) geben an, dass bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Schwefelsäure die Titration begünstigt, indem die Potentiale sich schneller einstellen und das Resultat richtiger wird; der Sprung aber ist viel kleiner. Bei 75° soll dagegen die Titration unmöglich sein wegen der Zersetzung des Ferrocyanids durch die Schwefelsäure.

Tabelle 8.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	H ₂ SO ₄ -Konz. in n	Temp. °C	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
64	0,01	20	19,59	0,1959	-0,1
65	0,1	„	19,60	0,1960	-0,05
66	0,5	„	„	„	„
67	1,0	„	19,69	0,1969	+0,41
68	2,0	„	19,89	0,1989	+1,4
69	5,0	„	19,75	0,1975	+0,71
70	—	„	19,59	0,1959	-0,1
71	—	„	19,60	0,1960	-0,05
72	—	75	19,59	0,1959	-0,1
73	—	„	19,70	0,1970	+0,46
74	0,01	„	19,69	0,1969	+0,41
75	0,1	„	19,80	0,1980	+0,97
76	0,5	„	?	?	?
77	5,0	„	??	??	??

In Übereinstimmung mit Hedrich, Verzijl und Kolthoff zeigt die Tabelle 8 ein Anwachsen des Resultats mit Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration. Obwohl in 5-n Säure der Sprung schon sehr abgeflacht ist, lässt die Titration sich bei Zimmertemperatur auch hier noch ausführen (Umschlagspotential ca. 560 mV, Sprung (dmV/dcm³) = 100). Bei 75° ist die Titration aber nur bei einer H₂SO₄-Konzentration bis 0,1-n möglich, wobei auch schon ein beträchtlicher Plusfehler auftritt (E_U = ca. 400 mV).

b) Salzsäure.

Bichowsky (36) gibt an, dass man in 10—20% Salzsäure noch gut titrieren kann. Nach den Angaben verschiedener ande-

rer Forscher vermehrt Salzsäure bedeutend den Ferrocyanid-Verbrauch.

Tabelle 9.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn
 80 „ Wasser
 2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	HCl-Konz. in n	Temp. °C	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
78	0,1	20	19,67	0,1967	+0,3
79	1,0	„	19,59	0,1959	-0,1
80	2,0	„	19,49	0,1949	-0,6
81	4,0	„	19,75	0,1975	+0,7
82	0,1	75	19,84	0,1984	+1,2
83	1,0	„	ca. 21	ca. 0,21	ca. +5

Merkwürdigerweise erniedrigt bei mir die Salzsäure anfangs das Resultat. Bei erhöhter Temperatur ist die Bestimmung schon in normaler Salzsäure ganz falsch. Aber auch schon in 0,1-normaler Säure ist der Sprung ziemlich flach und hoch.

c) Salpetersäure.

Von der Salpetersäure hat man wahrscheinlich immer von vornherein angenommen, dass sie auf Ferrocyanid oxydierend wirkt und deshalb bei der Titration nicht anwesend sein darf. Man findet daher in der Literatur keine Angaben über Salpetersäure in Verbindung mit Zinktitration. Vollständigkeitshalber führte ich einige derartige Versuche aus.

Tabelle 10.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn
 80 „ Wasser
 2 „ 0,1-m-K₃Feic
 Dauer ca. 22 Min.

Vers. Nr.	HNO ₃ -Konz. n	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %	
84	0,1	19,74	0,1974	+0,66	bei 22°
85	1,0	?	?	?	„
86	0,1	19,74	0,1974	+0,66	bei 75°

Wie zu erwarten war, vergrößert die Salpetersäure den Ferrocyanidverbrauch. Sonst waren aber die Versuche 84 und sogar auch 86 ohne Schwierigkeit ausführbar. Nr. 85 zeigt dagegen keinen bleibenden Potentialsprung.

Eine stark verdünnte Salpetersäure ist also nicht störender, als z. B. eine gleich verdünnte Schwefelsäure.

d) Essigsäure.

Obwohl schon der erste Vorschlag der Methode die Titration in essigsaurer Lösung vorschrieb, findet man doch keine näheren Angaben über den Einfluss der Essigsäure auf die Reaktion.

Tabelle 11.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Zimmertemperatur (Vers. 93 u. 94 bei 75°)

Vers. Nr.	CH ₃ COOH-Konz. n	0,1020-m-K ₃ Feic cm ³	Zn gef. g	Fehler %	
87	0,1	19,54	0,1954	-0,36	Umschlag gut
88	1,0	19,55	0,1955	-0,31	„ „
89	2,0	19,59	0,1959	-0,1	„ „
90	4,0	19,70	0,1970	+0,46	Starker Sprung bereits bei 15 cm ³ , der jedoch langsam zurückgeht
91	5,0	ca. 16	0,16	-18	Lösung wie Gallerte
92	10,0	„	„	„	„ „ „
93	0,1	19,69	0,1969	+0,41	Umschlag gut
94	5,0	19,70	0,1970	+0,46	Unsicher; der Sprung geht bald zurück u. so auch noch bei 21 cm ³

Bei niedrigeren Essigsäure-Konzentrationen verläuft die Titration normal, steigende Konzentrationen rufen ebenfalls ein Ansteigen des Resultats hervor. Von 4-n-Essigsäure an beobachtet

man aber merkwürdige Unregelmässigkeiten, so dass bei einer 5-normalen Säure, nach der verbrauchten Ferrocyanidmenge zu urteilen, kein $K_2Zn_3Feoc_2$ mehr sich bildet, sondern fast quantitativ Zn_2Feoc .

7. Einfluss von Ammoniak.

Von Moldenhauer (20) ist empfohlen worden, in ammoniakalischem Mittel zu titrieren. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, welchen Einfluss Ammoniak bei der potentiometrischen Verfolgung der Reaktion zwischen Zink und Kaliumferrocyanid aufweist. Es zeigte sich nun, dass die Reaktion in Gegenwart von Ammoniak gänzlich gestört wird. Bei 0,1-n- NH_3 mit 20 cm³ 0,1500-n- $ZnSO_4$ und 2 cm³ 0,1-m- K_3Feic ist das Anfangspotential sehr hoch, bei ca. 13,5 cm³ 0,1020-m- K_4Feoc ist aber ein steiler Abfall wahrzunehmen, worauf das Potential nicht mehr ansteigt. Bei normalem Ammoniak ist ein kleiner Sprung bei 13 cm³ noch wahrnehmbar, bei 2-normalem vielleicht ebenfalls noch, jedoch sehr unsicher, bei 12,5. Bei 75° ist die Reaktion auch in 0,1-normalem Ammoniak vollkommen gestört.

8. Einfluss von Ammoniumsalzen.

Über den Einfluss von Ammoniumsalzen findet man in der Literatur recht verschiedenartige Angaben. Bragard (12) behauptet, dass sie keinen Einfluss zeigen, dasselbe sagt auch Lehmann (22). Andere Autoren, die einen Einfluss angeben, gehen oft diametral auseinander. Es sind deshalb ausführlichere Versuchsreihen angestellt worden, um in der Sachlage auf dem potentiometrischen Wege eine Aufklärung zu erzielen.

a) Ammoniumchlorid.

Nach Koninck und Prost (21), Murmann (24), Miller und Hall (23) vergrössert Ammoniumchlorid das Resultat, während nach Urbasch (33), Hedrich (38), Koltzsch (39) und Verzijl (41) das Gegenteil der Fall sein soll.

Tabelle 12.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	NH ₄ Cl g	Temp. °C	0,0978-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
95	1	18	20,18	0,1935	-1,33
96	2	„	20,07	0,1925	-1,83
97	10	„	20,00	0,1918	-2,19
98	20	„	19,97	0,1915	-2,34
99	1	75	20,08	0,1926	-1,78
100	5	„	20,01	0,1919	-2,15
101	10	„	20,04	0,1922	-1,99
102	20	„	20,16	0,1933	-1,43

Somit bewirken bei gewöhnlicher Temperatur zunehmende Mengen von Ammoniumchlorid eine allmähliche Verminderung der Resultate, bei 75° zeigt es umgekehrt eine vergrößernde Wirkung.

b) Ammoniumsulfat.

Nach Hedrich sowie Kolthoff und Verzijl soll Ammoniumsulfat sich gerade umgekehrt verhalten, als wie sich das soeben am Ammoniumchlorid zeigte: also bei gewöhnlicher Temperatur Vergrößerung, bei 70° Verminderung der Resultate.

Tabelle 13.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	(NH ₄) ₂ SO ₄ g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,0978-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
103	1	15	12	20,29	0,1946	-0,77
104	„	„	6	20,39	0,1955	-0,31
105	5	„	80	20,40	0,1956	-0,25
106	„	„	6	20,49	0,1965	+0,20
107	10	„	20	20,48	0,1963	+0,10
108	„	„	8	20,69	0,1984	+1,20
109	20	„	180	20,46	0,1961	0,0
110	„	„	28	20,59	0,1975	+0,71
111	1	75	10	20,29	0,1946	-0,77
112	5	„	30	20,28	0,1945	-0,82
113	10	„	15	20,37	0,1953	-0,41
114	20	„	25	20,29	0,1946	-0,77

Aus den obigen Versuchen folgt:

1) Das Resultat hängt stark von der Titrationsdauer ab. Die Reaktion ist langsam. Bei schneller Arbeit wird bedeutend mehr gefunden als bei langsamer.

2) Im allgemeinen wird das Resultat bei gewöhnlicher Temperatur durch Ammoniumsulfat vergrößert, bei 75° vermindert. Also werden die oben erwähnten Beobachtungen bestätigt. Ebenso findet Bestätigung die K o l t h o f f'sche Beobachtung, wonach bei gewöhnlicher Temperatur und langsamem Titrieren mit 20 g Ammoniumsulfat ein vollkommen richtiges Resultat zu erreichen ist.

c) Ammoniumnitrat.

Ammoniumnitrat soll nach K o n i n c k und P r o s t, sowie nach L e h m a n n (a. a. O.) auf die Reaktion keinen Einfluss ausüben.

V e r z i j l hat bei gewöhnlicher Temperatur einen verminderten Einfluss beobachtet.

Tabelle 14.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nf.	NH ₄ NO ₃ g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,0977-m- K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
115	1	18	12	20,29	0,1944	-0,87
116	„	„	4	20,29	0,1944	-0,87
117	5	„	6	20,39	0,1953	-0,41
118	10	„	25	20,39	0,1953	-0,41
119	20	„	33	20,39	0,1953	-0,41
120	20	„	6	20,49	0,1963	+0,10
121	1	75	7	20,29	0,1944	-0,87
122	5	„	8	20,29	0,1944	-0,87
123	10	„	5	20,29	0,1944	-0,87
124	20	„	„	20,29	0,1944	-0,87

Merkwürdigerweise zeigt Ammoniumnitrat hier bei gewöhnlicher Temperatur eine vergrößernde Wirkung, im Gegensatz zu der Beobachtung von V e r z i j l. Die Wirkung ist aber sehr klein und verschwindet bei höherer Temperatur.

d) Ammoniumacetat.

Tabelle 15.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feoc

Vers. Nr.	NH ₄ OOCCH ₃ g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,1021-m- K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
125	0,5	19	50	16,88	0,1690	-13,8
126	1	"	45	16,51	0,1653	-15,7
127	5	"	10	14,63	0,1464	-25,6
128	20	"	40	14,51	0,1452	-26,0
129	—	"	18	19,50	0,1952	-0,5
130	0,1	75	35	18,20	0,1822	-7,1
131	1	"	10	14,56	0,1457	-25,7
132	10	"	"	14,23	0,1424	-27,3
133	40	"	30	14,08	0,1409	-28,2

Wie bereits die Versuche mit Essigsäure und Ammoniak allein vermuten liessen, übt Ammoniumacetat sogar in ganz geringen Mengen einen recht starken Einfluss aus. Der Titrationsgang ist sonst ganz normal, der Sprung ist gut, das Resultat aber völlig falsch. Bei grösseren Mengen von Ammoniumacetat entspricht das Resultat ungefähr der Bildung von Zn₂Feoc, ist aber von der Ammoniumacetatmenge abhängig und nimmt mit der Zunahme der Salzmenge beständig ab.

9. Einfluss von Natriumsalzen.

Verzijl und Kolthoff (50) haben gefunden, dass 5 g Natriumsulfat bei Zimmertemperatur in saurer Lösung das Resultat um 0,6% (der Minusfehler also 1,5%), 5 g Natriumchlorid um 0,5% und 5 g Natriumacetat um 0,4% erniedrigen. In neutraler Lösung sind keine Versuche angestellt worden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist der Einfluss der Natriumsalze, mit Ausnahme von Natriumacetat, keinesfalls nachteilig, sondern eher günstig. Wenn man bedenkt, dass mit Natriumferrocyanid kein Na₂Zn₃Feoc₂, sondern Zn₂Feoc ausfällt, so wäre eine erniedrigende Wirkung der Natriumsalze zu erwarten. Es ist

merkwürdig, dass in Wirklichkeit eine vergrößernde Wirkung auftritt, im Gegensatz auch zu der Beobachtung von Verzijl in saurer Lösung.

Tabelle 16.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	Salz	Menge in g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,1021-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
134	NaCl	1	20	30	19,54	0,1956	-0,25
135	„	5	„	20	19,59	0,1961	0
136	„	10	„	30	19,60	0,1962	+0,05
137	„	1	75	14	19,51	0,1953	-0,4
138	„	10	„	„	19,60	0,1962	+0,05
139	Na ₂ SO ₄	—	19	10	19,49	0,1951	-0,5
140	„	1,6 (0,1-n)	„	15	19,60	0,1962	+0,05
141	„	16,1 (1-n)	„	20	19,59	0,1961	0
142	„	32,2 (2-n)	„	15	19,60	0,1962	+0,05
143	„	—	75	8	„	„	„
144	„	1,6 (0,1-n)	„	15	„	„	„
145	„	16,1 (1-n)	„	„	19,59	0,1961	0
146	„	32,2 (2-n)	„	„	„	„	„
147	NaNO ₃	0,8 (0,1-n)	19	12	19,49	0,1951	-0,5
148	„	8,5 (1-n)	„	„	19,60	0,1962	+0,05
149	„	25,5 (3-n)	„	10	19,59	0,1961	0
150	„	0,8 (1,1-n)	75	„	„	„	„
151	„	25,5 (3-n)	„	„	19,70	0,1972	+0,5
152	NaOOCCH ₃	1	19	30	19,49	0,1951	-0,5
153	„	10	„	?	?	?	?
154	„	1	75	20	19,40	0,1942	-1,0
155	„	10	„	?	?	?	?
				(35)	(19,50)	(0,1952)	(-0,5)

Eine sehr schädliche Wirkung übt Natriumacetat aus. Es vermindert schon in kleineren Mengen das Resultat bedeutend, in grösseren aber macht es die Titration wie bei gewöhnlicher, so auch bei erhöhter Temperatur direkt unmöglich. Beim Versuch Nr. 153 z. B. sinkt das Potential, welches schon anfangs ziemlich

niedrig (655 mV) ist, bereits bei 15,5 cm³ auf 267 und steigt darauf nur sehr langsam (nach 7 Minuten erst bis 370); bei 16 cm³ beträgt das Potential 242, nach 6 Minuten 324, nach 18 Minuten 552 und nach 33 Minuten 644 usw. Je mehr man weiteres K₄Feoc hinzufügt, um so träger wird der Potentialrückgang. Nicht viel besser ist die Sache auch bei 75°. Beim Versuch 155 enthalten die Klammern ein Resultat, welches sich mit einiger Unsicherheit bei 75° ermitteln liess.

10. Einfluss von Kaliumsalzen.

In saurer Lösung haben den Einfluss von Kaliumsulfat Hedrich (38), Kolthoff u. Verzijl (39, 41) untersucht. Hedrich fand, dass in Gegenwart von Kaliumsulfat die Potentiale sich schneller einstellen, der Sprung aber kleiner wird. Die Resultate zeigen eine Verbesserung. Kolthoff (39) bestätigt den letzterwähnten Befund, findet jedoch, dass der Sprung sich in Anwesenheit von Kaliumsalzen vergrößert. Nach Verzijl (41) wird das Resultat durch Kaliumsulfat und Kaliumchlorid wie in saurer, so auch in neutraler Lösung vergrößert, der Sprung aber soll kleiner werden.

Wie alle vorige Versuche, ist auch die folgende Versuchsreihe in neutraler Lösung ausgeführt worden.

Eine Betrachtung der Tabelle zeigt zunächst, dass im allgemeinen die Kaliumsalze eine günstige Wirkung ausüben, so dass der maximale Fehler nur etwa $\pm 0,5\%$ beträgt. Im einzelnen kann bemerkt werden, dass Kaliumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur eine geringe vergrößernde, bei 75° umgekehrt eine vermindernde Wirkung zeigt. Kaliumsulfat verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur ähnlich, bei 75° aber zeigt sich keine Verminderung. Am nächsten stehen der Theorie die Resultate mit Kaliumnitrat, welches sonst eine dem Kaliumchlorid ganz ähnliche Wirkung aufweist.

Kaliumacetat ist genau ebenso schädlich, wie die früher untersuchten Acetate von Ammonium und Natrium.

Es sei noch erwähnt, dass bei meinen Versuchen mit Kaliumchlorid, -sulfat und -nitrat kein besonderer Einfluss derselben auf

Tabelle 17.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	Salz	Menge in g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
156	KCl	0,7 (0,1-n)	20	19	19,64	0,1964	+0,15
157	„	7,5 (1-n)	„	15	19,66	0,1966	+0,25
158	„	gesätt. (ca. 30 g) ca. 5-n	„	26	19,72	0,1972	+0,6
159	„	0,7 (0,1-n)	75	14	19,64	0,1964	+0,15
160	„	7,5 (1-n)	„	12	19,63	0,1963	+0,1
161	„	37,3 (5-n)	„	20	19,49	0,1949	-0,6
162	K ₂ SO ₄	0,9 (0,1-n)	20	22	19,63	0,1963	+0,1
163	„	4,5 (0,5-n)	„	„	19,68	0,1968	+0,36
164	„	10 (gesätt. ca. 1-n)	„	50	19,72	0,1972	+0,56
165	„	0,9 (0,1-n)	75	12	19,69	0,1969	+0,4
166	„	4,5 (0,5-n)	„	16	19,68	0,1968	+0,4
167	„	20 (gesätt. ca. 2-n)	„	20	19,75	0,1975	+0,7
168	KNO ₃	1 (0,1-n)	19	12	19,58	0,1958	-0,15
169	„	„	„	10	19,57	0,1957	-0,2
170	„	5 (0,5-n)	„	20	19,66	0,1966	+0,25
171	„	25 (2,5-n)	24	30	19,70	0,1970	+0,45
172	„	1 (0,1-n)	75	12	19,69	0,1969	+0,4
173	„	5 (0,5-n)	„	10	19,62	0,1962	+0,05
174	„	50 (5-n)	„	14	„	„	„
175	KOOCCH ₃	1 (0,1-n)	20	14	19,59	0,1959	-0,1
176	„	5 (0,5-n)	„	16	ca. 17	ca. 0,17	-13
177	„	10 (1-n)	„	8	ca. 15,7	„ 0,157	-20
				180	19,70	0,1970	+0,5
178	„	30 (3-n)	„	5	ca. 15	ca. 0,15	-23
179	„	1 (0,1-n)	75	20	19,41	0,1941	-1,0
180	„	„	„	35	19,59	0,1959	-0,1
181	„	5 (0,5-n)	„	36	„	„	„
182	„	38 (ca. 4-n)	75	105	19,6	0,196	-0,05

U n s i c h e r !

die Grösse des Sprunges nachweisbar war. Wohl aber wurde die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale etwas grösser.

Zusammenfassung.

1. Versuche zur Prüfung der Frage über die absolute Genauigkeit der potentiometrischen Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid ergaben unter den angegebenen Bedingungen eine Übereinstimmung mit den Resultaten von Kolthoff und Verzijl, wonach man bei Zimmertemperatur 1,2—1,5%, bei erhöhter Temperatur (70°) 0,7—1,2% zu wenig findet. Kleine Veränderungen in den Titrationsbedingungen lassen aber manchmal die Resultate viel besser erscheinen.

2. Von den untersuchten Bedingungen und Zusätzen zeigten einen mehr oder weniger deutlichen Einfluss auf das Titrationsresultat die folgenden: Titrationsdauer, Temperatur, Verdünnungsgrad, Kaliumferricyanid, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Ammoniak, Chloride, Sulfate, Nitrate und Acetate des Ammoniums, Natriums und Kaliums.

3. Das Resultat wurde vergrößert und dabei in der Regel verbessert durch: 1) Verlangsamung der Titration, 2) Erhöhung der Temperatur, 3) Erhöhung der Konzentration der Zinklösung, 4) Anwesenheit des Kaliumferricyanids (bei 70°), 5) Zusätze von: Schwefelsäure (Konzentration der Säure bis 4-n und Zimmertemperatur), Salzsäure (Konz. bis 4-n und Zimmertemperatur), Salpetersäure (Konz. bis 0,1-n), Essigsäure (Konz. bis 4-n), Ammoniumchlorid (bei 75°), Ammoniumsulfat (bei 18°), Ammoniumnitrat (bei 18°) sowie von Natrium- u. Kaliumsalzen (Chloriden, Sulfaten und Nitraten).

4. Das Resultat wurde vermindert und dabei in der Regel verschlechtert durch: 1) schnelle Titration, 2) Verdünnung der Zinklösung, 3) Zusätze von: Kaliumferricyanid (bei gewöhnlicher Temperatur), Ammoniumchlorid (bei 18°), Ammoniumsulfat (bei 75°), Kaliumchlorid (bei 75°) und Kaliumnitrat (bei 75°).

5. Keinen Einfluss auf das Resultat zeigten: 1) die Rührgeschwindigkeit in den Grenzen, wie sie beim Rühren mit Hilfe eines Elektromotors vorkommen kann, 2) Änderungen in der Konzentration des Kaliumferricyanids, 3) Ammoniumnitrat bei 75°.

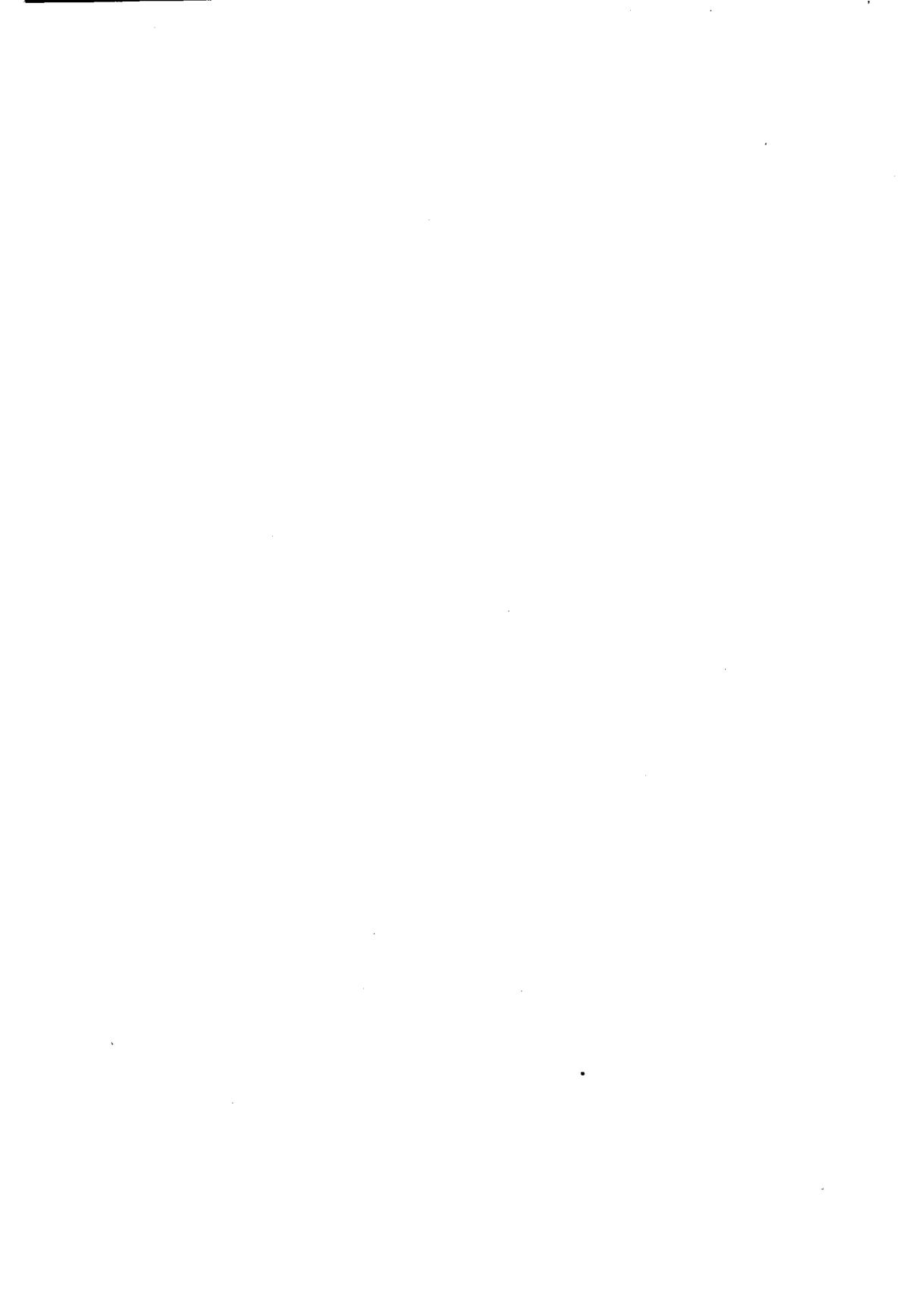
6. Die Titration wurde gestört durch Anwesenheit von:
1) Essigsäure in einer Konzentration über 4-n, 2) Ammoniak,
3) Acetaten des Ammoniums, Natriums und Kaliums. Es konnte
hier bis 28% zu wenig gefunden werden.

7. Die richtigsten Resultate wurden erhalten in Gegenwart:
1) grösserer Mengen von Ammoniumsulfat bei 15° und recht
langsamer Titration, 2) grösserer Mengen von Ammoniumnitrat
bei 18° und schneller Titration, 3) von Kaliumsalzen (Chlorid,
Sulfat oder Nitrat) und 4) von Natriumsalzen (Chlorid, Sulfat
oder Nitrat), wobei mit Natriumsalzen die Resultate am besten
und sichersten waren.

* * *

Herrn Professor G. Landesen möchte ich auch an dieser
Stelle für verschiedene Ratschläge bei der vorliegenden Arbeit
meinen aufrichtigsten Dank ausdrücken.

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Universität Tartu, Mai 1930.



Literatur.

1. M. Galetti, Bull. de la soc. de chim. 2, 83 (1864); 9, 369 (1869); Z. anal. Ch. 4, 213 (1865).
2. —, Mém. présenté à l'Acad. roy. des sciences de Turin 1856.
3. —, Z. anal. Ch. 8, 135 (1869).
4. Renard, C. R. 67, 450 (1868).
5. Reindel, Dinglers polyt. Journ. 190, 395 (1868).
6. Fahlberg, Z. anal. Ch. 13, 379 (1874).
7. Mohr, Fr., Lehrb. d. chem.-anal. Titrimethode, 4. A., S. 446 (1874).
8. —, Lehrb. d. chem.-anal. Titrimethode, 5. A., S. 408 (1877).
9. F. Maxwell Lyte, Chem. News 31, 222 (1875).
10. F. Laur, Bull. de la Soc. de l'ind. minér. (2) 4, 147 (1875).
11. K. Zulkowsky, Dinglers polyt. Journ. 249, 175 (1883).
12. M. Bragard, Inaug.-Diss., S. 56. Berlin 1887.
13. F. Regelsberger, Z. ang. Ch. 4, 475 (1891).
14. B. Himmann, School of Mines Quart. 1893, Nr. 1; Chem. News 67, 30 (1893).
15. Report of the technical Determination of Zinc Color. Scient. Soc. Pueblo 1892, Juni (nach H. Nissen son, Die Untersuchungsmethoden des Zinks, S. 49. Stuttgart 1907).
16. Giudice, Giorn. Farm. Chim. 31, 337 (1882); Chem.-Zeit. 1882, 1034.
17. Bragard, Inaug.-Diss., S. 59. Berlin 1887.
18. Donath und Hattensaur, Chem.-Zeit. 14, 323 (1890).
19. Voigt, Z. ang. Ch. 2, 307 (1889).
20. Moldenhauer, Chem.-Zeit. 13, 1220 (1889).
21. De Koninck u. Prost, Z. ang. Ch. 9, 460, 564 (1896).
22. Lehmann, Arch. f. Hygiene 28, 291; Z. anal. Ch. 38, 723 (1899).
23. Miller u. Hall, Columbia School of Mines Quart. 21, 267 (1900); C. 1900, II, 146.
24. Murmann, Z. anal. Ch. 45, 174 (1906).
25. Voigt, Z. ang. Ch. 24, 2195 (1911).
26. Lenher u. Meloche, J. Americ. Ch. Soc. 35, 134 (1913); C. 1913, I, 1305.
27. Dunorest, J. Ind. Eng. Ch. 5, 302 (1913); C. 1913, I, 1894.
28. Frary u. Mastin, J. Ind. Eng. Ch. 5, 738 (1913); C. 1913, II, 1517.
29. Meurice, Ann. Chim. analyt. appl. 18, 342 (1913); C. 1913, II, 1518.
30. Bedford u. Pfanstiel, J. Ind. Eng. Ch. 6, 881 (1914); C. 1915, I, 706.

31. Springer, Z. ang. Ch. 30, 173 (1917); C. 1917, II, 324.
32. Olivier, Bull. Soc. Chim. Belgique 28, 188 (1920); C. 1920, IV, 355.
33. Urbasch, Chem.-Ztg. 46, 6, 29, 53, 97, 101, 125, 133, 138 (1922); C. 1922, II, 1154.
34. Cone u. Cady, J. Americ. Ch. Soc. 49, 356 (1927).
35. Knauth, Dissertation. Dresden 1915.
36. Bichowsky, J. Ind. Eng. Ch. 9, 668 (1917); C. 1918, I, 1070.
37. Treadwell, Helv. chim. acta 2, 694 (1919).
38. Hedrich, Dissertation. Dresden 1919.
39. Kolthoff, Rec. 41, 425 (1922); C. 1922, IV, 1094.
40. Fr. Müller, Z. anorg. Ch. 128, 125 (1923).
41. Verzijl u. Kolthoff, Rec. 43, 380 (1924); auch Verzijl, Dissertation. Utrecht 1923.
42. Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, 4. A. (1926), S. 145.
43. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, II, 9. A. (1921), S. 441.
44. Gutbier u. Staib, Z. anal. Ch. 61, 97 (1922).
45. Euler, Z. anorg. Ch. 25, 146 (1900).
Sullivan u. Taylor, J. Ind. Eng. Ch. 1, 476 (1909).
Kolthoff, Rec. 41, 430 (1922).
Verzijl, Dissertation, S. 12. Utrecht 1923.
46. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anal. Ch., 9. A. (1921), S. 117.
47. Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, 4. A. (1926), S. 156.
48. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anal. Ch., II, 9. A. (1921), S. 513.
49. Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, 4. A. (1926), S. 152.
50. Verzijl, Dissertation, S. 44. Utrecht 1923.
Verzijl u. Kolthoff, Rec. 43, 386 (1924).

Inhaltsverzeichnis.

Geschichtliches	3
Experimenteller Teil	7
Die Arbeitsmethode	7
Die angewandten Lösungen	8
Versuche zur Prüfung der Frage über die absolute Genauigkeit der Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid	10
Über den Einfluss verschiedener Titrationsbedingungen	10
1. Einfluss der Rührgeschwindigkeit	10
2. Einfluss der Titrationsdauer	11
3. Einfluss der Temperatur	12
4. Einfluss der Verdünnung	13
5. Einfluss der $K_3Fe(CN)_6$ -Konzentration	14
6. Einfluss von Säuren	15
7. Einfluss von Ammoniak	19
8. Einfluss von Ammoniumsalzen	19
9. Einfluss von Natriumsalzen	22
10. Einfluss von Kaliumsalzen	24
Zusammenfassung	26
Literatur	29

**BEITRAG ZUR KALISALZGEWINNUNG
BEIM ZEMENTBRENNEN MIT BESONDERER
BERÜCKSICHTIGUNG DER ESTLÄNDISCHEN
K-MINERALIEN**

VON

JAAK KUUSK

DR. PHIL. NAT.

TARTU 1930

K. Mattiesens Buchdruckerei Ant.-Ges., Tartu, 1930.

1. Einleitung.

Kalihaltige Mineralien sind über die ganze Erde verbreitet. Da diese Mineralien, grösstenteils K-Silikate, nur selten über 10% K_2O enthalten, und da die K-Verbindungen verhältnismässig schwer industriell aufzuschliessen waren, so blieb das Kalium dieser Mineralien, trotz sehr vieler in dieser Richtung gemachter Bemühungen²⁾, unverwertbar.

Vom industriellen Standpunkte aus ist es von vornherein verständlich, dass die Kalisalzgewinnung aus derartigen Mineralien mit niedrigem K-Gehalte nur dann lohnend wird, wenn die dabei abfallenden Nebenprodukte verwertet werden.

Zu einer derartigen, sehr aussichtsreichen Methode ist man rein empirisch gekommen, indem man beobachtete, dass beim Zementbrennen K-Verbindungen in dem Zementstaub angereichert werden, d. h. dass das im Rohmaterial vorhandene Kalium beim Zementbrennen mehr oder weniger verflüchtigt wird und nachher mit dem Zementstaub wiedergewonnen werden kann (z. B. nach Cottrell).

Eine systematische Untersuchung des nach der Cottrell'schen Gasreinigungsmethode gewonnenen Staubes und der Rohstoffe der Zementfabrikation vieler amerikanischer Zementfabriken zeigte nämlich, dass beim Zementbrennen rund 25 bis 96% Kalium verflüchtigt wurden, wovon bei Anwendung der Cottrell'schen Gasreinigungsmethode bis über 90% zurückgewonnen werden konnten.

Da diese Methode besonders geeignet erschien, um aus den estländischen K-Mineralien, wie Grünsand u. a., Kalisalze zu gewinnen, was es das Ziel der vorliegenden Arbeit, festzustellen, von welchen Faktoren die Verflüchtigung des Kaliums beim Zementbrennen abhängt und inwieweit die estländischen K-Mineralien zur Gewinnung der Kalisalze beim Zementbrennen geeignet sind.

Zu diesem Zweck wurde ein durch Glühen in einem Gasofen gewonnenes künstliches K-Silikat aus Quarzsand und K_2CO_3 mit verschiedenen $CaCO_3$ -Mengen und anderen Zusätzen bei höheren Temperaturen geglüht.

In den Glühprodukten wurde der K_2O -Gehalt bestimmt und danach die verflüchtigten K_2O -Mengen berechnet. Ganz ähnlich wurde auch ein künstliches K-Aluminat untersucht.

Zu guter Letzt wurden die wichtigsten estländischen K-Mineralien: Grünsand, Dictyonemaschiefer und „blauer“ Ton einer Untersuchung unterzogen.

Alle dabei ausgeführten experimentellen Untersuchungen wurden im technologischen Laboratorium der Universität Tartu angestellt.

Meinen aufrichtigsten Dank für viele Ratschläge und freundliches Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. M. Wittlich — dem Leiter des genannten Laboratoriums — aus. Zu Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Prof. G. Landesen — dem Leiter des chemischen Instituts und Herrn Prof. Dr. A. Paris — dem Leiter des physikalisch-chemischen Laboratoriums für Überlassung vieler Apparate.

2. Untersuchungsmethoden.

Alle K_2O -Bestimmungen wurden nach der von L. Galamberti³⁾ veröffentlichten Kobaltinitritmethode ausgeführt. Da nun in der Literatur die Analysenfehler bei der Anwendung dieser Methode nicht angegeben waren, wurden zu ihrer Ermittlung Kontrollbestimmungen ausgeführt. Ebenso wurde der Einfluss der Anwesenheit der Salze $NaCl$, $CaCl_2$ und Na_2CO_3 auf die Ergebnisse der Analysen untersucht, wie dieses in der Tabelle 1 angegeben ist.

Tabelle 1.

Ergebnisse der KCl -Analysen nach L. Galamberti.

Zur Anal. K_2O in gr genommen.	Zu der zu ana- lysierenden KCl -Lösung hinzugesetzt.	K_2O gefunden.	Fehler in %.
0,00624	—	0,00641	+2,7
0,01260	—	0,01250	-0,8
0,03135	—	0,03185	+1,6
"	—	0,03105	-1,0
0,01260	1 gr $NaCl$	0,01270	+0,8
"	2 gr $NaCl$	0,01300	+3,2
"	2 gr $CaCl_2$	0,01233	-2,1
"	0,5 gr Na_2CO_3	0,01140	-9,5

Aus der Tabelle ersieht man, dass sich der Analysenfehler bei reinen KCl -Lösungen mit ca. 0,012 gr bis 0,031 gr K_2O zwischen $\pm 2\%$ befindet. Die Analysen des KCl mit $NaCl$ - und $CaCl_2$ -Zusätzen zeigen, dass sogar 2 gr dieser Salze die Ergebnisse kaum beeinträchtigen.

Hierbei muss bemerkt werden, dass das zugesetzte $NaCl$ — ungeachtet zweimaliger Kristallisation — wahrscheinlich noch

in geringer Menge Kalium enthielt, wodurch der regelmässige Zuwachs des Fehlers mit der zugesetzten NaCl-Menge zu erklären wäre.

Viel zu kleine Ergebnisse wurden aber schon bei der Anwesenheit von nur 0,5 gr Na_2CO_3 erhalten, da das Kobaltinitrit durch die dabei vorherrschende alkalische Reaktion zersetzt wird.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die K_2O -Bestimmungen in den zu untersuchenden zementähnlichen Glühprodukten folgendermassen ausgeführt:

Es wurde von der zu untersuchenden, feingemahlene (Feinh. 5000 Maschen/cm²) Probe, die nicht über ca. 1,6% K_2O enthielt, in der Regel 1 gr zur Analyse genommen. (Enthielt die Probe mehr K_2O , so wurde entsprechend weniger zur Analyse verwendet.) Die zur Analyse genommene Substanz wurde mit ca 30 cm³ 10%-ger HCl-Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bei ca 120° getrocknet (1 Stunde), nach dem Erkalten der Schaleninhalt mit möglichst wenig 10%-ger HCl-Lösung befeuchtet, nach einigem Stehen mit ca 50 cm³ Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt, und darauf die Kieselsäure abfiltriert und gewaschen.

Danach wurde zu dem Filtrat (dem man vorher einige Tropfen HNO_3 hinzusetzte und das man erhitzte) in geringem Überschusse (ca 2 cm³) 10%-ge NaOH-Lösung hinzugegeben und nachher die Lösung mit CO_2 gesättigt (0,5 St. CO_2 hindurchgeleitet). Die Lösung samt dem Niederschlag wurde dann zum Sieden erhitzt und nach dem Absitzen des aus Fe_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ und CaCO_3 bestehenden Niederschlages abfiltriert und gewaschen (heiss).

Das so erhaltene Filtrat wurde nun mit HCl angesäuert, zur Trockene gebracht (mehrmals Wasser hinzugegeben, um alles HCl zu vertreiben), der Rückstand in 10 cm³ Wasser aufgelöst und zu dieser Lösung 10 cm³ 10%-ger Kobaltinitritlösung hinzugegeben. Nach 3-stündigem Stehen wurde der Niederschlag durch ein Glasfilter (Nr. 4) unter geringem Druck filtriert und gewaschen, der Rückstand samt dem Filter in ein Becherglas gebracht, mit 0,1 N KMnO_4 -Lösung unter Umrühren zum Sieden erhitzt und einige Minuten gekocht. Nach Zusatz von 10 cm³ 25%-ger H_2SO_4 -Lösung wurde der Rückstand nochmals zum Sieden erhitzt und mit NaOOC.COONa -Lösung, wie gewöhnlich, reduziert.

Da die abfiltrierte „Kieselsäure“ auch den durch die Salzsäure eventuell nicht zersetzten Teil der zur Analyse genommenen Probe enthielt, so wurde sie nachher mit Flusssäure zersetzt und im Rückstande wie vorher K_2O bestimmt.

Bei der Analyse der Glühprodukte des K-Aluminats wurde der in Salzsäure nicht aufgelöste Anteil in einem Eisentiegel mit Na_2CO_3 aufgeschlossen und wie vorher K_2O bestimmt.

Alle anderen analytischen Bestimmungen wurden nach den allgemein üblichen Methoden ausgeführt.

Glühversuche wurden in einem Gasofen ausgeführt, dessen nähere Beschreibung und die Darstellung der dabei in Betracht kommenden Arbeitsweise in meiner Dissertation „Glühauflösung der Phosphorite...“ zu finden sind.

Das zu erhitzende Brikett wog vor dem Glühen ca 13 gr.

Die Glühtemperatur wurde mit einem Pt-PtRh-Thermoelement gemessen, wobei das Ende des Thermoelements bis in die Mitte des Briketts hineinreichte.

3. Verflüchtigung des Kaliums aus künstlichem K-Silikat.

a) Das künstliche Kalisilikat.

Das zu den Glühversuchen angewandte künstliche K-Silikat wurde folgendermassen dargestellt:

Möglichst glimmerfreier zerkleinerter Quarzsand (5000 Maschen/cm²) wurde mit konzentrierter Salzsäure und Königswasser auf dem Wasserbade digeriert und nachher gewaschen. Der auf diese Weise gereinigte und nachher getrocknete Sand wurde dann mit einer K_2CO_3 -Lösung befeuchtet (auf 100 gr Sand ca 18 gr K_2CO_3), getrocknet und ca 1,5 Stunden bei ca 1000° geglüht.

Das erhaltene K-Silikat wurde darauf so weit zerkleinert, dass es das Sieb mit 5000 Maschen/cm² passieren konnte.

Eine mittlere Probe des so erhaltenen K-Silikats enthielt 9,54% K_2O . Nach einer 1-stündigen Digestion der Probe mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade wurden in der Lösung 8,62% K_2O gefunden (d. h. 90,4% von der Gesamt- K_2O -Menge).

In wasserlöslicher Form wurde in der Probe 8,07% K_2O gefunden (d. h. 84,6% von der Gesamtmenge).

Da das K-Silikat keine Kohlensäure enthielt, so folgt daraus, das alles K_2O in K-Silikate verwandelt worden war.

b) Vorversuche. Verflüchtigung des Kaliums als Funktion der Glühtemperatur.

Durch einige Glühversuche wurde festgestellt, dass Glaukonitsand — mit soviel $CaCO_3$ gemischt, wie der Zementroh-mischung entspricht — beim Glühen unter ähnlichen Bedingungen, wie sie beim Zementbrennen herrschen, fast sein ganzes Kalium verliert.

Das Ziel der folgenden Versuche war nun, mit Hilfe des vorher besprochenen künstlichen K-Silikats festzustellen, bei welcher Temperatur die Verflüchtigung des Kaliums beginnt und inwieweit die Verflüchtigungsgeschwindigkeit von der Glühtemperatur abhängt.

Zu diesem Zweck wurde das K-Silikat mit soviel gefällttem (Feinh.: es geht alles durch ein Sieb mit 5000 Maschen/cm²) $CaCO_3$ gemischt, dass auf 1 Mol SiO_2 zwei Mole $CaCO_3$ kamen (76,9 g $CaCO_3$ auf 25,7 g K-Silikat).

Das Mischen des K-Silikats mit $CaCO_3$ und anderen Zusätzen für weitere Glühversuche wurde immer sehr sorgfältig durchgeführt, und zwar folgendermassen: man brachte beide Komponenten (die vorher durch ein Sieb mit 5000 Maschen/cm² gesiebt waren) in ein grösseres Glas und schüttelte es einige Minuten lang. Nachher wurde die Mischung durch ein Sieb mit 225 Maschen/cm² gesiebt und wieder im Glase geschüttelt. Das Sieben mit nachfolgendem Schütteln wurde 2 mal wiederholt, und das auf diese Weise erhaltene Gemisch dann mit Wasser befeuchtet und in Brikette geformt.

In allen nachfolgenden Tabellen wird unter „ K_2O gefunden a“ diejenige K_2O -Menge in Prozenten angegeben, die man nach dem Eindampfen des Glühprodukts mit ca 30 cm³ 10%-ger Salzsäure und nach der nachfolgenden Behandlung des bei ca 120° getrockneten Rückstandes mit Salzsäure in der Lösung fand, während ebendasselbst unter b die im Rückstande zurückgebliebene K_2O -Menge in Prozenten angegeben wird.

Tabelle 2.

Ergebnisse bei einer Glühdauer von 30 Min. und konstanter Temperatur des K-Silikats mit CaCO_3 im molekularen Verhältnis $\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2 = 2$.

Glüh- temperatur.	K ₂ O gefunden.			% % K ₂ O ver- flüchtigt, bezogen auf das gesamte K ₂ O.
	a	b	a + b	
1150°	0,36	3,16	3,52	1
1200°	0,63	2,53	3,16	} 9
1200°	0,42	2,90	3,32	
1240°	1,45	0,82	2,27	36
1280°	1,62	0,18	1,80	50
1280°	1,44	0,06	1,50	58
1320°	1,08	0,00	1,08	} 70
1320°	1,08	0,00	1,08	
1380°	0,47	0,00	0,47	87
1440°	0,11	0,00	0,11	97
1440°	0,07	0,00	0,07	98

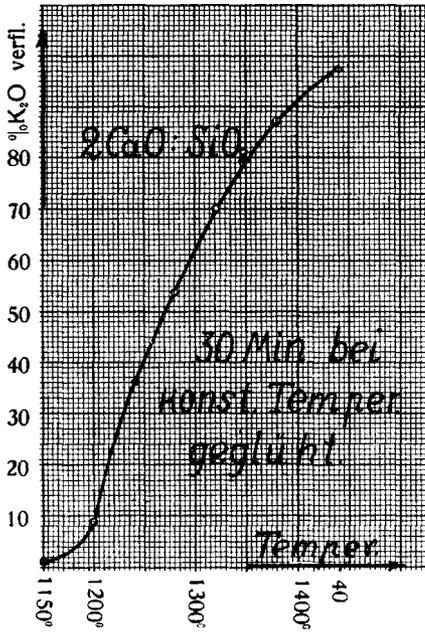
Wie man aus der Tabelle 2 und der Figur 1 ersieht, beginnt die Verflüchtigung des Kaliums etwas oberhalb von 1150°; die verflüchtigte K₂O-Menge steigt mit steigender Temperatur, so dass bei ca 1440° fast alles vorhandene Kalium verflüchtigt ist.

Vergleicht man die in der Tabelle unter a, b und in der letzten Vertikalkolumne angegebenen Werte untereinander, so zeigt sich folgendes: je grösser die a-Werte im Vergleich zu den b-Werten sind, desto mehr Kalium wird bei der betreffenden Glüh-temperatur (zwischen 1150° und 1320°) verflüchtigt, d. h. mit zunehmender Aufschliessung des K-Silikats durch das CaO wächst auch die Menge des verflüchtigten Kaliums. Daraus ist zu schliessen, dass der Beginn der Verflüchtigung des Kaliums (oberhalb 1150°) mit dem Beginne der Reaktion zwischen CaO und K-Silikat zusammenfällt.

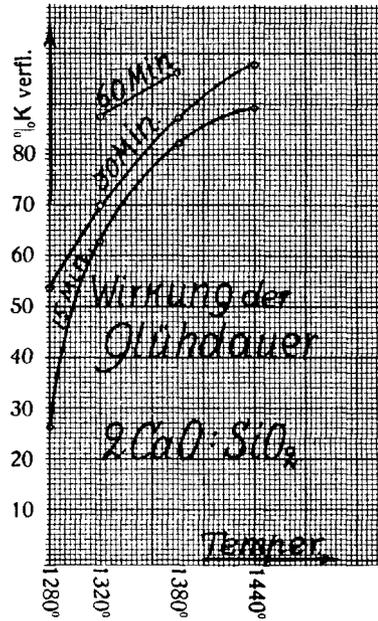
c) Wirkung der Glühdauer.

Um die Beziehungen zwischen der verflüchtigten K₂O-Menge und der Glühdauer zu veranschaulichen, wurden entsprechende Glühversuche bei konstanter Glüh-temperatur im Laufe von 15, 30 und 60 Minuten ausgeführt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Fig. 2 zusammengefasst. (Die für eine Glühdauer von 30 Minuten angegebenen Werte sind aus der Tabelle 2 entnommen.)



Figur 1.



Figur 2.

Tabelle 3.

Ergebnisse bei verschiedener Glühdauer des K-Silikats und konstanter Glühtemperatur mit CaCO_3 im molekularen Verhältnis $\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2 = 2$.

Glüh- temperatur.	K ₂ O gefunden.			% % K ₂ O ver- flüchtig.
	a	b	a + b	
15 Minuten lang geglüht bei konst. Temperatur.				
1280°	1,20	1,44	2,64	26
1320°	1,32	0,00	1,32	63
1380°	0,63	0,00	0,63	82
1440°	0,41	—	0,41	89
30 Minuten lang geglüht bei konst. Temperatur.				
1280°	1,53	0,12	1,65	54
1320°	1,08	—	1,08	70
1380°	0,47	—	0,47	87
1440°	0,09	—	0,09	98
60 Minuten lang geglüht bei konst. Temperatur.				
1320°	0,44	—	0,44	88
1380°	0,16	—	0,16	96

Aus der Tabelle und der Figur ist der mit zunehmender Glühdauer entsprechend steigende Verflüchtigungsgrad ersichtlich.

Bei Glühzeiten von 15, 30 und 60 Minuten sind die verflüchtigten K_2O -Prozente bei 1320° 63, 70 und 88, bei 1380° entsprechend 82, 87 und 96, d. h. in beiden Fällen ist die Zunahme des verflüchtigten K_2O -Prozentsatzes nahezu proportional der Verlängerung der Glühdauer (im Gebiete der Versuchsfehler).

d) Verflüchtigung des Kaliums als Funktion der zugesetzten $CaCO_3$ -Menge.

Um den Einfluss des zugesetzten $CaCO_3$ auf die Verflüchtigung des K_2O aus dem K-Silikat zu untersuchen, wurden entsprechende Glühversuche mit Zusatz verschieden grosser Mengen $CaCO_3$ zum K-Silikat ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 und Figur 3 zusammengefasst. (Die Ergebnisse für $12CaO : 6SiO_2$ sind aus der Tabelle 2 entnommen.)

In der Tabelle und Figur sind anstatt der zum K-Silikat zugesetzten $CaCO_3$ -Prozentsätze die molekularen Verhältnisse von SiO_2 zu CaO im Glühprodukt angegeben.

Wie man aus der Tabelle und Figur ersieht, steigt der Prozentgehalt des verflüchtigten K_2O entsprechend dem Verhältnis $CaO : SiO_2$ bei den betreffenden Temperaturen rapid an, so dass die bei einer bestimmten Temperatur verflüchtigte K_2O -Menge im allgemeinen als eine Funktion der zugesetzten $CaCO_3$ -Menge zu betrachten ist.

Ferner ist zu bemerken, dass die bei einer bestimmten Temperatur verflüchtigte K_2O -Menge vom Sinterungsgrade des Glühprodukts abzuhängen scheint, indem ein grösserer Sinterungsgrad scheinbar die Verflüchtigung des Kaliums beeinträchtigt.

So war z. B. bei 1380° das erhaltene Glühprodukt für $9CaO : 6SiO_2$ (in der Tabelle 4) gänzlich verschlackt, d. h. halb geschmolzen, während andererseits der Verflüchtigungsgrad des K_2O für 1320° und 1380° zusammenfällt. Ebenso ist die Unregelmässigkeit bei 1280° und 1320° für $6CaO : 6SiO_2$ zu erklären.

Tabelle 4.

Ergebnisse der Glühversuche am K-Silikat mit verschiedenen CaCO_3 -Zusätzen (durch das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ ausgedrückt).

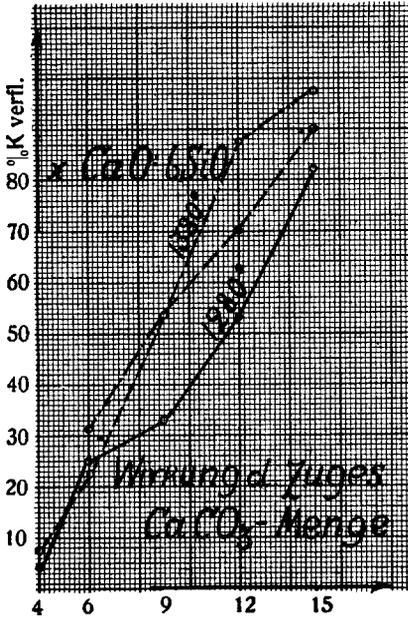
Glühdauer bei konst. Temperatur 30 Min.				
Glüh- temperatur.	K ₂ O gefunden.			% % K ₂ O ver- flüchtig.
	a	b	a + b	
Im Glühprodukt kommen 4 CaO auf 6 SiO ₂				
1280 ⁰	0,82	5,07	5,89	4
1320 ⁰	0,93	4,78	5,71	7
6 CaO auf 6 SiO ₂				
1280 ⁰	3,24	0,63	3,87	25
1320 ⁰	2,46	0,53	3,99	23
1380 ⁰	3,58	0,00	3,58	31
9 CaO auf 6 SiO ₂				
1280 ⁰	2,28	0,56	2,84	33
1320 ⁰	1,93	0,00	1,93	54
1380 ⁰	1,93	0,00	1,93	54
12 CaO auf 6 SiO ₂				
1280 ⁰	1,53	0,12	1,65	54
1320 ⁰	1,08	0,00	1,08	70
1380 ⁰	0,47	0,00	0,47	87
15 CaO auf 6 SiO ₂				
1280 ⁰	0,55	0,00	0,55	82
1320 ⁰	0,32	0,00	0,32	90
1380 ⁰	0,09	0,00	0,09	97

Wenn man den Verlauf der Linien in der Figur 3 näher betrachtet, so sieht man, dass der Prozentgehalt an verflüchtigtem K₂O für das Verhältnis 4CaO : 6SiO₂ sehr klein wird; daher ist es als sehr wahrscheinlich anzusehen, dass hier diese kleinen verflüchtigten K₂O-Mengen durch die Inhomogenität der zu glühenden Masse bedingt wurden (d. h. dass bei einer homogenen Mischung im mol. Verhältnis 4CaO : 6SiO₂ die Verflüchtigung des Kaliums gänzlich aufhört).

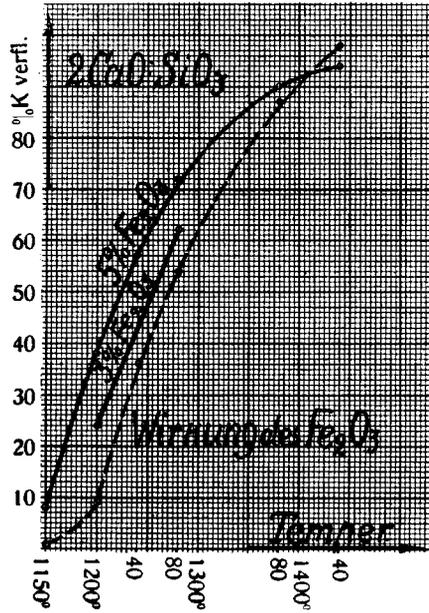
e) Wirkung des zugesetzten Fe₂O₃.

Das Ziel der nun folgenden Versuche war, festzustellen, wie der Zusatz von Fe₂O₃ auf die Verflüchtigung des Kaliums aus dem K-Silikat einwirkt. Die Versuche wurden mit einer

Mischung des K-Silikats und CaCO_3 , wo auf 1 Mol SiO_2 zwei Mole CaCO_3 kamen, ausgeführt, wobei zur Mischung soviel Fe_2O_3 (gefällt; Feinheit 5000— ∞) hinzugegeben wurde, dass das Glühprodukt (nach der vollständigen Verflüchtigung des Kaliums) 5 bzw. 3 Fe_2O_3 enthielt.



Figur 3.



Figur 4.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 und Figur 4 zusammengefasst. Für Vergleichszwecke sind in der Tabelle 5 die entsprechenden Ergebnisse aus der Tabelle 2 in Klammern hinzugefügt worden, während in der Figur 4 durch eine Strichlinie die der Figur 1 entsprechende Linie angegeben ist.

Wie man aus der Tabelle und Figur ersieht, wirkt der Fe_2O_3 -Zusatz im allgemeinen sehr günstig auf die Verflüchtigung des Kaliums ein. Dabei steigt diese Wirkung mit der zugesetzten Fe_2O_3 -Menge.

Beim Vergleiche der unter a angegebenen Werte mit den in Klammern hinzugefügten Werten aus der Tabelle 2 ersieht man, dass die unter Fe_2O_3 -Zusatz erhaltenen Glühprodukte zwischen 1150° und 1280° erheblich mehr aufgeschlossen worden sind. Es folgt daraus, dass das zugesetzte Fe_2O_3 dadurch auf die K_2O -

Verflüchtigung einwirkt, dass die Geschwindigkeit der Aufschliessung des K-Silikats gesteigert wird.

Tabelle 5.

Ergebnisse der Glühversuche am K-Silikat mit CaCO_3 im molekularen Verhältnis $2\text{CaO}:\text{SiO}_2$ unter Zusatz von Fe_2O_3 (auf das Glühprodukt berechnet) bei einer Glühdauer von 30 Minuten und konstanter Temperatur.

Temper.	K ₂ O gefunden.				a + b	% K ₂ O verflüchtigt.		
	a		b					
	5% Fe ₂ O ₃ zugesetzt.							
1150°	0,49	(0,36)	2,63	(3,16)	3,12	(3,52)	8	(1)
1200°	1,84	(0,53)	0,21	(2,72)	2,05	(3,25)	39	(9)
1240°	1,45	(1,45)	0,00	(0,82)	1,45	(2,27)	57	(36)
1280°	0,94	(1,53)	0,00	(0,12)	0,94	(1,65)	72	(54)
1380°	0,35	(0,47)	—	—	0,35	(0,47)	90	(87)
1440°	0,20	(0,09)	—	—	0,20	(0,09)	94	(98)
	3% Fe ₂ O ₃ zugesetzt.							
1200°	0,74	(0,53)	1,88	(2,72)	2,62	(3,25)	24	(9)
1280°	1,34	} (1,51)	0,00	(0,00)	} 1,33	(1,51)	62	(54)
1280°	1,31		0,00	(00,0)				

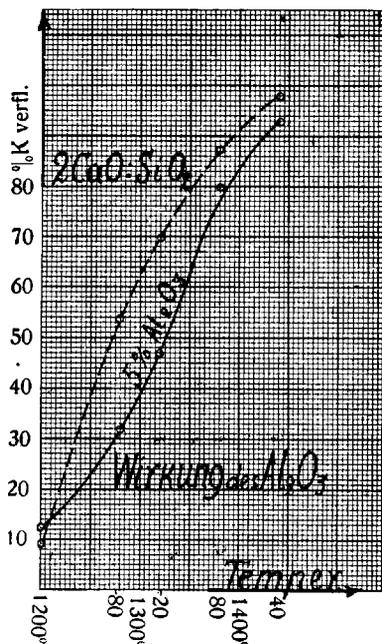
Beim Analysieren der Glühprodukte wurde beobachtet, dass der grössere Teil des Fe_2O_3 nur sehr langsam bei der Digestion des Glühprodukts mit verdünnter Salzsäure aufgelöst wurde, d. h. dass der grössere Teil des zugesetzten Fe_2O_3 beim Glühen unangegriffen blieb.

Es folgt daraus, dass das zugesetzte Fe_2O_3 „kontaktartig“ wirkt. Wahrscheinlich ist diese Kontaktwirkung von Fe_2O_3 dadurch zu erklären, dass geringe Mengen Fe_2O_3 an der Oberfläche der K-Silikatkörner aufgelöst werden, wodurch ihr Schmelzpunkt fällt und die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen K-Silikat und CaO entsprechend steigt. Bei höheren Glühtemperaturen, wie z. B. 1380° oder 1440°, wo die Reaktion zwischen K-Silikat und CaO sowieso sehr rasch vor sich geht, kann deshalb die Wirkung des zugesetzten Fe_2O_3 nur gering sein. Dazu kommt noch der Umstand, dass bei höheren Temperaturen immer mehr und mehr CaO an Fe_2O_3 gebunden wird [$\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$]. Dadurch wird aber das molekulare Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ verkleinert, so dass bei diesen Temperaturen der Fe_2O_3 -Zusatz sogar ungünstig auf die Verflüchtigung des Kaliums einwirken kann (Tabelle 5 — 1440°).

bei konstanter Temperatur.

f) Wirkung des zugesetzten Al_2O_3 .

Um den Einfluss des zugesetzten Al_2O_3 bei der K-Verflüchtigung aus dem K-Silikat festzustellen, wurden ganz ähnliche Glühversuche, wie mit Fe_2O_3 , unter Al_2O_3 -Zusatz ausgeführt. Zum K-Silikat und CaCO_3 -Gemisch (auf 1 Mol SiO_2 zwei Mole CaCO_3) wurde dabei soviel Al_2O_3 -Pulver (Feinh. 5000— ∞) hinzugefügt, dass das Glühprodukt 5% Al_2O_3 enthielt (nach Verflüchtigung des Kaliums).



Figur 5.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 und Figur 5 zusammengefasst, wobei die in der Tabelle in Klammern hinzugefügten Werte aus der Tabelle 2 entnommen sind und die in der Figur vorhandene Strichlinie die entsprechende Linie aus der Figur 1 wiedergibt.

Wie man aus den in der Tabelle unter a und b angegebenen Werten ersieht, wirkt der Al_2O_3 -Zusatz nicht beschleunigend auf die Geschwindigkeit der Aufschliessung des K-Silikats ein, wie dieses bei Fe_2O_3 -Zusatz der Fall war.

Die verflüchtigten K_2O -Mengen sind aber durch den Al_2O_3 -Zusatz bedeutend verringert worden, d. h. der Al_2O_3 -Zusatz

Tabelle 6.

Ergebnisse der Glühversuche am K-Silikat mit CaCO_3 im molekularen Verhältnis $2\text{CaO}:\text{SiO}_2$ unter Zusatz von 5% Al_2O_3 (auf das Glühprodukt bez.) bei einer Glühdauer von 30 Minuten und konstanter Temperatur.

Glüh- temperatur.	K ₂ O gefunden.			% % K ₂ O verflüchtigt.
	a	b	a + b	
1200°	0,47 (0,53)	2,57 (2,72)	2,98 (3,25)	12 (9)
1280°	2,20 (1,53)	0,09 (0,12)	2,29 (1,65)	32 (54)
1320°	1,78 (1,08)	0,00 (0,00)	1,78 (1,08)	47 (70)
1380°	0,69 (0,47)	0,00 (0,00)	0,69 (0,47)	80 (87)
1440°	0,24 (0,09)	— —	0,24 (0,09)	93 (98)

wirkt auf die Verflüchtigung des Kaliums hemmend ein. Dass dem so ist, war aber schon von vornherein zu erwarten, da Al_2O_3 durch seine leichte Umwandelbarkeit in die Ca-Aluminate einen grösseren Teil des CaO bindet, wodurch der Anteil des CaO, das mit dem K-Silikat reagieren kann, verringert wird. Wahrscheinlich muss aber die hemmende Wirkung des zugesetzten Al_2O_3 teilweise noch durch den dabei auftretenden grösseren Sinterungsgrad des Glühprodukts erklärt werden.

g) Verflüchtigung des Kaliums aus dem
K-Silikat mit CaSO_4 .

Um den in der Literatur vielfach betonten schädlichen Einfluss des Sulfats bei der K₂O-Verflüchtigung aus den Silikaten beim Zementbrennen¹⁾ einigermaßen zu prüfen, wurden einige Glühversuche mit einer K-Silikat- $\text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O}$ -Mischung ausgeführt, wobei die Bestandteile im molekularen Verhältnis $2\text{CaSO}_4 \text{ H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ genommen wurden.

Tabelle 7.

Ergebnisse der Glühversuche am K-Silikat mit CaSO_4 im molekularen Verhältnis $2\text{CaSO}_4:\text{SiO}_2$ bei einer Glühdauer von 30 Minuten und konstanter Temperatur.

Glüh- tempe- ratur.	K ₂ O gefunden.			Glühprodukt enthält in % %		% % SO ₃ verflüch- tigt. ,	% % K ₂ O verpflichtigt.
	a	b	a + b	SO ₃	S		
1300°	1,07	0,24	1,31	9,09	0,11	81	59 ($\frac{54+70}{2} = 62$)
1380°	0,40	0,00	0,40	0,36	—	99,3	89 (87)
1440°	0,18	0,00	0,18	0,14	0,08	99,7	95 (98)

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst, wobei in der letzten Vertikalkolumne auch die entsprechenden Werte aus der Tabelle 2 in Klammern hinzugefügt sind.

Aus der Tabelle ersieht man, dass das zugefügte CaSO_4 oberhalb von 1300° fast völlig zersetzt worden ist, da das Glühprodukt nur sehr wenig SO_3 (bzw. S) enthält. Wenn man in der Tabelle die verflüchtigten SO_3 - und K_2O -Prozentsätze betrachtet, erkennt man, dass die Verflüchtigung des SO_3 verhältnismässig viel rascher vor sich geht, als die K_2O -Verflüchtigung. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass es für die K_2O -Verflüchtigung nahezu gleichgültig ist, ob man zu dem K-Silikat zur Erreichung des gewünschten Mol-Verhältnisses $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{CaCO}_3$ oder CaSO_4 hinzusetzt, wie dieses auch ohne weiteres aus der letzten Vertikalkolumne der Tabelle 7 hervorgeht.

4. Verflüchtigung des Kaliums aus künstlichem K-Aluminat.

a) Das verwendete K-Aluminat.

Zur Untersuchung der Verflüchtigungsbedingungen des Kaliums aus einem K-Aluminat wurde für eine Reihe weiterer Versuche ein künstliches K-Aluminat hergestellt, indem pulverförmiges Al_2O_3 (Feinheit 5000— ∞) mit K_2CO_3 -Lösung befeuchtet, die Masse getrocknet und eine Stunde lang bei ca 1200° geglüht wurde.

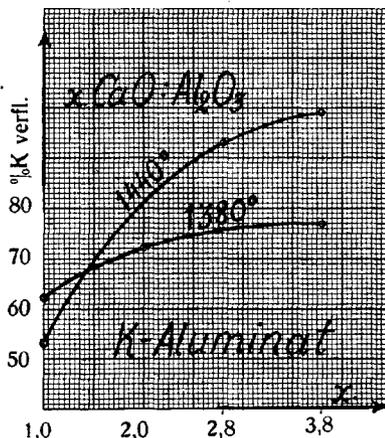
Die danach in Pulverform zurückbleibende Masse (sie geht ohne weiteres durch ein Sieb mit 5000 Maschen/cm² hindurch), die weiterhin als K-Aluminat bezeichnet wird, enthielt 8,80% K_2O ; bei einer ca einstündigen Digestion des K-Aluminats mit 10%-ger Salzsäure wurden nur 4,00% K_2O von der zur Analyse genommenen Substanzmenge aufgelöst. Das K-Aluminat enthielt kein CO_2 , so dass alles vorhandene Kalium in Form der K-Aluminate vorliegt.

b) Glühversuche mit K-Aluminat- CaCO_3 -Mischungen.

Es war schon von vornherein anzunehmen, dass die Verflüchtigung des Kaliums aus dem K-Aluminat prinzipiell sehr ähnlich verläuft wie im Fall des K-Silikats. Der Grund zur

Vornahme der Versuche mit K-Aluminat lag vornehmlich darin, dass man glaubte, man werde bei der Verflüchtigung des Kaliums aus dem K-Aluminat analoge Beziehungen zwischen der zugesetzten CaCO_3 -Menge und der verflüchtigten K_2O -Menge auffinden, wie im Fall des K-Silikats.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 und Figur 6 zusammengefasst.



Figur 6.

Das zum K-Aluminat zugesetzte CaCO_3 ist im molekularen Verhältnis $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ angegeben worden.

Tabelle 8.

Ergebnisse der Glühversuche am K-Aluminat mit verschiedenen CaCO_3 -Zusätzen (durch das Verhältnis $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ausgedrückt).

Glühdauer bei konstanter Temperatur 30 Minuten.

	Molekul. Verhältnis.	K ₂ O gefunden.			% % K ₂ O verflüchtigt.
		a	b	a + b	
1300°	3,8 CaO : Al ₂ O ₃	0,52	1,03	1,55	48
1380°	" " "	0,22	0,48	0,70	77
1440°	" " "	0,02	0,00	0,02	99
1440°	2,8 CaO : Al ₂ O ₃	0,26	0,00	0,26	93
1380°	2 CaO : Al ₂ O ₃	0,85	0,45	1,30	72
1380°	CaO : Al ₂ O ₃	0,57	1,62	2,20	62
1440°	" "	2,01	0,76	2,77	53

Wie man aus der Tabelle und Figur ersieht, sind die Verflüchtigungsverhältnisse des Kaliums bei 1440° sehr ähnlichen denen des K-Silikats, indem auch hier die verflüchtigte K_2O -Menge im allgemeinen als eine Funktion des zugesetzten $CaCO_3$ erscheint. Dass die verflüchtigte K_2O -Menge bei 1380° nur wenig von dem zugesetzten $CaCO_3$ -Prozentsatz abhängt, beruht darauf, dass das K-Aluminat bei dieser Temperatur nur sehr langsam von CaO angegriffen wird, d. h. dass die Reaktionsgeschwindigkeit dabei noch klein ist.

5. Bei der Verflüchtigung des Kaliums vor sich gehende Reaktionen.

Wir haben gesehen, dass die bei etwas unterhalb 1200° beginnende Verflüchtigung des Kaliums aus dem K-Silikat mit der Steigerung der Glüh-temperatur und der Verlängerung der Glüh-dauer regelmässig zunimmt, und zwar um so mehr, je mehr das K-Silikat aufgeschlossen wird.

Ebenso wurde nachgewiesen, dass als Folge einer Verringerung der zu dem K-Silikat zugesetzten $CaCO_3$ -Menge die verflüchtigte K_2O -Menge rapid fällt und schliesslich fast auf Null herabsinkt.

Diese Erscheinungen können nur dadurch verursacht sein, dass CaO in der Nähe von 1150° mit K-Silikat zu reagieren anfängt und dieses in K-Ca-Silikate verwandelt, und dass die basenreicheren K-Ca-Silikate bei den in Betracht kommenden Temperaturen unbeständig sind, indem sie unter Abscheidung von K_2O zerfallen, wonach K_2O vermöge seiner grösseren Dampfspannung (bei ca 1350° 1 at) verdampft. Es folgt daraus, dass die Erhöhung der Glüh-temperatur aus zwei Gründen die Verflüchtigung des Kaliums begünstigt: 1) geht bei höherer Temperatur die Reaktion zwischen CaO und K-Silikat schneller vor sich, 2) steigt die Dampfspannung des freigewordenen K_2O .

Da die aus dem K-Silikat bei dem molekularen Verhältnis $CaO:SiO_2$ (Tabelle 4, Figur 3) verflüchtigte K_2O -Menge sehr klein ist und bei noch kleineren verwendeten $CaCO_2$ -Mengen fast gleich Null wird, so folgt daraus, dass das K-Ca-Silikat von der Formel $(K_2; Ca)SiO_3$ bei den in Betracht kommenden Temperaturen beständig ist.

Dass die verflüchtigte K_2O -Menge aber, von dem molekul. Verhältnis $CaO:SiO_2$ angefangen, mit steigenden zugesetzten $CaCO_3$ -Mengen rapid steigt, weist darauf hin, dass das K-Ca-Silikat von der Formel $(K_4; Ca_2) SiO_4$ unbeständig ist und unter K_2O -Ausscheidung zerfällt, wobei eine Reaktion vom Schema $K_2CaSiO_4 = CaSiO_3 + K_2O$ vor sich geht. Die Ergebnisse, nämlich dass aus dem K-Silikat auch bei dem molekularen Verhältnis $3SiO_2:2CaO$ des verwendeten $CaCO_3$ noch eine geringe Menge K_2O verflüchtigt wurde und dass ferner die verflüchtigte K_2O -Menge bei weiterem Zusatz von $CaCO_3$ zu der Mischung von dem molekul. Verhältnis $2CaO:SiO_2$ noch gesteigert wurde, müssen sehr wahrscheinlich durch die Inhomogenität der zu glühenden Masse erklärt werden.

Die Reaktion bei der Verflüchtigung des Kaliums aus dem K-Aluminat scheinen den oben besprochenen Reaktionen bei Anwendung des K-Silikats ganz ähnlich zu verlaufen. Da das K-Aluminat aber, wie schon betont, auch bei höherer Temperatur (z. B. 1380°) von CaO nur sehr langsam aufgeschlossen wird, wodurch eine grössere Inhomogenität der zu glühenden Masse bedingt wird, sind diese Verhältnisse nicht so scharf durch die erhaltenen Ergebnisse ausgedrückt, wie es beim K-Silikat der Fall ist.

Allerdings muss man aber daraus, dass Kalium beim Glühen der K-Aluminat- und $CaCO_3$ -Mischung im molekul. Verhältnisse $2,8CaO:Al_2O_3$ bei 1440° fast vollständig verflüchtigt wurde, schliessen, dass eine Verbindung von der Formel $(Ca_3; K_6).2AlO_3$ unbeständig ist, indem daraus ebenso K_2O ausgeschieden und verdampft wird.

Dadurch aber, dass beim Glühen der Mischung im molekul. Verhältnis $CaO:Al_2O_3$ bei 1440° nur 53% von dem vorhandenen K_2O verflüchtigt werden, wird die Annahme wahrscheinlich, dass eine Verbindung von der Formel $(K_2; Ca).2AlO_2$ bei den in Betracht kommenden Temperaturen beständig ist. Dass aber trotzdem aus dem K-Aluminat mit $CaCO_3$ im molekularen Verhältnis $CaO:Al_2O_3$ bei 1440° 53% K_2O verflüchtigt wurde, ist dadurch zu erklären, dass dabei mehr Basen vorhanden waren, als der Verbindung $(K_2; Ca).2AlO_2$ entspricht und dass beim Glühen, wie schon betont, grössere Inhomogenitäten auftreten mussten. Man kommt also zu dem Schlusse, dass bei den

in Betracht kommenden Glühtemperaturen die K-Ca-Meta-Silikate und K-Ca-Meta-Aluminate beständig sind, während die entsprechenden K-Ca-Ortho-Silikate und K-Ca-Ortho-Aluminate, wenn überhaupt existenzfähig, so doch unbeständig sind und unter Ausscheidung von K_2O zerfallen. Vermöge seiner grösseren Dampfspannung wird das ausgeschiedene K_2O aber verflüchtigt.

6. K_2O -Verflüchtigung beim Zementbrennen.

Die häufigsten K-Mineralien haben eine mehr oder weniger tonähnliche Zusammensetzung (wie z. B. Grünsand, Dictyone-maschiefer und blauer Ton Estlands). Auf Grund obiger Ausführungen ist aus derartigen Mineralien die K_2O -Verflüchtigung nach entsprechendem Zusatz von $CaCO_3$ beim Glühen durchaus möglich. Die nach der K_2O -Verflüchtigung zurückbleibende Masse wird deshalb, je nach der vorhandenen $CaCO_3$ -Menge, eine mehr oder weniger zementähnliche Zusammensetzung haben.

Dass K_2O auch aus einer K-Silikat-Aluminat- und $CaCO_3$ -Mischung, deren Zusammensetzung sonst der Rohmischung eines guten Portlandzements entspricht, beim Glühen verflüchtigt werden muss, geht aus folgender Betrachtung hervor:

Es soll ein Portlandzement mit dem hydraulischen Modul 2,1 (pflegt zwischen 2,0 und 2,2 zu schwanken) und Silikatmodul 2,0 (pflegt zwischen 1,8 und 3,5 zu schwanken) betrachtet werden. Ein derartiger Zement enthält, wenn er aus reinem Ca-Karbonat und einem Ton, der nur Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O und K_2O enthielt, gebrannt wurde, rund 67,8% CaO , 24,1% SiO_2 und 8,1% Al_2O_3 (wenn alles K_2O verfl.).

Zur Umwandlung der im Zement enthaltenen SiO_2 - und Al_2O_3 -Mengen in Ortho-Silikate und Ortho-Aluminate würde man nur rund 57,6% CaO verbrauchen anstatt der vorhandenen 67,8% CaO . Ist dabei nun ein Teil von Al_2O_3 durch Fe_2O_3 ersetzt, so sollte die K_2O -Verflüchtigung, nach dem Vorhergehenden zu urteilen, noch bessere Resultate ergeben. Daraus ist ersichtlich, dass die Portlandzementroh Mischung mehr als in ausreichender Menge $CaCO_3$ enthält, um beim Brennen das K_2O zu verflüchtigen.

Da die Glüh Temperatur beim Brennen des Zements auch bis auf ca 1450° gesteigert wird, ist es klar, dass das in der

Rohmischung vorhandene Kalium mehr oder weniger vollkommen als K_2O verflüchtigt werden muss.

Wie wir aber gesehen haben, kommt es bei der K_2O -Verflüchtigung auch sehr darauf an, wie lange das Glühen dauert und mit welchem Grade der Leichtigkeit Kaliumverbindungen von CaO aufgeschlossen werden.

Die Aufschliessbarkeit der Kaliumverbindungen in der Zementmischung kann aber weiterhin durch feinere Vermahlung und innigere Mischung der Komponenten gesteigert werden.

Auf Grund dieser Verhältnisse ist es selbstverständlich, dass der Prozentgehalt an verflüchtigtem K_2O beim Zementbrennen sehr grossen Schwankungen unterliegen kann.

Es haben auch tatsächlich die in den amerikanischen und kanadaschen Portlandzementfabriken ausgeführten Untersuchungen gezeigt, dass beim Zementbrennen von dem in der Rohmischung vorhandenem Kalium 24,5 bis 95,9% K_2O verflüchtigt werden ¹⁾.

7. Verflüchtigung von K_2O aus den wichtigeren estländischen K-Mineralien.

a) Die estländischen K-Mineralien.

Grössere Ablagerungen der hochprozentigen K-Mineralien, wie Leucit und K-Feldspat, kommen in Estland nicht vor. Dagegen sind die Ablagerungen von Grünsand, von Dictyonemaschiefer und blauem Ton, die von ca 5 bis 10% K_2O enthalten, verhältnismässig ausgedehnt.

Da die letztgenannten Mineralien ihrer mittleren Zusammensetzung nach aber auch gut geeignet sind, um zu Portlandzement gebrannt zu werden, so sollen sie hier näher betrachtet werden.

Grünsand und Dictyonemaschiefer bilden im Unterordovicium Estlands zwei, am Glint Aufschlüsse (geol.) zeigende, aufeinanderliegende Schichten. Die Dicke nimmt bei den beiden Schichten von West nach Ost ab. So ist die Schichtdicke des Grünsandes bei Pakerort ca 5 m und bei Narva nur 0,5 m, während die Schichtdicke des Dictyonemaschiefers bei Iru ca 6 m und bei Narva nur ca 3 m beträgt ⁵⁾.

Nach den von A. Kupffer ⁵⁾ wiedergegebenen 5 Analysen des an verschiedenen Fundorten genommenen Grünsandes enthalten die Grünsandkörner 7,50 bis 8,09% K_2O . Eine dem technologischen

Laboratorium (Tartu) gelieferte grössere Grünsandprobe (aus Mäeküla) enthielt aber im Mittel 5,84% K_2O .

Der Dictyonemaschiefer enthält ausser den anorganischen Bestandteilen noch bis über 20% organ. Substanz.

Die Asche des an verschiedenen Fundorten genommenen Dictyonemaschiefers enthält nach Analysen von A. Kupffer⁵⁾ und N. R ä g o⁷⁾ 8,95 bis 9,56% K_2O .

Der Blauton (der blaue Ton) gehört zum estländischen Kambrium. Die Schichtdicke beträgt bis ca 100 m, wovon aber nur bei Kunda 20,6 m über dem Meeresspiegel herausragen. Beim Analysieren des an vielen Stellen bei Kunda genommenen Tones fand A. Kupffer⁵⁾ 4,69 bis 5,45% K_2O , während C. Schmidt⁶⁾ in einer Probe aus Alt-Isenhof 5,49% K_2O fand (auf lufttrockene Substanz berechnet).

b) Verflüchtigung von K_2O aus Grünsand, Dictyonemaschieferasche und Blauton.

Die zur Ausführung der Glühversuche verwendeten Proben des Grünsandes, der Asche des Dictyonemaschiefers und des Blautons hatten die in der Tabelle 9 angegebene Zusammensetzung. Die Blautonprobe wurde von der Zementfabrik Port-Kunda aus dem zum Zementbrennen angewandten Ton genommen und hierher gesandt. Der Grünsand und der veraschte Dictyonemaschiefer stammten aus Mäeküla.

Tabelle 9.

Zusammensetzung der verwendeten K-Mineralien (in %%).

Grünsand.	Asche des Dictyonemaschiefers.	Blauton
SiO_2 57,95	64,40	60,00
Al_2O_3 14,93	16,67	16,36
Fe_2O_3 (gesamt Fe) 7,29	6,28	6,44
CaO 2,34	0,62	1,08
K_2O 7,05	10,18	6,05
Feuchtigkeit) 7,40	1,49	6,66
Glühverlust)		

Wie man aus der Tabelle ersieht, beträgt der Silikatmodul beim Grünsand und Blauton rund 2,6 und bei der Asche des Dictyonemaschiefers rund 2,8. Da diese Proben ihrer Zusammensetzung

nach den Mittelwerten der Analysen dieser Mineralien ^{5, 6, 7}) sehr nahe kommen, so folgt daraus, dass diese Mineralien nach ihrer Zusammensetzung im allgemeinen zum Zementbrennen geeignet sind.

Es wurde deshalb zur Ausführung der Glühversuche zu den in der Tabelle 9 verzeichneten Proben soviel CaCO_3 hinzugesetzt, dass die Mischung der Rohmischung des Portlandzements mit dem hydraulischen Modul 2,1 entsprach (der hydraulische Modul darf zwischen 1,8 und 2,2 schwanken).

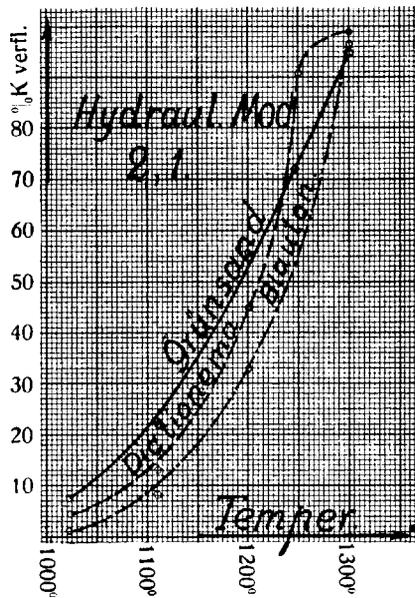
Die Ergebnisse der mit dieser Mischung bei konstanter Temperatur ausgeführten Glühversuche sind in Tabelle 10 und Figur 7 zusammengefasst.

Tabelle 10.

Ergebnisse der Glühversuche an estländischen Grünsand, an Dictyonemaschieferarsche und an Blauton mit einer dem hydraulischen Modul 2,1 entsprechenden CaCO_3 -Menge bei einer Glühdauer von 30 Minuten und konstanter Temperatur.

Glüh- temperatur.	K ₂ O gefunden.			% % K ₂ O verflüchtigt.
	a	b	a + b	
Grünsand.				
1020 ^o	1,69	0,86	2,55	8
1110 ^o	2,18	0,00	2,18	22
1200 ^o	1,23	—	1,23	56
1250 ^o	0,72	—	0,72	72
1300 ^o	0,13	—	0,13	95
1380 ^o	0,09	—	0,09	97
1440 ^o	0,00	—	0,00	100
Asche des Dictyonemaschiefers.				
1020 ^o	2,73	0,70	3,43	4
1110 ^o	3,14	0,00	3,14	13
1200 ^o	1,99	—	1,99	45
1250 ^o	0,31	—	0,31	91
1300 ^o	0,05	—	0,05	99
1380 ^o	0,00	—	0,00	100
Blauton.				
1020 ^o	1,86	0,39	2,25	1
1110 ^o	1,86	0,23	2,09	8
1200 ^o	1,52	0,00	1,52	33
1300 ^o	0,09	—	0,09	96

Wie man aus der Figur ersieht, ist der Kurvenverlauf bei Blauton und Dictyonemaasche sehr ähnlich, während die Grünsandkurve sich von diesen unterscheidet, da aus dem Grünsande bei niedrigen Glühtemperaturen das K_2O rascher entweicht, bei höheren aber langsamer. Der Grund der langsamen K_2O -Entweichung beim Grünsande liegt wahrscheinlich darin, dass der Grünsand eine körnige Struktur hat. Je gröber aber die Partikelchen sind (obwohl durch ein Sieb mit 5000 Maschen/cm² gesiebt), desto langsamer werden sie von CaO aufgeschlossen.



Figur 7.

Im allgemeinen wird es nach den Angaben der Tabelle 10 und Figur 7 sehr wahrscheinlich, dass aus allen diesen K-Mineralien eine nahezu vollständige K_2O -Verflüchtigung im Laufe der Glühung beim Brennen des Zements aus denselben erfolgen muss.

Um die Glühversuche unter ähnlichen Bedingungen, wie sie beim Zementbrennen herrschen, auszuführen, wurden mit den eben besprochenen K-Mineralien- $CaCO_3$ -Gemischen K_2O -Verflüchtigungsversuche bei allmählich gesteigerter Temperatur (ohne Glühung bei einer konstanten Temperatur) vorgenommen.

Um dabei auch noch den Einfluss des hydraulischen Moduls zu veranschaulichen, wurden ebensolche Versuche auch mit dem hydraulischen Modul 1,8 ausgeführt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Glühtemperatur wurde zuerst von 900° bis 1250° in je 10 Minuten um 100° und dann weiter, wie in der Tabelle angegeben, gesteigert.

Tabelle 11.

Ergebnisse der K₂O-Verflüchtigung aus den estländischen K-Silikaten bei allmählicher Temperatursteigerung.

Glühtemperatur.	Glaukonit. K ₂ O in % %		Dictyonemaasche. K ₂ O in % %		Blauton. K ₂ O in % %	
	ge- funden.	ver- flüchtigt.	ge- funden.	ver- flüchtigt.	ge- funden.	ver- flüchtigt.
Hydraulischer Modul 2, 1.						
allm. bis 1400° gesteigert, in je 10 Min. um 50°	0,07	97	0,00	100	0,03	99
bis zu 1450° in je 10 Min. um 100° allmähl. ge- steigert	0,20	93	0,04	99	0,09	96
Hydraulischer Modul 1, 8.						
bis zu 1450° in je 10 Min. um 50° gesteigert	0,05	99	0,00	100	—	—
bis zu 1400° in je 10 Min. um 50° gesteigert	0,12	96	0,18	96	0,25	90
bis zu 1400° in je 10 Min. um 100° allm. gesteigert	0,33	89	0,39	90	0,52	79

Die in der Tabelle dargestellten Ergebnisse bestätigen den vorher gezogenen Schluss, dass das K₂O beim Brennen des Zements aus diesen K-Mineralien fast vollständig verflüchtigt wird. Dabei scheint es, dass die günstigsten Ergebnisse mit der Asche des Dictyonemaschiefers zu erhalten sind. Ebenso geht aus der Tabelle der ausschlaggebende Einfluss der Glühdauer und besonders derjenige des hydraulischen Moduls hervor. Auffallend stark wirkt der hydraulische Modul auf die Ergebnisse beim Blauton ein.

8. Rückgewinnung des verflüchtigten K_2O .

Das beim Zementbrennen verflüchtigte K_2O kann auf zwei verschiedene Arten zurückgewonnen werden: 1) es wird nach der elektrischen Gasreinigungsmethode (Cottrell) niedergeschlagen oder 2) es wird vom Wasser absorbiert. Von diesen beiden Methoden scheint die elektrische Niederschlagsmethode die wichtigere zu sein, da ihre Einrichtung sehr einfach und auch billig ist, und da dabei bis über 90% des verflüchtigten K_2O wiedergewonnen werden können.

Da nun bei der heutzutage grösstenteils angewandten Zementfabrikation in Drehöfen die abziehenden Verbrennungsgase eine grössere Menge von Zementstaub mitführen, so wird auch dieser mit K_2O niedergeschlagen. Die Verbrennungsgase enthalten ausserdem CO_2 und mehr oder weniger SO_2 , HCl , H_2S , so dass das K_2O vor dem Niederschlage in die entsprechenden Salze übergeführt wird.

Es folgt daraus, dass man z. B. bei der elektrischen Gasreinigung ein Gemisch von K_2CO_3 , K_2SO_4 , K_2S , KCl und Zementstaub erhält. Die amerikanischen Erfahrungen aber zeigen ¹⁾, dass von den Kalisalzen K_2SO_4 in überwiegender Menge vorhanden ist.

Wenn nun der im Verbrennungsgase vorhandene Zementstaub bei höherer Temperatur durch C_2O unzersetzbare Silikate oder Aluminate enthalten sollte, so könnten die K_2O -Dämpfe mit diesen wieder in schwerlösliche Silikate und Aluminate verwandelt werden. Bei dem Grünsand, der Dictyonemaasche und dem Blauton haben wir aber bereits gesehen, dass die Silikate-Aluminate schon bei ca 1100° aufgeschlossen sind (alles K_2O in einer HCl -löslichen Form vorhanden ist).

Derartige unaufgeschlossene Silikate-Aluminate können deshalb nur in dem Teile des Staubes vorhanden sein, der vor der Erreichung der genannten Temperatur gebildet wird.

Wenn man nun in Betracht zieht, dass bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung der schwerlöslichen Silikate-Aluminate abnimmt und dass der Staub nur eine kurze Zeit mit den Gasen in Berührung kommt, so ist ersichtlich, dass nur eine kleine Menge des verflüchtigten K_2O in schwerlösliche Silikate-Aluminate verwandelt werden kann.

Dass dem so ist, zeigen die Untersuchungen des (nach der Cottrell'schen Methode erhaltenen) Zementstaubes an einer nach dem Trockenverfahren mit Ölheizung arbeitenden Zementfabrik¹⁾ (Riverside Cement Co in U. S. A.). Der Zementstaub enthielt 10,7% K_2O , wovon 9,8% wasserlöslich waren; 0,7% K_2O wurden durch verdünnte Salzsäure aufgelöst, so dass nur 0,2% in „schwerlöslicher“ Form zurückblieben. In dem ebenso niedergeschlagenen Zementstaube einer anderen Zementfabrik (Security Cement and Lime Co, U. S. A.; ebenso Trockenverfahren) wurde aber in wasserlöslicher Form nur 6,8% K_2O gefunden, während 4,1% K_2O in verdünntem HCl löslich und 0,5% darin unlöslich waren. Da in dieser Zementfabrik aber Kohlenstaubfeuerung angewandt wurde, so versuchte man die schwerere Löslichkeit durch die Annahme zu erklären, dass der im Zementstaube unverbrannt zurückbleibende Teil des Kohlenstaubes die K-Verbindungen so fest absorbiert, dass diese in Wasser praktisch unlöslich werden.

Nach dem Vorhergehenden ist es aber viel wahrscheinlicher, dass der angewandte Kohlenstaub eine kieselsäure- bzw. Al_2O_3 -reiche Asche zurückliess, die in feinverteilter Form mit den Verbrennungsgasen mitgeführt wurde, so dass ein grösserer Teil des verflüchtigten K_2O wieder in schwerlösliche K-Silikate-Aluminate verwandelt werden konnte.

9. Rentabilität der Kalisalzgewinnung aus den estländischen K-Mineralien beim Zementbrennen.

Wie aus der Tabelle 11 hervorgeht, wird unter ähnlichen Bedingungen wie bei dem Zementbrennen aus Grünsand, Dictyonemaschieferasche und Blauton über 90% des vorhandenen K_2O verflüchtigt. Es soll deshalb mit 90%-ger K_2O -Verflüchtigung beim Zementbrennen gerechnet werden. Da die Betriebs- und Amortisationskosten einer Wasserabsorptionsanlage des verflüchtigten K_2O schwer zu berechnen sind, so soll nur die elektrische Gasreinigungsmethode zur Wiedergewinnung von K_2O betrachtet werden. Wie schon betont, kann man nach dieser Methode ca 90% des verflüchtigten K_2O in Form verschiedener Salze wiedergewinnen.

Daraus folgt, dass nach dieser Methode beim Brennen des Zements mit dem hydraulischen Modul 2,1 in Falle des

Grünsandes — ca 22,2 kg K_2O , im Falle der Asche des Dictyonemaschiefers — ca 29,4 kg K_2O und im Falle des Blautons — ca 18,4 kg K_2O auf jede Tonne Zement wiedergewonnen werden (entsprechend der in der Tabelle 9 angegebenen Zusammensetzung dieser K-Mineralien).

Bei Anwendung des Nassverfahrens beim Zementbrennen (nach dem die estländischen Zementfabriken arbeiten) werden rund 2% Zementstaub entwickelt, die bei der elektrischen Gasreinigung mit K-Salzen fast vollständig niedergeschlagen werden. — Wenn man nun annimmt, dass K_2O in Form von K_2SO_4 niedergeschlagen wird, so wird das gewonnene Produkt im Falle des Grünsandes ca 36,3% K_2O , im Falle der Asche des Dictyonemaschiefers ca 39,5% K_2O und im Falle des Blautons ca 34,0% K_2O enthalten. Man sieht daraus, dass das gewonnene Produkt hinsichtlich der K_2O -Konzentration kaum den hochprozentigen Kalidüngesalzen nachsteht.

Allerdings wird dabei nicht alles K_2O in wasserlöslicher Form zurückbleiben. Wenn nun aber keine SiO_2 - und Al_2O_3 -reiche Kohle zum Brennen des Zements verwandt wird, so ist es wahrscheinlich, dass über 90% der Kalisalze des gewonnenen Produkts wasserlöslich sind. Da der Wert von 1 kg wasserlöslichen K_2O rund 0,25 Kr. beträgt, so folgt daraus, dass beim Zementbrennen im Falle des Grünsandes im Werte von ca 5 Kr., im Falle der Asche des Dictyonemaschiefers im Werte von ca 6,6 Kr. und im Falle des Blautons im Werte von 4,15 Kr. wasserlösliches Kalisalz auf jede Tonne Zement gewonnen werden kann. Bei einer jährlichen Produktion von 30 000 t. Zement würden die entsprechenden Werte 150 000 Kr., 198 000 Kr. und 124 000 Kr. betragen.

In einer derartigen Zementfabrik werden bis ca 250 m³ Abgase in einer Minute entwickelt (ca 160 m³ Verbrennungsgase, bis ca 50 m³ H_2O und ca 16 m³ CO_2 aus dem $CaCO_3$), die nun gereinigt werden müssen.

Nach Angabe von Partridge, Ind. a. Eng. Chem. 21, sind die Betriebs- und Amortisationskosten der elektrischen Gasreinigung bei einer Gasmenge von 43 m³/Min. bzw. 570 m³/Min. entsprechend ca 44 Kr. bzw. ca 27 Kr. pro 1 m³/Min. jährlich.

Die Betriebs- und Amortisationskosten bei der elektrischen Gasreinigung in einer derartigen Zementfabrik können deshalb

auf ca 35 Kr. für jeden $\text{m}^3/\text{Min.}$ der zu bereinigenden Abgase jährlich geschätzt werden.

Die Kosten der Gasreinigung in einer solchen Zementfabrik würden daher nur 8750 Kr. jährlich ausmachen.

Obwohl diese Berechnungen nicht genau sein können, kann man auf Grund derselben doch mit Sicherheit folgern, dass die Kalisalzgewinnung aus den genannten K-Mineralien Estlands beim Zementbrennen mit gutem Erfolg ausgeführt werden könnte.

10. Anhang.

K_2O -Verflüchtigung beim Zementbrennen in Port-Kunda.

In der Zementfabrik Port-Kunda wird zum Brennen des Zements, wie schon betont, Blauton verwendet. Als Heizstoff aber wird bei dieser Anlage estländischer Ölschiefer angewandt. Da der Heizwert des zum Zementbrennen verwandten Ölschiefers mit rund 3 000 Cal angenommen werden kann, und da der Ölschiefer ca 40% kohlenstofffreie Asche zurücklässt, so bleiben im Zement nach dem Brennen ca 24% Ölschieferasche zurück. Da der hydraulische Modul der Ölschieferasche nun zwischen 0,42 und 1,2 schwankt, so wird zur Erhaltung eines vorgeschriebenen mittleren hydraulischen Moduls die Zementroh Mischung mit einem dementsprechend höheren hydraulischen Modul zusammengemischt. Zu dieser im Drehofen zum Glühen gebrachten „Grundzementmischung“ fällt in feinverteilter Form die Ölschieferasche hinzu. Dabei kann aber natürlich keine gründliche Vermischung der Ölschieferasche mit der „Grundzementmischung“ erfolgen.

Bei näherer Untersuchung des dabei erhaltenen Klinkers (die einzelnen Stücke haben grösstenteils Erbsengrösse) bemerkt man, dass der Klinker aus zwei Schichten, einer inneren und einer äusseren Schicht, besteht. Die innere Schicht, die sog. Kernschicht, ist stärker gesintert als die äussere, die Kapselschicht.

Sehr wahrscheinlich haben sich diese Schichten auf die Art gebildet, dass sich die „Grundmasse“ um die abfallenden Ölschieferascheteilchen ansammelte. Da nun auch die Ölschieferasche K_2O enthält, so ist es ersichtlich, dass die K_2O -Verflüchtigungsbedingungen in diesem Falle viel schlechter sein müssen,

als bei dem normalen Verlauf der Zementfabrikation. Die K_2O -Verflüchtigung ist ja sehr empfindlich gegen die Verringerung des hydraulischen Moduls (in den Kernschichten der Klinker). (Auch bleibt die Ölschieferasche kürzere Zeit im Zementofen.)

Eine mittlere Probe des Port-Kundaschen Zements enthielt 64,0% CaO ; 8,40% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (gesamt); 20,82% SiO_2 ; 1,06% K_2O .

Der hydraulische Modul dieser mittleren Probe beträgt also 2,19; trotzdem enthält die Probe verhältnismässig viel K_2O .

Unter der (ein anderes Mal) uns zugesandten Port-Kundaschon Klinkerprobe befanden sich unter dem „Klinkerschrot“ einige Stücke eines grösseren Klinkers (von ca Faustgrösse). Der Kern dieses Klinkers war stark gesintert, während die Kapselschicht aus kleineren Klinkern gebildet war. Der stark gesinterte Klinkerkern enthält: 56,75% CaO ; 28,69% SiO_2 ; 8,10% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (gesamt) und 2,54% K_2O . Der hydraulische Modul des Kernes beträgt also 1,54.

Da der hydraulische Modul der Ölschieferasche höchstens ca 1,2 beträgt, so musste dieser Klinkerkern ausser der Ölschieferasche auch „Zementgrundmasse“ enthalten.

Um den Einfluss der unregelmässigen Zusammensetzung der Zementroh Mischung (durch hinzukommende Ölschieferasche verursacht) auf die K_2O -Verflüchtigung beim Brennen des Zements in Port-Kunda noch besser hervorzuheben, wurde noch eine Analyse einer aus dem Jahre 1878 stammenden Port-Kundaschen Zementprobe ausgeführt (Steinkohlenfeuerung); man fand: 67,40% CaO ; 24,67% SiO_2 ; 7,66% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ und 0,32% K_2O .

Da nun anzunehmen ist, dass die Zusammensetzung des Blautons dieselbe geblieben ist wie sie im Jahre 1878⁵⁾ 6) war, und dass die Glühbedingungen damals nicht wesentlich von den heutigen abwichen, so geht daraus hervor, dass der weit grössere Teil des in der oben analysierten mittleren Port-Kundaschen Zementprobe (aus dem Jahre 1930) gefundenen K_2O hauptsächlich aus der Ölschieferasche stammt.

Es ist wahrscheinlich, dass durch diese Schwankungen des hydraulischen Moduls nicht nur die K_2O -Verflüchtigung leidet, sondern dass dadurch auch der Wert des erhaltenen Zements vermindert wird.

Es wäre deshalb wohl zu raten, den hydraulischen Modul des verwendeten Ölschiefers vor der Feuerung auf die Höhe der

normalen Zementrohmischung zu bringen. Das wäre ja einfach dadurch erreicht, dass man zu dem Ölschiefer vor der Vermahlung eine entsprechende Menge Kalkstein hinzusetzt.

Dadurch würden Schwankungen des hydraulischen Moduls vermieden und auch das anwesende K_2O in weit grösserer Menge verflüchtigt werden können.

In diesem Falle würden die ausgeführten Rentabilitätsberechnungen der K_2O -Verflüchtigung den Port-Kundaschen Verhältnissen sehr nahe kommen.

11. Zusammenfassung.

In Estland sind verhältnismässig ausgiebige Mengen von K-Mineralien vorhanden, die nach ihrer Zusammensetzung zu Zement gebrannt werden könnten. Dass beim Zementbrennen ein mehr oder weniger grosser Anteil des Kaliums der Rohprodukte verflüchtigt wird, ist schon lange beobachtet worden. Das verflüchtigte Kalium kann aber mit dem Zementstaube zurückgewonnen werden, insbesondere durch die elektrische Gasreinigung.

Da nun das Kalium in verschiedenen Zementfabriken in sehr verschiedenem Masse verflüchtigt wird, und da die Faktoren, von denen die Verflüchtigung des Kaliums abhängt, nicht näher bekannt waren, so wurde diese Verflüchtigung an einem im Laboratorium hergestellten K-Silikat und K-Aluminat näher untersucht. Dabei wurde im Falle des K-Silikats folgendes beobachtet:

1) Bei einer Mischung im molekularen Verhältnis $2 CaO : SiO_2$ des K-Silikats mit $CaCO_3$ fängt die Aufschliessung des K-Silikats und die Verflüchtigung des Kaliums praktisch gleichzeitig bei etwa 1150° an.

2) Mit zunehmender Temperatur und Glühdauer steigt die in der Zeiteinheit verflüchtigte K-Menge.

3) Wenn zu dem K-Silikat weniger $CaCO_3$ zugesetzt wurde, als dem Ca-Meta-Silikat entspricht, so hörte die K-Verflüchtigung auch bei sehr hohen Temperatur fast gänzlich auf. Von diesem Mischungsverhältnis angefangen, steigt die verflüchtigte K-Menge rapid mit der Steigerung der zugesetzten $CaCO_3$ -Menge.

4) Fe_2O_3 -Zusatz wirkte auf die Verflüchtigung des Kaliums sehr günstig ein, indem die Geschwindigkeit der K-Silikatauf-

schliessung besonders bei niedrigeren Temperaturen gesteigert wurde. Das zugesetzte Fe_2O_3 blieb dabei nahezu unaufgeschlossen.

5) Der entsprechende Zusatz von Al_2O_3 wirkt aber auf die K-Verflüchtigung ungünstig ein, da ein grosser Teil des anwesenden CaO in Aluminate umgewandelt wird.

6) Es ist nahezu gleichgültig, ob zu dem K-Silikat CaCO_3 oder eine entsprechende Menge CaSO_4 zugesetzt wird, da CaSO_4 bei den in Betracht kommenden Temperaturen rasch zerfällt.

Bei der K-Verflüchtigung aus dem künstlich hergestellten K-Aluminat wurden im allgemeinen ähnliche Verhältnisse beobachtet. Die daraus verflüchtigte K-Menge war auch bei 1440° gering, falls nur soviel CaCO_3 zu dem Aluminat hinzugegeben wurde, dass etwa nur Ca-Meta-Aluminat entstehen konnte.

Daraus kann gefolgert werden, dass die Silikate und Aluminate von der Formel $(\text{Ca}; \text{K}_2) \text{SiO}_3$ und $(\text{Ca}; \text{K}_2) \cdot 2\text{AlO}_2$ bei den in Betracht kommenden Glühtemperaturen beständig sind, während die Verbindungen von der Formel $(\text{Ca}_2; \text{K}_4) \text{SiO}_4$ und $(\text{Ca}_3; \text{K}_6) \cdot 2\text{AlO}_3$ unbeständig sind, indem aus ihnen K_2O ausgeschieden und verflüchtigt wird.

Bei der Untersuchung der K_2O -Verflüchtigung aus den estländischen K-Mineralien: Grünsand, Dictyonemaschiefer (asche) und Blauton wurde festgestellt, dass bei allen diesen, mit CaCO_3 , entsprechend dem hydraulischen Modul 2,1 gemischten Mineralien die K_2O -Verflüchtigung schon bei etwa 1000° beginnt und mit zunehmender Temperatur rapid steigt.

Bei einer dem Zementbrennen nachgeahmten, allmählichen Temperatursteigerung werden aus allen den genannten K-Mineralien über 90% des vorhandenen K_2O verflüchtigt (Modul 2,1). Dabei war die K_2O -Verflüchtigung am vollkommensten bei der Asche des Dictyonemaschiefers.

Zum Schluss wird die günstige Rentabilität der K-Salzgewinnung beim Zementbrennen aus dem estländischen Grünsande, der Asche des Dictyonemaschiefers und dem Blauton durch eine Überschlagsrechnung veranschaulicht.

12. Literaturverzeichnis.

- 1) Verflüchtigung des Kaliums bei der Zementverbrennung:
 - U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Soils, Bulletin 572: The recovery of potash as a byproduct in the cement industry.
 - Spencer u. Eckel, A. P. 912.216, ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 29, S. 317.
 - Junger, Chem. Zeit. 38, ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 29, S. 317.
 - Schott, D. R. P. 291.040, ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 29, S. 317.
 - Newberry, A. P. 1.121.532, ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 29, S. 317.
- 2) Einige weitere Methoden zur Nutzbarmachung des Kaliums in Mineralien:
 - J. G. A. Rhodin, Lösliche K-Salze aus Feldspat, ref. C. 01. II. 242.
 - O. Aschan, Ausnutzbarkeit des Kaligehaltes aus Rapakivi, refer. C. 12. I. 1243.
 - E. Hart, Kali, Kieselsäure und Tonerde aus Feldspat, ref. C. 13. I. 662.
 - E. Friedenburg, K-Gewinnung aus Silikaten, refer. C. 13. II. 134.
 - A. Cushman u. G. Coggerhall, Feldspat als mögliche Kaliquelle, refer. C. 15. I. 1026.
 - Elvin H. Quinney, K-Gewinnung aus Feldspat, ref. C. 16. I. 184.
 - Borgström, K-Gewinnung aus Silikaten, ref. C. 16. I. 44.
 - Frazer, Holland u. Miller, Verfahren zur K-Gewinnung aus Silikaten, ref. C. 18. I. 1087.
 - Charlton, Kaliumoxyd aus Glaukonit, ref. C. 18. II. 320.
 - Coolbaugh, Kaligewinnung, ref. C. 19. II. 406.
 - Ascroft, D. R. P. 326.620 (K-Silikate mit NaCl erh.), ref. C. 21. II. 20.
 - A. Messerschmidt, F. P. 518.368 (K-Mineralien mit NaNO₃ erh.), ref. C. 21. 336.
 - A. P. 1.452.185 (Kaligewinnung aus Grünsand), ref. C. 23. IV. 196.
 - Paterno, Kalisalze aus Leucit, ref. C. 23. IV. 1023.
 - Thurrentine u. a., Kalisalze aus Grünsand, ref. C. 226. I. 1261.
 - Th. A. Edison, A. P. 1.678.246, refer. C. 28. II. 1252.
 - Robert de Luce, A. P. 1.713.172, ref. C. 29. II. 627.
 - Montemartini, Utilisation of K-Al-Silicates, ref. Abstr. 1924, p. 2226.
 - Cowles, A. P. 1.514.657, ref. Abstr. 25, p. 382.
 - G. A. Blanc, Complete utilisation of leucite, ref. Abstr. 25, p. 1616.
 - H. Mehner, E. P. 235.924 (Reduktion mit Phosph.), ref. Abstr. 26, p. 973.
 - G. Blanc, Complete utilisation of leucite etc., ref. Abstr. 26, p. 3335.
 - Ormandy, A. P. 242.336, ref. Abstr. 26, p. 3785.

- F. Jourdan, Alkaline treatment of leucite, ref. Abstr. 27, p. 989.
H. Meyers, Treating alunite, A. P. 1.613.238, ref. Abstr. 27, p. 63.
F. Jourdan, A. P. 1.620.212, ref. Abstr. 27, p. 1336.
J. Buchner, E. P. 282.772, ref. Abstr. 28, p. 3964.
Thorshell, Italienischer Leucit und seine grossindustrielle Aus-
nutzung, Zeitschr. f. angew. Chem. 39, 1593.
Neumann, Drainsbach, Aufschliessung von Feldspat, Zeitschr.
f. angew. Chem. 29, 313.
- 3) Luigi Galamberti, Determination of Potassium, ref. Abstr. 28,
p. 2338.
- 4) E. P. Partridge, Present trends of dust recovery, Ind. a. Engin.
Chem. 21 (1929), p. 446.
W. Deutsch, Elektr. Gasreinigung, Zeitschr. f. techn. Phys. 6, 425.
Dr. Fiesel (Votr.), Fortschritte d. elektr. Gasreinigung, Zeitschr.
f. angew. Chem. 41, 826.
Dr. ing. Grühl, Über elektr. Gasreinigung, Zeitschr. f. angew.
Chem. 38, 565.
W. Harbord, Vergleich der Methoden zur Hochofengasreinigung,
Zeitschr. f. angew. Chem. 41, 548.
G. Barriere, Elektr. purification of blast-furnace gases, ref.
Abstr. 25, p. 1227.
- 5) August Kupffer, Über d. chem. Constitution der baltisch-siluri-
schen Schichten, Archiv f. d. Naturkunde Est-, Liv- u. Kurlands
1870, S. 69.
- 6) C. Schmidt, Die grauen untersibirischen Thone der Nordküste Est-
lands, Archiv f. d. Naturkunde Est-, Liv- u. Kurlands 1857,
S. 507.
- 7) N. Rágo, Beiträge zur Kenntnis d. estl. Dictyonemaschiefers, Acta et
Comm. A XIII. 9. 1928.
- 8) M. Wittlich u. S. Weshnjakow, Beitrag zur Kenntnis des estl.
Ölschiefers, Acta et Comm. A III. 7. 1922.
- 9) A. Schamarin, Brandschiefer von Kuckers, Arch. f. d. Naturk. Est-,
Liv- u. Kurlands 1870.
- 10) Paul Niggli, Gleichgewichtserch. zwischen Alkalikarbonaten und
Kieselsäure, Zeitschr. f. angew. u. allgem. Chemie 84, S. 229.

Inhalt.

1. Einleitung	3
2. Untersuchungsmethoden	5
3. Verflüchtigung des Kaliums aus künstlichem K-Silikat	7
a) Das künstliche Kalisilikat	7
b) Vorversuche. Verflüchtigung des Kaliums als Funktion der Glühtemperatur	8
c) Wirkung der Glühdauer	9
d) Verflüchtigung des Kaliums als Funktion der zugesetzten CaCO ₃ -Menge	11
e) Wirkung des zugesetzten Fe ₂ O ₃	12
f) Wirkung des zugesetzten Al ₂ O ₃	15
g) Verflüchtigung des Kaliums aus dem K-Silikat mit CaSO ₄	16
4. Verflüchtigung des Kaliums aus künstlichem K-Aluminat	17
a) Das verwendete K-Aluminat	17
b) Glühversuche mit K-Aluminat-CaCO ₃ -Mischungen	17
5. Bei der Verflüchtigung des Kaliums vor sich gehende Reaktionen	19
6. K ₂ O-Verflüchtigung beim Zementbrennen	21
7. Verflüchtigung von K ₂ O aus den wichtigeren estländischen K-Mine- ralien	22
a) Die estländischen K-Mineralien	22
b) Verflüchtigung von K ₂ O aus Grünsand, Dictyonemaschie- ferasche und Blauton	23
8. Rückgewinnung des verflüchtigten K ₂ O	27
9. Rentabilität der Kalisalzgewinnung aus den estländischen K-Mine- ralien beim Zementbrennen	28
10. Anhang. K ₂ O-Verflüchtigung beim Zementbrennen in Port-Kunda	30
11. Zusammenfassung	32
12. Literaturverzeichnis	34

KABINETT FÜR MELIORATIONSLEHRE UND MOORKULTUR
DER UNIVERSITÄT TARTU (DORPAT)

**ÜBER DIE TIEFE DER EISBILDUNG
UND DAS AUFTAUEN DES EISES
IM NIEDERUNGSMOOR**

VON

PROF. DR. AGR. LEO RINNE

TARTU (DORPAT) 1931

K. Mattiesens Buchdruckerei Ant.-Ges., Tartu (Dorpat), 1931.

Über die Tiefe der Eisbildung und das Auftauen des Eises im Niederungsmoor.

In Estland befindet sich der Faktor Wärme beim landwirtschaftlichen Pflanzenbau oft im Minimum. Durch die Entwässerung unserer Kulturböden gelingt es die Zeit des möglichen Pflanzenbaues auf denselben auszudehnen, wodurch man den Kulturpflanzen günstigere Wachstumsbedingungen und Entwicklungsmöglichkeiten bietet. Auch die Grundlage zur Urbarmachung unserer Niederungsmoore besteht in der Entwässerung derselben.

Die Entwässerungsarbeiten werden bei uns neuerdings in vielen Fällen vermittelt der Drainage ausgeführt. Bei der Anlage der Drainage ist es wichtig, mit der Tiefe der Eisbildung im Boden zu rechnen, um eventuelle dabei mögliche Schäden vorzusehen und zu vermeiden. Leider besitzen wir auf diesem Gebiete vorläufig noch keine genaueren Daten.

Um über die Tiefe der Eisbildung und über das Auftauen des Eises unter verschiedenen Verhältnissen für das Niederungsmoor Aufklärung zu erhalten, wurden von mir im Herbst 1926 entsprechende Untersuchungen in „Tooma“, der Moorversuchsstation des Estländischen Moorvereins, eingeleitet. Die Tiefe der Eisbildung im Boden wurde auf einer Niederungsmoorwiese, auf einer gepflügten und durch Eggen sorgsam eingeebneten Niederungsmoorfläche und auf dem Mineralboden gemessen. Die Moorwiese war bei 40 m Strangentfernung auf 90 cm und 130 cm Tiefe drainiert. Die Tiefe der Drainage der schwarzen Moorfläche betrug 90 cm. Die Tiefe der Eisbildung im Moor und das Auftauen des Eises wurde an den Beetkanten (den Dräns) und den Beetmitten immer an drei je einen Schritt voneinander entfernten Stellen zweimal monatlich und später, nach Beginn des Auftauens, alle 5 Tage gemessen. Gleichfalls wurde auch die Höhe der Schneedecke bestimmt. Auch wurde das Minimum der Lufttemperaturen (für

die einzelnen Tage) während der Dauer der Untersuchungen gemessen.

Vorliegende Untersuchung hatte auch zur Aufgabe festzustellen, ob die Eisbildung im Moor eine Tiefe erreicht, welche sich für die Dränage gefahrbringend erweisen kann. Die auf dem Mineralboden erhaltenen Resultate können nicht direkt mit den Messungen der Eisbildung im Moorboden verglichen werden, weil der Mineralboden nicht dräniert ist und nur mangelhaft entwässert wird.

Die Messungen der Tiefe der Eisbildung wurden unter Zuhilfenahme einer spitzen Eisenstange, mit welcher Löcher in den gefrorenen Boden gemacht wurden, ausgeführt. Um Fehler zu vermeiden, wurden die Messungen immer an neuen Stellen (welche sich in der Nähe der vorherigen befanden) ausgeführt.

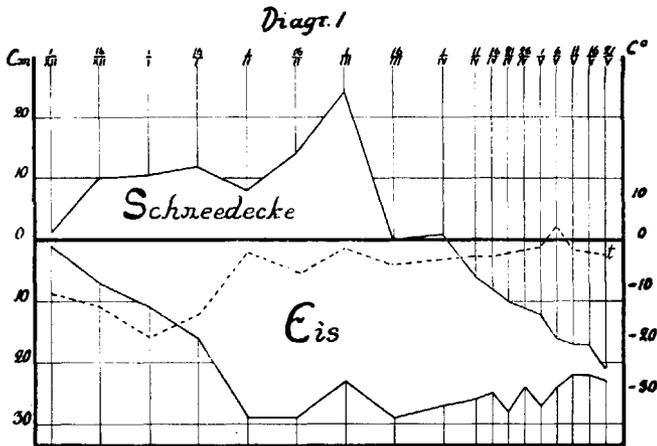
Ergebnisse der Untersuchungen 1926/27.

Die ersten Messungen wurden am 1. November 1926 und die letzten am 26. Mai 1927 ausgeführt. Zum 1. Dezember war der Boden endgültig zugefroren. Mit einer bleibenden Schneedecke war der Boden vom 29. November 1926 bis zum 13. März 1927 bedeckt. Wegen der relativ geringen Höhe der Schneedecke und der verhältnismässig grossen Kälte, war das Jahr 1926/27 zur Feststellung der maximalen Tiefen der Eisbildung im Niederungsmoor gut geeignet. Die grösste Höhe der Schneedecke betrug im Winter des betreffenden Jahres bloss 24 cm.

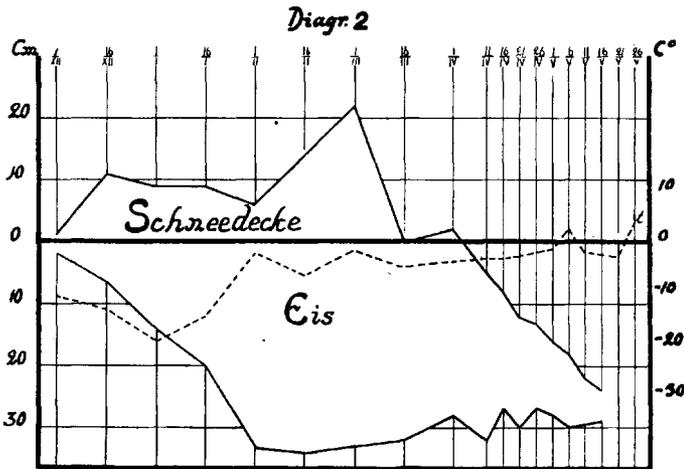
Die für 1926/27 bei dieser Untersuchung erhaltenen Ergebnisse sind aus den unten folgenden Tabellen und Diagrammen zu ersehen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, welche durch die Diagramme 1 und 2 veranschaulicht werden, näher betrachtend, können wir feststellen, dass, an der Beetkante gemessen, bei der Moorwiese die Eisbildung im Moor bei 130 cm Tiefe der Dräns grösser ist, als bei 90 cm Tiefe derselben. Die grösste mittlere Tiefe des Eises ist hier bei 130 cm Dräntiefe 34 cm und bei 90 cm Dräntiefe 29 cm.

Wenn man jetzt einen Vergleich zieht zwischen den Tiefen der Eisbildung bei der Moorwiese, gemessen an den Beetmitten, so ist auch hier bei 130 cm Tiefe der Dräns die Eisbildung im Moor grösser als bei 90 cm Tiefe derselben. Die grösste mittlere



Diagr. 1. Auf 90 cm Tiefe dränierte Niedermoorwiese. Beetkante. 1926/27.



Diagr. 2. Auf 130 cm Tiefe dränierte Niedermoorwiese. Beetkante. 1926/27.

Tiefe des Eises ist hier bei 130 cm Dräntiefe 37 cm und bei 90 cm Dräntiefe 27 cm.

Aus den angeführten Untersuchungsergebnissen ist also zu ersehen, dass bei der Moorwiese bei 90 cm Dräntiefe die Tiefe der Eisbildung im Moor überhaupt geringer ist als bei 130 cm

Tabelle 1. Über die Tiefe der Eisbildung und über das Auftauen des Eises im Boden. —
Moorwiese. 1926/1927.

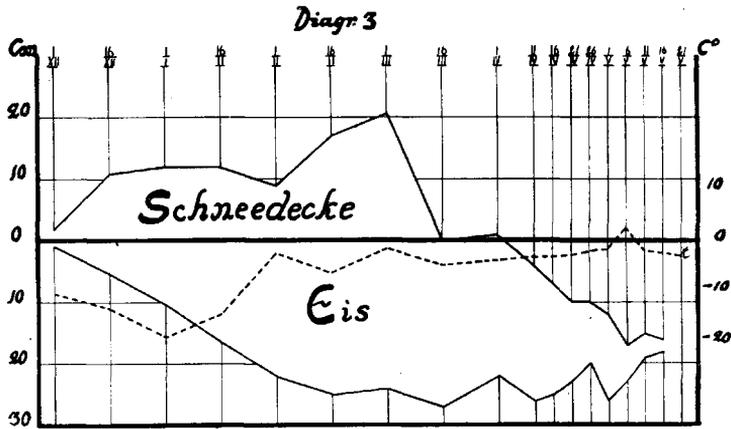
M o n a t	T a g	B e e t k a n t e																	
		D r ä n t i e f e 90 cm									D r ä n t i e f e 130 cm								
		I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		Schneedecke cm	I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		Schneedecke cm
		von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten		von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten			
Dezember	1	0	1	0	1	0	1	0	1	2	0	3	0	2	0	2	0	2	2
"	16	0	6	0	7	0	7	0	7	10	0	17	0	6,5	0	6	0	6,5	11
Januar	1	0	10,5	0	11,5	0	10	0	11	10,5	0	13	0	14,5	0	13,5	0	14	9
"	16	0	15,5	0	16	0	17	0	16	12	0	20	0	19	0	20	0	20	9
Februar	1	0	32	0	33	0	21,5	0	29	8	0	33	0	30,5	0	36	0	33	6
"	16	0	25	0	33	0	30	0	29	14	0	33	0	35	0	35	0	34	14
März	1	0	29	0	18	0	22	0	23	24	0	29	0	35	0	34	0	33	22
"	16	0	34	0	29	0	23	0	29	—	0	33	0	31	0	32	0	32	—
April	1	0	32	0	28	0	20	0	27	1	0	33	0	26	0	25	0	28	2
"	11	5	30	7	27	5,5	20,5	6	26	—	5	33	5	31	5	31,5	5	32	—
"	16	7	23	8	29	8	22	8	25	—	7	29	9	35	8	27	8	27	—
"	21	10	33	10	25,5	10	26	10	28	—	13	29	14	32	12	29	13	30	—
"	26	12	25	10	23	10	24	11	24	—	13	29	13	28	13	25	13	27	—
Mai	1	12	24,5	11	31	12	24	12	27	—	15	29	17	29,5	16	25	16	28	—
"	6	17	27	14	25	18	22	16	24	—	18	30	19	32	18	28	18	30	—
"	11	18	24	17	20	17	22	17	22	—	23	26	24	26	23	25	23	25	—
"	16	16	22	17	22	18	23	17	22	—	28	31	27	29	24	27	26	29	—
"	21	22	27	20	22	—	—	21	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4. Minimum der Lufttemperatur (C°) für 1926/27.

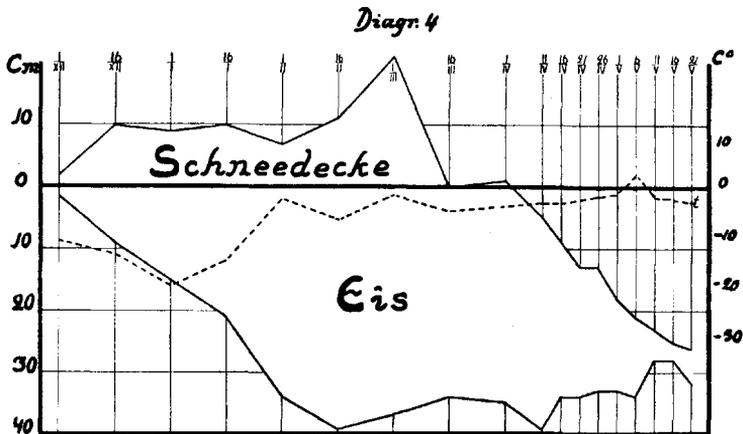
Datum	1926 Oktober	1926 November	1926 Dezember	1927 Januar	1927 Februar	1927 März	1927 April	1927 Mai
1	2,3	-3,4	-10,4	-19,0	-2,4	-1,6	-3,8	-1,8
2	6,5	-7,0	-14,6	-22,4	-3,4	-0,9	-1,2	-4,6
3	-3,9	-11,6	-17,6	-22,8	-2,1	-0,7	-1,2	-2,0
4	0,8	-4,0	-10,7	-3,0	-2,7	-0,4	-1,5	-0,5
5	-2,1	-4,0	-7,6	-5,1	-3,5	-1,0	-2,4	-6,3
6	0,0	-0,9	-4,9	-7,6	-5,2	-2,1	-2,4	2,6
7	-5,8	0,3	-4,5	-21,1	-13,2	-2,0	-2,1	-0,1
8	-0,6	2,2	-4,8	-16,1	-9,4	-0,9	-0,2	-2,8
9	4,4	6,4	-4,5	-17,1	-7,6	-1,1	0,4	1,4
10	8,8	5,5	-3,7	-10,6	-3,5	-0,7	-1,2	-2,1
11	5,1	-0,1	-7,6	-11,7	-13,2	-0,6	-3,2	-2,0
12	-0,7	-0,7	-4,9	-19,2	-5,1	-2,6	-4,2	-4,3
13	3,8	2,0	-10,9	-24,1	-7,7	-6,5	-3,0	-3,8
14	0,4	4,9	-11,2	-25,8	-7,5	-3,6	-3,9	1,2
15	0,4	4,4	-10,5	-16,6	-6,1	-3,6	-0,8	-2,1
16	-3,1	4,0	-13,1	-14,5	-6,7	-5,0	-3,2	-2,4
17	-3,3	-0,1	-20,2	-9,6	-10,0	-2,6	-3,2	-2,3
18	-6,1	-2,8	-22,6	-10,2	-13,1	-1,1	-3,4	0,8
19	-2,7	2,4	-20,8	-14,9	-19,7	-2,5	-1,1	-0,6
20	-3,6	2,8	-21,7	-18,1	-21,7	-4,6	-2,2	3,9
21	-1,6	4,1	-22,5	-17,2	-29,8	-0,1	-2,5	2,9
22	-4,5	2,2	-15,8	-16,5	-28,1	-1,8	-4,1	1,9
23	-3,5	4,5	-17,7	-14,0	-16,7	-7,9	-3,5	6,3
24	-3,7	2,0	-7,2	-8,1	-11,9	-11,8	-0,3	6,7
25	-10,7	2,5	-7,7	-9,1	-17,6	-11,3	-1,4	4,8
26	-15,5	1,6	-16,1	-6,6	-16,8	-8,8	-2,3	3,8
27	-6,4	-1,2	-3,6	-5,1	-7,9	-8,3	-1,0	4,5
28	-7,4	-1,2	-4,6	-3,0	-2,1	-7,9	-1,6	3,8
29	-7,1	-3,1	-14,5	-0,6		-5,6	-2,9	3,2
30	-7,3	-6,2	-19,7	-4,5		-3,3	-1,7	0,7
31	-1,3		-18,1	-4,3		-4,3		3,8

Dräntiefe. Die grösste mittlere Tiefe des Eises beträgt hier durchschnittlich bei 130 cm Dräntiefe gegen **35 cm** und bei 90 cm Dräntiefe gegen **28 cm**.

Bei gleicher Tiefe der Drainage (90 cm) und gleicher Beetbreite (40 m) ist an der Beekante gemessen die Tiefe der Eisbildung im Niederungsmoor bei der gepflügten Moorfläche grösser als bei der Moorwiese. Die grösste mittlere Tiefe des Eises ist hier beim gepflügten Moor 38 cm und bei der Moorwiese 29 cm. Auch an der Beetmitte gemessen, ist die Tiefe der Eisbildung bei der gepflügten Moorfläche grösser als bei der Moorwiese. Die grösste mittlere Tiefe des Eises ist hier beim gepflügten Moor 37,5 cm und bei der Moorwiese 27 cm. Aus diesen Ergebnissen

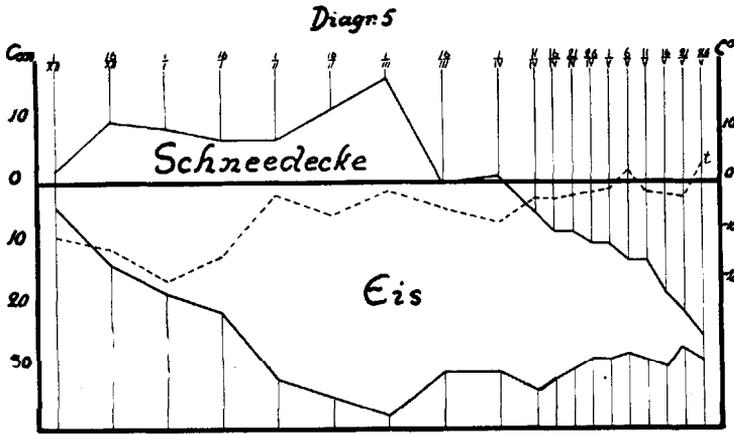


Diagr. 3. Auf 90 cm Tiefe dränierte Niederungsmoorwiese. Beetmitte. 1926|27.

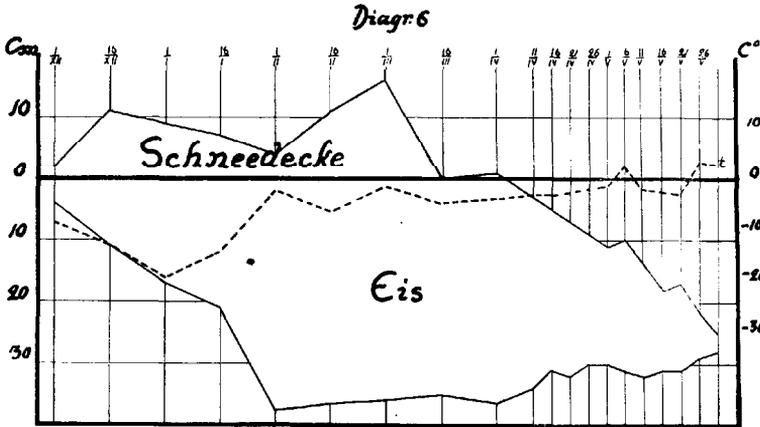


Diagr. 4. Auf 130 cm Tiefe dränierte Niederungsmoorwiese. Beetmitte. 1926|27.

ist zu ersehen, dass bei der Moorwiese die Tiefe der Eisbildung im Moorboden überhaupt geringer ist als bei der gepflügten Moorfläche. Die grösste mittlere Tiefe des Eises beträgt hier bei der schwarzen Moorfläche gegen **37 cm** und bei der Moorwiese gegen **28 cm**. Im Frühling taut das Eis im Moorboden bei der Moorwiese rascher auf als bei der schwarzen Moorfläche.



Diagr. 5. Auf 90 cm Tiefe dräniertes Niedermoor, gepflügt und eingeebnet. Beetkante. 1926/27.

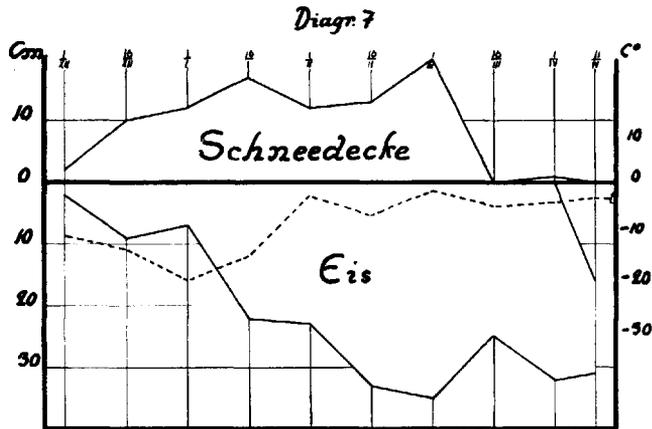


Diagr. 6. Auf 90 cm Tiefe dräniertes Niedermoor, gepflügt und eingeebnet. Beetmitte. 1926/27.

Im Mineralboden schmilzt im Frühling das Eis früher als im Moorboden. Zum 16. April 1927 war das Eis aus dem Mineralboden vollständig verschwunden; dagegen wurde der Moorboden erst zwischen dem 21. Mai und dem 1. Juni 1927 eisfrei. Im

Frühling schmilzt das Eis im Boden von oben und auch von unten.

Obgleich die Verhältnisse des Winters 1926—27 eine verhältnismässig grosse Tiefe der Eisbildung im Niedermoorboden



Diagr. 7. Eisbildung im Mineralboden 1926/1927.

hervorgerufen haben, so war die Eisbildung im Moor für die Dränage völlig ungefährlich, weil das Eis noch bedeutend mehr als um das Doppelte der erreichten Tiefe ins Moor hätte dringen müssen, um die Dräns zu gefährden.

1927/28.

Die ersten Messungen begannen am 16. November 1927. Die letzten Messungen wurden am 6. Mai 1928 ausgeführt. Der Boden war zum 12. November endgültig gefroren. Mit einer bleibenden Schneedecke war der Boden vom 13. November 1927 bis zum 4. April 1928 bedeckt.

Die für 1927/28 erhaltenen Ergebnisse sind aus den unten folgenden Tabellen und Diagrammen zu ersehen.

Auch in diesem Jahre war es möglich festzustellen, dass an der Beetkante gemessen bei der Moorwiese die Eisbildung im Moor bei 130 cm Tiefe der Dräns grösser ist, als bei 90 cm

Tabelle 6. Über die Tiefe der Eisbildung und über das Auftauen des Eises im Boden. —
Moorwiese 1927/1928.

Monat	Tag	B e e t m i t t e																	
		D r ä n t i e f e 90 cm									D r ä n t i e f e 130 cm								
		I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		Schneedecke cm	I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		Schneedecke cm
		von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten		von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	
November	16	0	2	0	2	0	3	0	2	16	0	4	0	3,5	0	4,5	0	5	13
Dezember	1	0	5	0	2	0	3,5	0	4	9	0	6	0	3	0	5	0	5	9
	16	0	6	0	11	0	8,5	0	8	17	0	13	0	15	0	17	0	15	16
Januar	1	0	12	0	16,5	0	16	0	15	24	0	24	0	18	0	20	0	21	25
	16	0	11	0	13	0	10	0	11	30	0	15	0	22	0	15	0	17	30
Februar	1	0	16	0	18,5	0	10	0	15	32	0	23,5	0	20	0	21	0	21	29
	16	0	13	0	11	0	16	0	13	35	0	23	0	20	0	21	0	21	28
März	1	0	9	0	19	0	9,5	0	12	37	0	19	0	19	0	23	0	20	30
	16	0	12	0	12	0	11	0	12	41	0	20	0	20	0	25	0	22	31
April	1	0	13	0	13,5	0	12,5	0	13	24	0	23	0	23	0	21,5	0	23	13
	6	0	9,5	0	11	0	12	0	11	—	0	19,5	0	21,5	0	19,5	0	20	—
	11	0	11,5	0	11,5	0	9	0	11	—	0	21,5	0	21,5	0	20	0	21	—
	16	1	12,5	1	13,5	1	10,5	1	12	—	1	20	1	21	1	22	1	21	—
	21	3,5	6	2,5	10	3	10	3	9	—	3,5	18	4	23	4,5	19,5	4	20	—
	26	3	12	4	10	5	10	4	11	—	7,5	18,5	8	17	5,5	20	7	19	—
Mai	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14	17	13	17	—	—	14	17	—
	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	20	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 7. Über die Tiefe der Eisbildung und über das Auftauen des Eises im Boden 1927/1928.

Monat	Tag	Gepflühtes und geegtes Niederrungmoor												Mineralboden																							
		Beetkante, Dräntiefe 90 cm						Beetmitte, Dräntiefe 90 cm						I Stelle						II Stelle						III Stelle						Mittel					
		I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel					
		von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten						
November	16	0	6	0	5	0	5	0	12	0	5	0	6	0	9	0	12	0	5	0	7	0	8	0	12	0	3	0	2	0	16	0	2	0	16		
Dezember	1	0	7,5	0	5,5	0	18,5	0	14	0	18,5	0	10	0	17,5	0	15	0	13	0	24	0	15	0	19	0	2	0	0	1	0	1	0	8			
"	16	0	16,5	0	18,5	0	23	0	25	0	23	0	25	0	22,5	0	24	0	24	0	24	0	24	0	24	0	0	19	0	22,5	0	21	0	22			
Januar	1	0	23	0	21,5	0	21,5	0	29	0	22	0	25	0	24	0	29	0	24	0	24	0	24	0	24	0	0	19	0	22,5	0	21	0	22			
"	16	0	19	0	21	0	21	0	29	0	22	0	25	0	24	0	29	0	24	0	24	0	24	0	24	0	0	19	0	22,5	0	21	0	27			
Februar	1	0	25	0	22	0	22	0	34	0	26	0	28	0	34	0	34	0	33	0	33	0	33	0	33	0	0	27	0	22	0	21	0	33			
"	16	0	20	0	26	0	26	0	34	0	23	0	24	0	34	0	34	0	33	0	33	0	33	0	33	0	0	28	0	22	0	25	0	28			
März	1	0	25	0	20	0	20	0	36	0	27	0	28	0	36	0	36	0	36	0	36	0	36	0	36	0	0	18,5	0	19	0	17	0	40			
"	16	0	17	0	20	0	20	0	36	0	27	0	28	0	36	0	36	0	36	0	36	0	36	0	36	0	0	18,5	0	19	0	17	0	40			
"	16	0	22	0	22,5	0	22,5	0	20	0	21	0	22	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	0	16	0	16	0	14	0	28			
April	1	0	22	0	22	0	22	0	20	0	22,5	0	22	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	0	16	0	16	0	14	0	28			
"	6	0	22	0	22	0	22	0	20	0	22,5	0	22	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	0	16	0	16	0	14	0	28			
"	11	0	23	0	19,5	0	19,5	0	20	0	17	0	19,5	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	0	13,5	0	18,5	0	19,5	0	17			
"	16	1	21	1	18	1	18	1	20	1	23,5	1	19,5	1	20	1	20	1	20	1	20	1	20	1	20	1	2	13	2	13	2	13	2	13			
"	21	5	16	4	16	3	17	4	16	4	20	2,5	21	3	20	3	20	3	20	3	20	3	20	3	20	5	14,5	2	11,5	2	13	2	13				
"	26	4	17	5,5	14	4	14	5	17	4	15	4,5	17	4	22	5	18	5	18	5	18	5	18	5	18	6	13,5	6	11,5	6	14	6	14				
"	1	13	15	10	18	10	17	11	17	10	17,5	13	17	10	22	11	19	10	22	11	19	10	22	11	19	10	5	13	6	11,5	6	14	6	14			
Mal	1	10	16	10	17	14	15,5	12	17	10,5	17,5	13	17	10	22	11	19	10,5	17,5	13	17	10	22	11	19	5	13	6	11,5	6	14	6	14				
"	6	10	16	10	17	14	15,5	12	17	13	17	10	13	12,5	16,5	12	16	13	12,5	16,5	12	16	13	12,5	16,5	12	5	13	6	11,5	6	14	6	14			

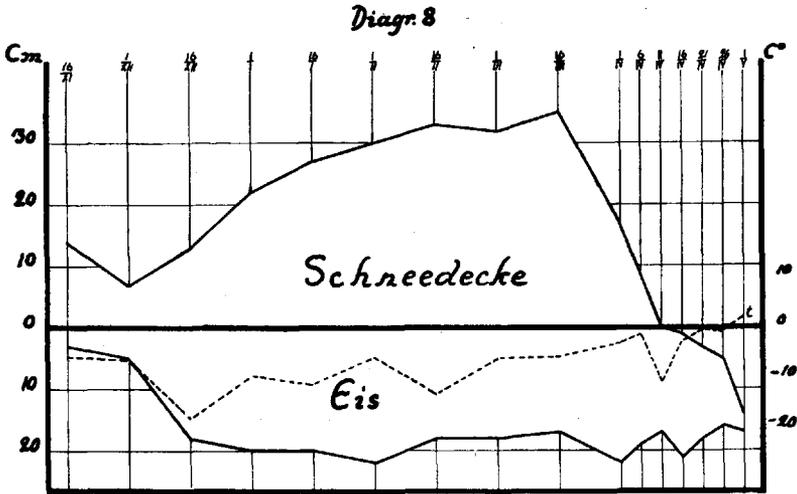
Tabelle 8. Minimum der Lufttemperatur (C°) für 1927/28.

Datum	1927 Oktober	1927 November	1927 Dezember	1928 Januar	1928 Februar	1928 März	1928 April	1928 Mai
1	1,3	-1,7	-6,5	-9,2	-5,9	-6,0	-2,9	2,1
2	5,1	-5,6	-13,0	-9,3	-8,2	-5,6	-0,1	0,7
3	6,0	-9,0	-14,1	-12,0	-10,0	-10,2	0,0	-1,6
4	4,0	-3,4	-5,8	-10,6	-16,2	-9,5	0,4	-3,6
5	4,3	0,0	-12,0	-10,0	-17,7	-17,4	1,5	2,6
6	3,5	0,3	-13,7	-3,5	-14,1	-8,6	-1,4	-0,1
7	0,4	3,1	-12,0	-4,5	-5,6	-14,0	-2,2	0,7
8	2,9	-1,6	-14,2	-8,9	-3,5	-15,9	-1,2	6,1
9	2,9	-2,0	-13,6	-9,1	-2,3	-22,0	-5,0	2,7
10	2,8	-4,5	-18,6	-4,0	-3,9	-18,6	-7,2	0,3
11	-1,5	-5,6	-10,5	-1,5	-7,6	-22,6	-10,6	-1,2
12	-2,2	-5,7	-7,5	-1,1	-5,4	-8,3	-11,7	-0,3
13	-1,8	-7,9	-7,9	-4,1	-11,2	-11,1	-8,8	-2,1
14	-2,8	-8,3	-12,3	-1,6	-20,0	-11,2	-8,8	-1,1
15	-9,4	-8,1	-13,4	-5,5	-11,1	-16,8	-5,7	3,2
16	-13,0	-5,6	-17,5	-11,0	-12,9	-5,8	-2,6	1,1
17	-2,6	-10,2	-12,5	-22,0	-9,4	-13,6	-2,5	4,8
18	-0,9	-9,7	-19,6	-25,5	-13,0	-9,2	-1,4	6,4
19	-0,9	-11,1	-16,4	-25,1	-17,4	-9,5	-0,8	5,9
20	-0,1	10,7	-10,3	-25,9	-18,7	-12,2	-1,1	6,5
21	-2,2	-12,2	-8,6	-13,0	-11,7	-15,0	-0,6	0,0
22	-3,7	-17,7	-8,5	-16,6	-15,5	-12,6	-3,5	6,9
23	-5,7	-18,8	-13,8	-21,5	-12,2	-8,6	-3,2	6,4
24	-5,7	-13,0	-11,5	-19,8	-9,2	-7,0	-4,5	3,9
25	-4,9	-7,2	-8,8	-13,7	-5,7	-10,5	-3,3	7,5
26	-6,7	-2,2	-11,5	-1,6	-6,5	-14,2	-0,7	9,0
27	-1,4	-2,0	-13,6	-1,6	-16,7	-10,1	0,0	6,9
28	-1,6	-0,9	-17,2	-5,6	-14,2	-1,7	0,5	9,7
29	-1,1	-2,1	-16,3	-4,9	-8,7	-0,8	5,9	8,9
30	-2,7	-2,1	-12,2	-4,0		-1,6	8,0	9,7
31	-1,6		-8,7	-3,3		-1,6		4,0

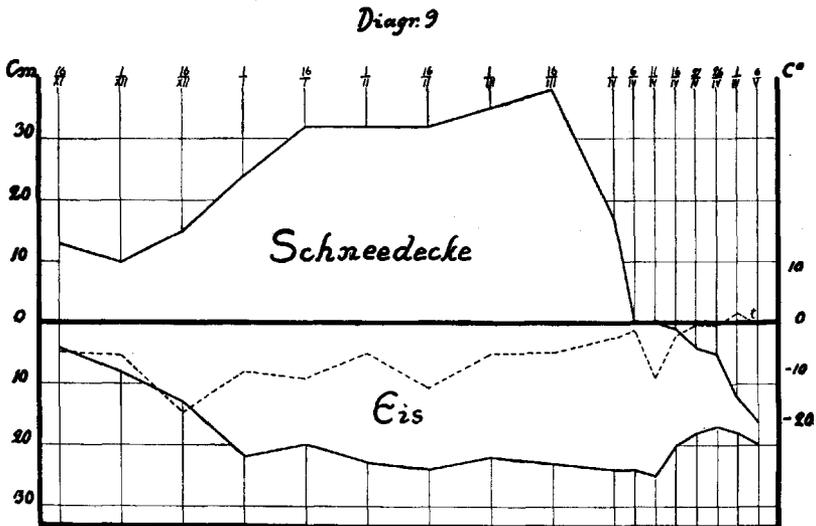
Tiefe derselben. Die grösste mittlere Tiefe des Eises ist hier bei 130 cm Dräntiefe 25 cm und bei 90 cm Dräntiefe 22 cm.

Wenn man zwischen den Tiefen der Eisbildung bei der Moorwiese, gemessen an den Beetmitten, einen Vergleich zieht, so ist auch hier bei 130 cm Tiefe der Dräns die Eisbildung im Moor grösser als bei 90 cm Tiefe derselben. Die grösste mittlere Tiefe des Eises beträgt bei 130 cm Dräntiefe 23 cm und bei 90 cm Dräntiefe 15 cm.

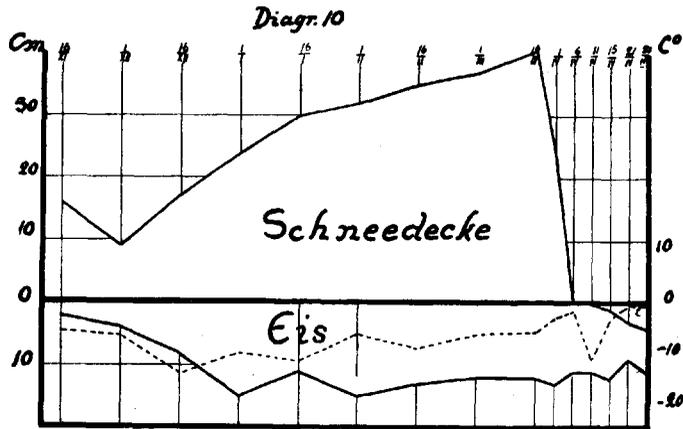
Überhaupt ist bei der Moorwiese bei 90 cm Dräntiefe die Tiefe der Eisbildung im Moorboden geringer als bei 130 cm Dräntiefe.



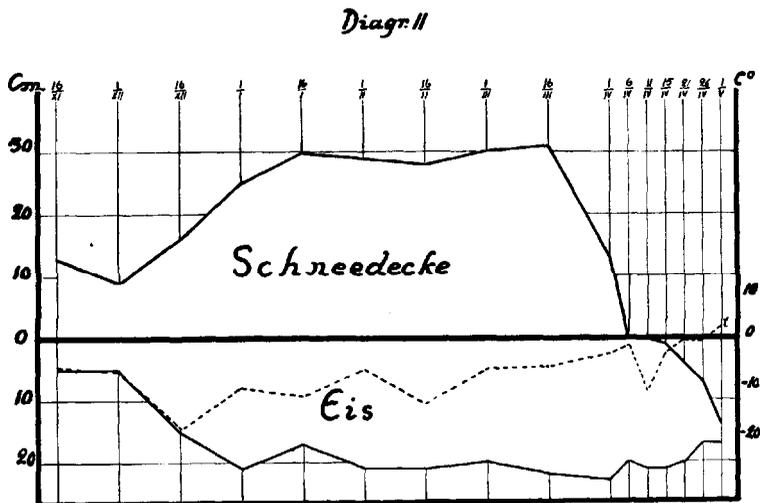
Diagr. 8. Auf 90 cm Tiefe dränierte Niedermoorwiese.
Beetkante. 1927/28.



Diagr. 9. Auf 130 cm Tiefe dränierte Niedermoorwiese.
Beetkante. 1927/28.

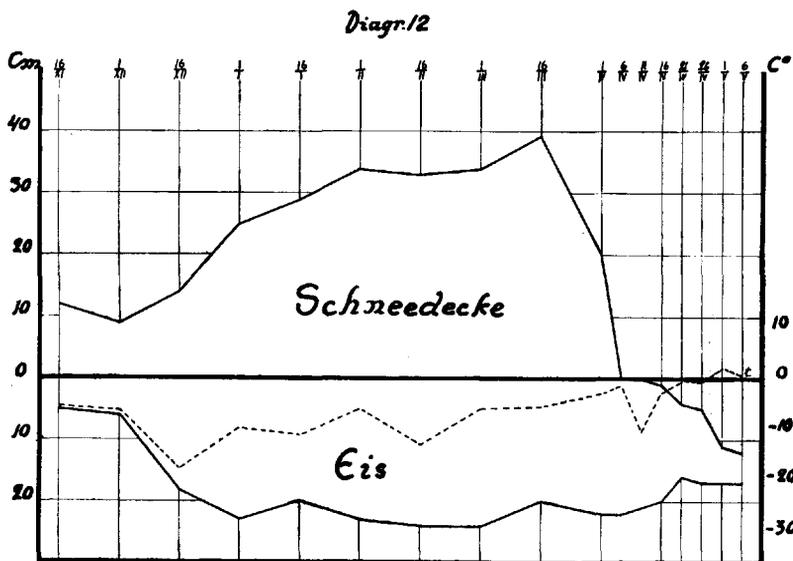


Diagr. 10. Auf 90 cm Tiefe, dränierte Niedermoorwiese. Beetmitte. 1927/28.

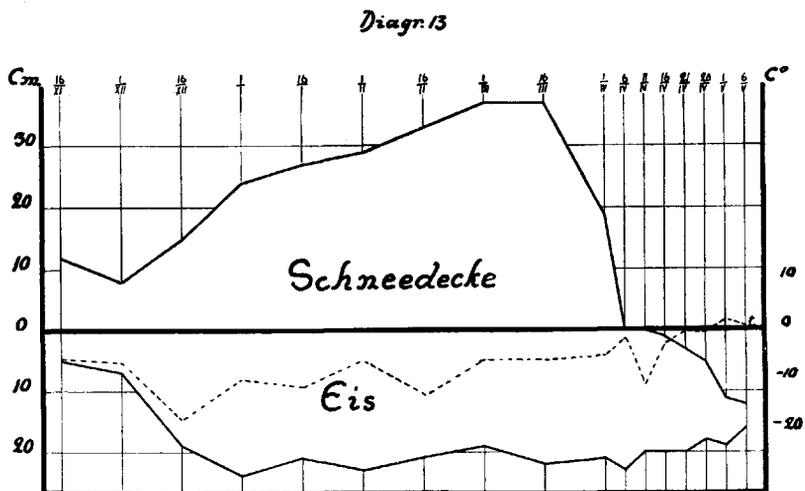


Diagr. 11. Auf 130 cm Tiefe dränierte Niedermoorwiese. Beetmitte. 1927/28.

Bei gleicher Entfernung der Dräns (40 m) voneinander und gleicher Tiefe (90 cm) der Drainage ist an den Beetkanten gemessen die Tiefe der Eisbildung im Niedermoor bei der gepflügten Moorfläche grösser als bei der Moorwiese. Die grösste mittlere Tiefe des Eises ist hier beim gepflügten Moor 24 cm

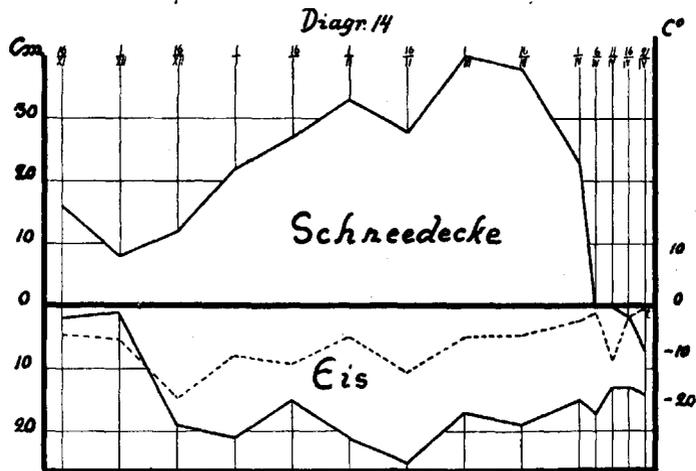


Diagr. 12. Auf 90 cm Tiefe dräniertes Niedermoor, gepflügt und eingebnet. Beetkante. 1927/28.



Diagr. 13. Auf 90 cm Tiefe dräniertes Niedermoor, gepflügt und eingebnet. Beetmitte. 1927/28.

und bei der Moorwiese 22 cm. Auch an der Beetmitte gemessen ist die Tiefe der Eisbildung bei der gepflügten Moorfläche grösser als bei der Moorwiese. Die grösste mittlere Tiefe des Eises beträgt hier beim gepflügten Moor 24 cm und bei der Moorwiese 15 cm. Also ist die Tiefe der Eisbildung im Moorboden bei der Moorwiese geringer als bei der gepflügten Moorfläche. Auch in



Diagr. 14. Eisbildung im Mineralboden. 1927/28.

diesem Jahre ist das Eis im Moorboden bei der Moorwiese im allgemeinen rascher aufgetaut als bei der schwarzen Moorfläche.

Auch in diesem Frühling ist das Eis im Mineralboden bedeutend früher geschmolzen als im Moorboden. Zwischen dem 21. und dem 26. April war das Eis aus dem Mineralboden vollständig verschwunden; dagegen wurde der Moorboden meist erst im Mai eisfrei.

1928/29.

Die ersten Messungen wurden am 16. Dezember 1928 begonnen. Die letzten Messungen wurden am 1. Juni 1929 ausgeführt. Der Boden war zum 14. Dezember 1928 endgültig gefroren. Mit einer bleibenden Schneedecke war der Boden vom 5. Dezember 1928 bis zum 23. März 1929 bedeckt. Wegen der verhältnismässig grossen Kälte (besonders auch im Frühling)

Tabelle 10. Über die Tiefe der Eisbildung und über das Auftauen des Eises im Boden. —
Moorwiese 1928/1929.

Monat	Tag	B e e t m i t t e																	
		D r ä n t i e f e 90 cm									D r ä n t i e f e 130 cm								
		I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		Schneedecke cm	I Stelle		II Stelle		III Stelle		Mittel		Schneedecke cm
		von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten		von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	von oben	von unten	
Dezember	16	0	3,5	0	2,5	0	3	0	3	8	0	2,5	0	3	0	3	0	3	7
Januar	1	0	8	0	6	0	6,5	0	7	13	0	8	0	7	0	8,5	0	8	12
"	16	0	12	0	13	0	11,5	0	12	20	0	15	0	7,5	0	11	0	12	22
Februar	1	0	19,5	0	20,5	0	22,5	0	21	17	0	23,5	0	26,5	0	27,5	0	26	16
"	16	0	25	0	29	0	27	0	27	22	0	22	0	30	0	15	0	26	28
März	1	0	26	0	30	0	27	0	28	27	0	31	0	38	0	35	0	35	26
"	16	0	31	0	31	0	27	0	30	29	0	33	0	40,5	0	40,5	0	38	20
April	1	0	37	0	41	0	45	0	41	7	0	42	0	36	0	37	0	38	—
"	16	0	39	0	36,5	0	40,5	0	39	—	0	33	0	39	0	38	0	37	—
"	21	0	37,5	0	37	0	34,5	0	36	—	0	32	0	37	0	40	0	36	—
"	26	2,5	25	3,5	17	4	27	3	26	—	6	34	3	36	3	30	4	33	—
Mai	1	6	36	6	26	6	27	6	30	—	5,5	39	8	34	8	36	7	36	—
"	6	6,5	29,5	6	32	8	32,5	7	32	—	8	37,5	10	37	11,5	30,5	10	35	—
"	11	15	28	12	28	14	24	14	27	—	17	33	15	29	13	36	15	33	—
"	16	18	23	16	39	17	30	17	27	—	21	30,5	22	29	22	28,5	22	30	—
"	21	23	26	24	26	23	25	23	25	—	26	29	—	—	—	—	—	—	—

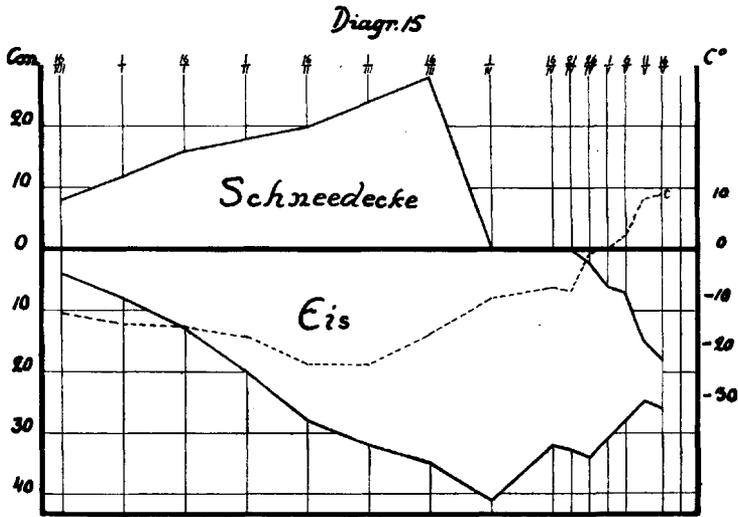
Tabelle 12. Minimum der Lufttemperatur (C°) für 1928/29.

Datum	1928 Oktober	1928 Nov.	1928 Dez.	1929 Januar	1929 Februar	1929 März	1929 April	1929 Mai	1929 Juni
1	-1,1	5,8	- 1,5	-14,6	-21,0	-22,8	- 9,4	0,2	4,9
2	-2,1	4,8	0,0	-10,6	-10,7	- 5,9	-14,3	0,2	4,1
3	-1,6	2,7	- 1,6	-11,4	- 6,1	- 2,5	-12,2	0,2	
4	3,4	3,1	- 2,1	- 6,2	-22,1	- 9,7	-10,0	-2,0	
5	1,3	3,4	- 3,9	-12,5	-27,2	-18,1	-10,5	-1,1	
6	-2,7	3,1	- 1,6	-15,3	-33,0	-19,2	-24,3	2,8	
7	1,3	1,6	- 7,9	- 6,9	-30,8	-21,0	- 4,1	6,2	
8	5,8	-1,0	- 0,6	- 9,3	-30,2	-17,5	- 6,0	12,1	
9	5,9	-2,4	0,4	-13,2	-28,5	-13,5	-12,5	6,5	
10	8,8	-4,9	- 1,0	- 2,6	-29,4	-16,6	- 5,2	12,1	
11	8,2	-1,3	- 4,6	- 1,3	-25,5	-26,6	-12,1	9,9	
12	2,5	-2,9	- 4,2	- 6,1	-21,2	- 5,6	- 3,8	2,7	
13	0,4	-0,5	- 4,5	- 8,5	-17,6	1,1	- 3,3	2,4	
14	-2,5	5,8	- 8,6	-13,9	-14,2	- 2,7	- 1,1	10,0	
15	-2,9	4,1	-10,8	-16,8	-13,9	-11,1	- 6,5	7,9	
16	-3,1	2,7	-12,5	-15,1	-22,7	-16,5	- 7,5	10,6	
17	-3,1	4,0	-14,5	-14,5	-19,9	- 2,0	- 6,5	10,3	
18	-2,7	5,3	- 9,2	-15,9	-26,3	- 9,1	- 1,5	1,9	
19	-3,1	5,3	- 7,7	-15,1	-17,2	- 2,9	0,4	1,9	
20	0,3	4,8	- 7,2	-11,6	-18,0	- 7,4	- 6,1	6,1	
21	0,7	3,2	- 2,0	-16,4	-22,4	- 3,6	- 8,2	3,5	
22	8,1	-0,1	- 4,0	-14,9	-18,0	- 2,0	-10,2	4,2	
23	6,2	-0,1	- 7,8	-16,6	-17,0	1,0	- 5,8	2,9	
24	6,4	1,0	- 4,7	-18,8	-17,1	- 2,6	- 2,5	3,1	
25	6,1	2,0	- 3,1	-17,8	-20,0	- 3,2	- 1,4	8,9	
26	8,1	0,3	- 3,4	-16,0	-20,7	- 7,2	- 1,2	8,3	
27	6,0	0,2	- 0,2	-14,0	-22,1		- 1,6	11,0	
28	4,2	0,4	- 2,7	-15,1	-17,0		- 2,4	11,9	
29	4,3	0,3	-14,7	-16,6			- 3,2	8,5	
30	6,6	0,1	-15,5	-21,3			- 3,8	5,3	
31	3,9		-12,3	-24,3				2,8	

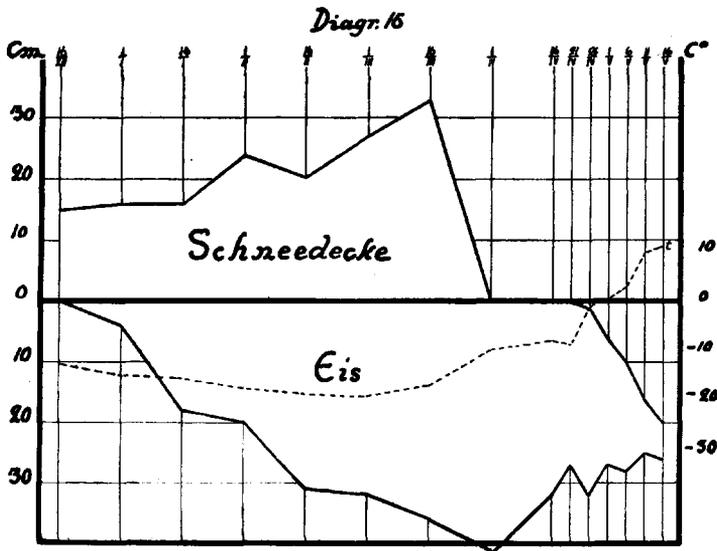
war das Jahr 1928/29 zur Feststellung der maximalen Tiefen der Eisbildung im Niederungsmoor besonders gut geeignet. Die in diesem Jahre erzielten Ergebnisse sind aus den unten folgenden Tabellen zu ersehen und werden durch die entsprechenden Diagramme veranschaulicht.

In diesem Jahre sind nur recht geringe Unterschiede in den Tiefen der Eisbildung (an der Beetkante gemessen) bei 90 cm und 130 cm Tiefe der Dräns festzustellen. Die grösste mittlere Tiefe des Eises ist hier bei 130 cm Dräntiefe 42 cm und bei 90 cm Dräntiefe 41 cm.

Auch an der Beetmitte gemessen sind ebenfalls nur geringe Unterschiede in den Tiefen der Eisbildung bei 90 cm und 130 cm



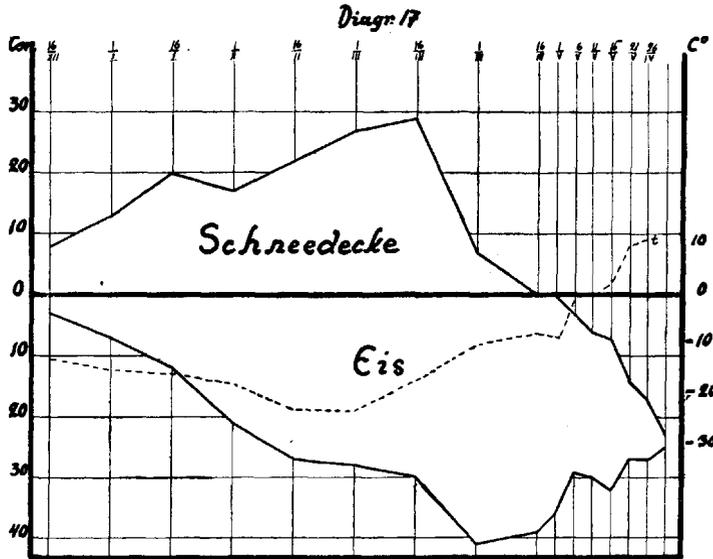
Diagr. 15. Auf 90 cm Tiefe dränierte Niedermoorwiese
Beetkante. 1928/29.



Diagr. 16. Auf 130 cm Tiefe dränierte Niedermoorwiese.
Beetkante. 1928/29.

Tiefe der Dräns festzustellen. Die grösste mittlere Tiefe des Eises beträgt hier bei 130 cm Dräntiefe 38 cm und bei 90 cm Dräntiefe 41 cm.

Bei gleicher Entfernung der Dräns (40 m) voneinander und gleicher Tiefe (90 cm) der Dränage ist an der Beetkante gemessen die Tiefe der Eisbildung im Niederungsmoor bei der gepflügten Moorfläche grösser als bei der Moorwiese. Die grösste mittlere Tiefe des Eises ist hier beim gepflügten Moor 48 cm

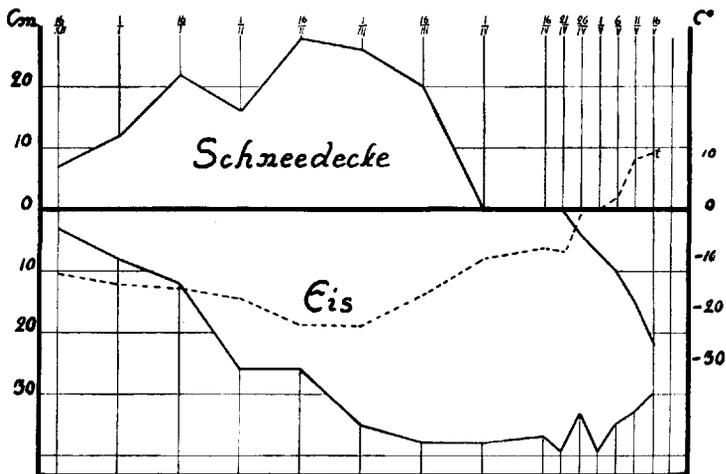


Diagr. 17. Auf 90 cm Tiefe dränierte Niederungsmoorwiese.
Beetmitte. 1928/29.

und bei der Moorwiese 41 cm. Auch an der Beetmitte gemessen ist die Tiefe der Eisbildung bei der gepflügten Moorfläche grösser als bei der Moorwiese. Die grösste mittlere Tiefe des Eises beträgt hier beim gepflügten Moor 52 cm und bei der Moorwiese 41 cm. Also ist auch in diesem Jahre die Tiefe der Eisbildung im Moorboden bei der Moorwiese überhaupt geringer als bei der gepflügten Moorfläche.

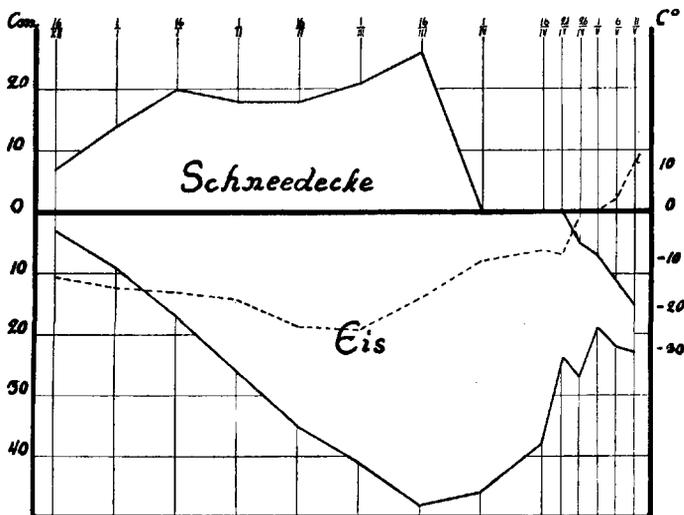
Auch im Frühling dieses Jahres ist das Eis im Mineralboden bedeutend früher geschmolzen als im Moorboden. Schon vor Beginn des Monats Mai war das Eis aus dem Mineralboden vollständig gewichen. Im Moorboden war stellenweise noch am 1. Juni Eis vorhanden.

Diagr. 18

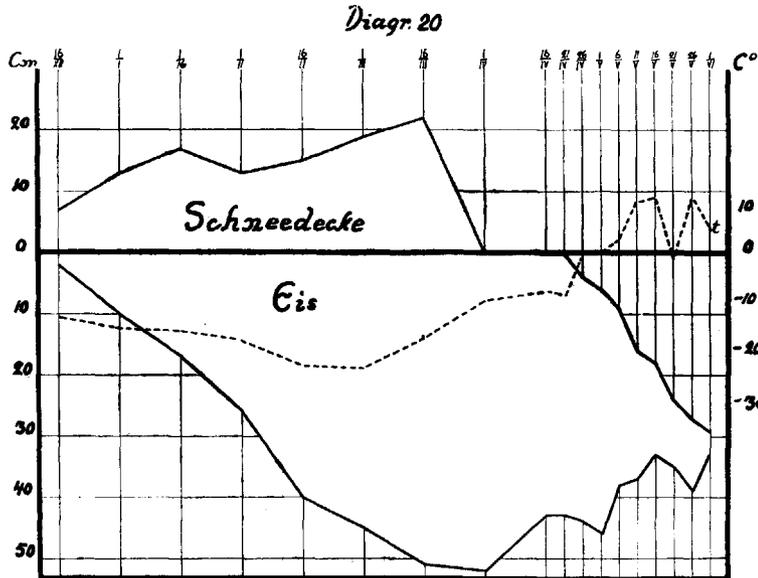


Diagr. 18. Auf 130 cm Tiefe dränierte Niedermoorwiese. Beetmitte. 1928/29.

Diagr. 19



Diagr. 19. Auf 90 cm Tiefe dräniertes Niedermoor, gepflügt und eingeebnet. Beetkante. 1928/29.

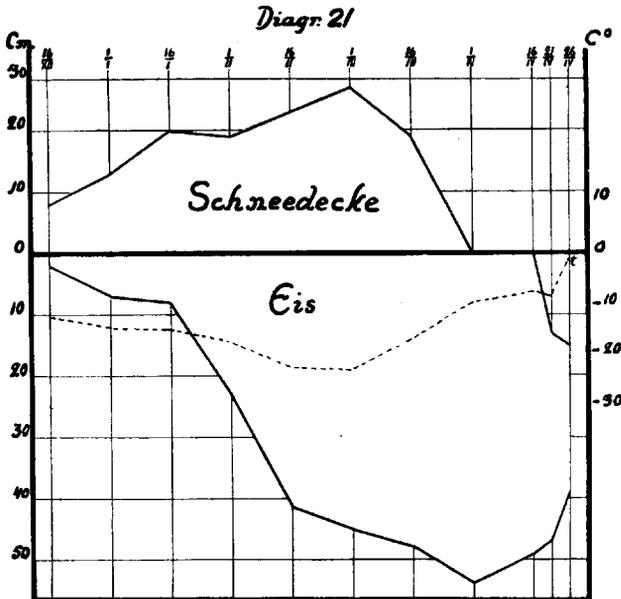


Diagr. 20. Auf 90 cm Tiefe drainiertes Niedermoor, gepflügt und eingebnet. Beetmitte. 1928/29.

Auch im Winter 1929/30 sind die Messungen der Eisbildung im Niedermoor fortgesetzt worden. Jedoch sind hier nur recht geringe Tiefen der Eisbildung zu vermerken, da der Winter 1929/30 als ein sehr milder anzusprechen ist. Die grösste Tiefe der Eisbildung im Niedermoor betrug hier 23,5 cm (bei 130 cm Dräntiefe).

Es sei hier eine kurze Übersicht über die minimalen Temperaturen und die minimalen Tiefen der Schneedecke für 1922—1930 angeführt.

Datum	1922 7. Februar	1923 21. Februar	1924 26. Januar	1925 18. März	1926 11. Januar	1927 21. Februar	1928 20. Januar	1929 6. Februar	1930 10. Februar
Minimum der Temperatur C°	-23,9	-23,3	-23,3	-24,1	-31,0	-29,8	-25,9	-33,0	-26,4
Schneedecke cm	54	16	19	23	34	26	32	23	18



Jedenfalls haben die Winter 1926/27 und 1928/29 zu den allerkältesten gehört, und es ist daher kaum anzunehmen, dass die in diesen Jahren beobachteten Tiefen der Eisbildung im Niedermoor bedeutend überschritten werden könnten.

Wollen wir die Ergebnisse dieser Untersuchungen ganz kurz zusammenfassen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei der Moorwiese ist bei 90 cm Dräntiefe die Tiefe der Eisbildung im Niedermoor meist geringer als bei 130 cm Dräntiefe.
2. Bei gleicher Dräntiefe (90 cm) ist die Tiefe der Eisbildung im Niedermoor bei der gepflügten und eingeebneten schwarzen Moorfläche grösser als bei der Moorwiese. Im Frühling taut das Eis im Moorboden bei der Moorwiese meist rascher auf als bei der schwarzen Moorfläche.
3. Im Mineralboden schmilzt im Frühling das Eis bedeutend früher als im Moorboden. In beiden Böden schmilzt das Eis von oben und von unten.

4. In gleichen Verhältnissen und zur gleichen Zeit gemessen, ist die Tiefe der Eisschicht im Moorboden Schwankungen unterworfen, und verläuft die untere Fläche derselben nicht parallel der Mooroberfläche.
5. Das langsame Tauen des Eises im Moorboden ermöglicht eine rechtzeitige Bearbeitung desselben im Frühling, indem nach Auftauen der oberen Schicht des Moorbodens mit Pferden im Moor auf dem Eise gearbeitet wird (lange bevor auf dem Mineralboden eine Bearbeitung möglich ist), was eine zweckentsprechende Einteilung der Arbeit und Ausnutzung der Arbeitskräfte sowie des Inventars in der Wirtschaft ermöglicht.
6. Die Eisbildung im Niedermoor war für die Drainage völlig ungefährlich, weil die Tiefe der Eisbildung eine zu geringe war, um den Dräns zu schaden.

A GALVANOMETRICALLY REGISTERING VERTICAL SEISMOGRAPH WITH TEM- PERATURE COMPENSATION

BY

J. WILIP

PROFESSOR ORDINARIUS OF PHYSICS IN THE UNIVERSITY
OF TARTU (DORPAT)

TARTU 1930

Introduction.

The Vertical Seismograph described in the following pages is not merely an experimental apparatus, but has been constructed for several seismic stations by the firm of H. Masing, Tartu (Estonia). The model in its latest form is a most reliable and elegant piece of work and will be found useful in every seismic station. In connection with two other horizontal seismographs of recent construction¹⁾ it is intended to complete the equipment of a first-class seismic station.

Every seismic expert is well aware of the importance which attaches to the vertical component in seismology. Without a reliable apparatus for recording this component, a seismic station can only furnish scanty materials for seismometry. Records, however, which are obtained by means of a properly constructed vertical seismograph can be utilized for calculations and determinations of the most varied character.

Very simple types of seismographs will suffice where the object is merely the recording of time intervals. But even then the registration of the vertical component is attended with much difficulty if the apparatus is very sensitive, because large disturbances are caused by variations of temperature.

At the present time we are no longer satisfied with the mere determination of the time element. Seismic workers are interested in absolute values of the dislocation components of the earth's surface, which are not obtainable with apparatus of the ordinary kind.

In this respect the galvanometric method of registration possesses certain advantages, because it ensures a more exact

¹⁾ J. Wilip: On New Precision-Seismographs. Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis (Dorpatensis). A. X. 7. 1926.

and constant maintenance of the true zero-position than the other methods.

With particular regard to the Galitzin-Seismograph for the vertical component, it must be mentioned that this apparatus was constructed without temperature compensation, which necessitated a careful maintenance of a constant temperature in the pendulum room.

This object, however, is never perfectly attainable, as a spiral-spring apparatus with long proper vibration periods (13^s.5) shows a distinct reaction already to a difference of 0.0001° C.

In a system with Ewing's suspension¹⁾ the periods above the true zero-position are shorter, and below it longer, than the desired period for which the apparatus has been adjusted. Hence the migration of the zero-point through the altered proper period of the pendulum would be a source of error. Moreover, the centre of gravity of the oscillating system must remain permanently in the chosen horizontal plane. Should this condition not be fulfilled, the forces of inertia would bring about an effect of the horizontal dislocations of the earth's surface. The vertical seismograph in this case also acts at right angles to the axis of rotation, like a seismograph for the horizontal component.

Hence we see that under all circumstances care must be taken that the true rest position be permanently maintained.

These considerations made it necessary to look for means whereby such sources of error could be avoided.

Description of the New Vertical Seismograph.

A diagrammatic sketch of the new vertical seismograph is given in fig. 1. A substantial bed-plate serves as support for a stand built up of 2 trapeze-shaped frames, in the interior of which the oscillating system is contained. The latter consists of a double metal frame *B*, which comprises the following parts: 1) the Principal Weight *G*, which is displaceable upwards and downwards (in the actual model this weight has been divided into 4 parts), 2) the Registering Coils *J*, 3) the Damping-plate *D*,

¹⁾ According to Dr. R. Ehlert this method of suspension dates from the year 1891. cf. Gerlands Beiträge zur Geophysik, Bd. III. S. 426. 1898.

and 4) 2 bi-metallic flat spiral springs *T*, arranged symmetrically on both sides and provided with regulating weights.

The horizontal axis of rotation is at *A* and is formed by plate-springs. The Ewing-suspension is here formed by a couple

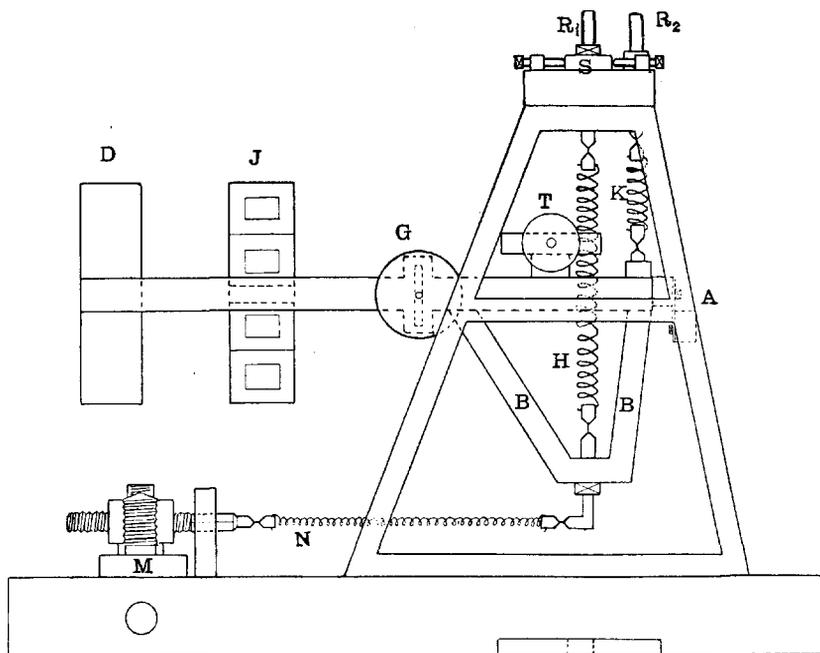


Fig. 1.

of spiral springs, identical in every respect, whose lower points of application are situated below the plane containing the centre of gravity of the oscillating system.

In order to secure a constant proper period in the upper and lower parts of the plane of the centre of gravity, there is another short spiral spring *K* having its lower point of application above the plane of the centre of gravity¹⁾.

The upper points of application are situated below the screw-nuts *R*₁ and *R*₂, by means of which they may be raised or lowered. The screw-nuts of the main spirals *R* can be shifted to right or left by means of the slides *S*.

¹⁾ J. Willip: Zur Theorie und Konstruktion von Vertikalseismographen. Gerlands Beiträge zur Geophysik. Bd. XIX. H. 4. S. 387. 1928.

In addition to these spirals which carry the oscillating system, there is another very weak horizontal spiral spring N , which has its point of application at the lower end of the oscillating system.

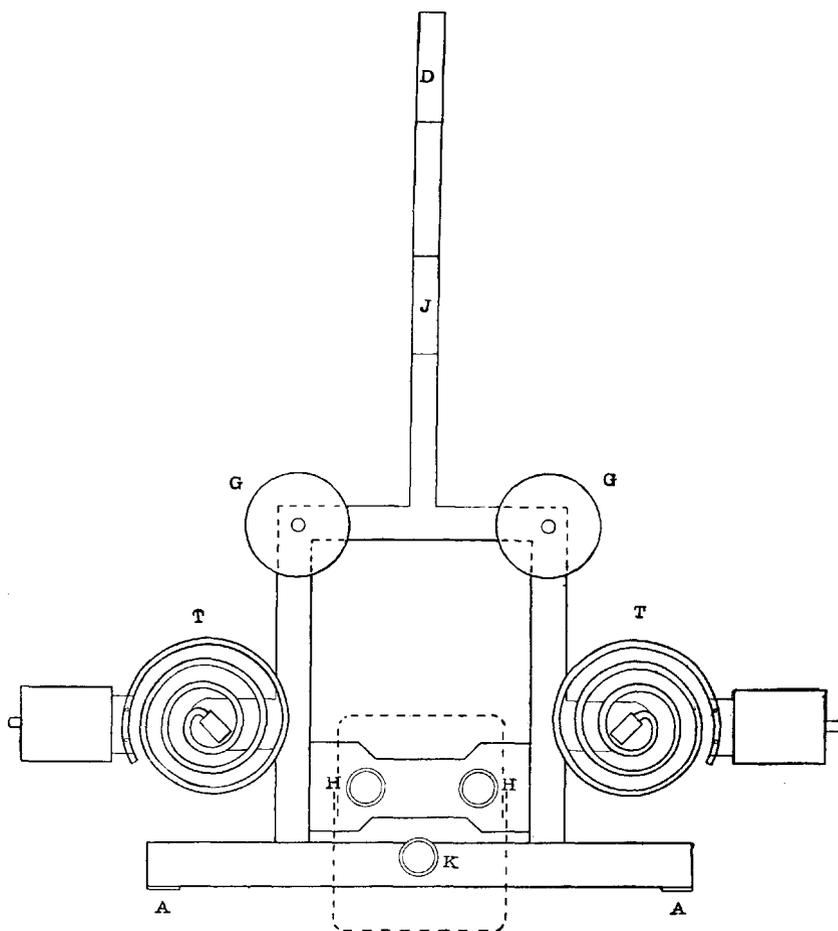


Fig. 2.

lating system and contributes a little to the tension of the compensating spiral spring K . Its other end is fixed to a screw-contrivance M , by means of which it may be tightened or slackened. It serves for the regulation of the zero-point, which is effected from the outside by means of a key.

All the points of application of the spirals are formed by delicate plate-springs, which cause a very slight and constant amount of friction. Including the two plate-springs of the horizontal axis of rotation *A*, there are in the apparatus altogether 5 pairs of plate-spring joints.

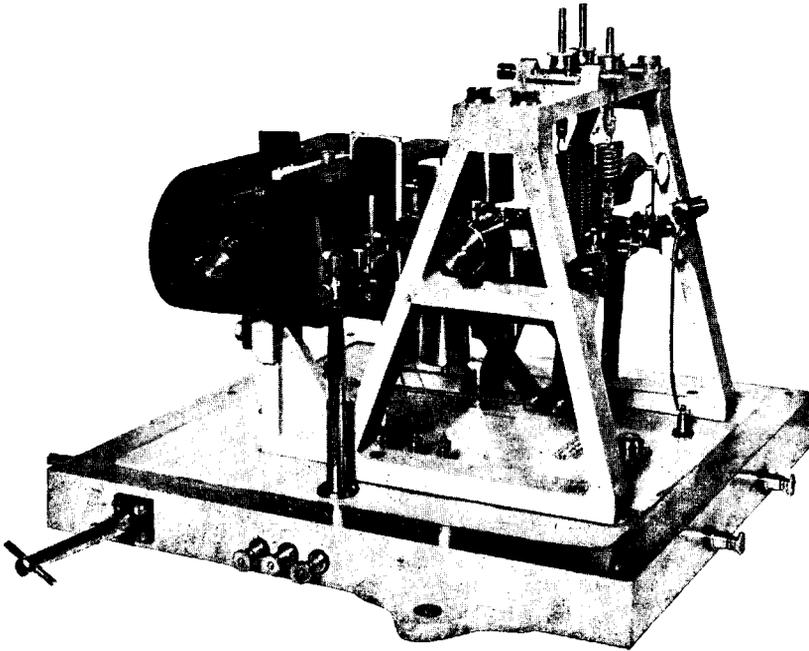


Fig. 3.

The oscillating system is roughly sketched in fig. 2 as seen from above. It includes a weight of about 6 kg, and is of a fairly complicated construction. At the corners of the rectangle are placed the movable principal weights. At the sides there are to be seen flat spiral contrivances carrying weights. Each of these consists of a bi-metallic strip of invar and brass, 4 mm thick and 13 mm wide, the brass being on the outside. With rise of temperature the spiral bends and approaches the weight to the axis of rotation, so that both the point of oscillation and the centre of gravity are shifted towards the axis of rotation. If the invar were placed on the outside, the flat spirals would have to be inverted, and the same result would be obtained.

At the back of the frame the vertically placed spiral springs are indicated. The dotted rectangle marks the place of a radiation reflector, which encloses the spiral springs.

Fig. 3 gives a photographic representation of the seismograph. The bed-plate is 43.3 cm wide and 45.3 cm long. From it projects a T-shaped key which serves for regulating the zero-point by means of the horizontal spiral spring. The 3 small terminals serve for sending an electric current to a little electro-

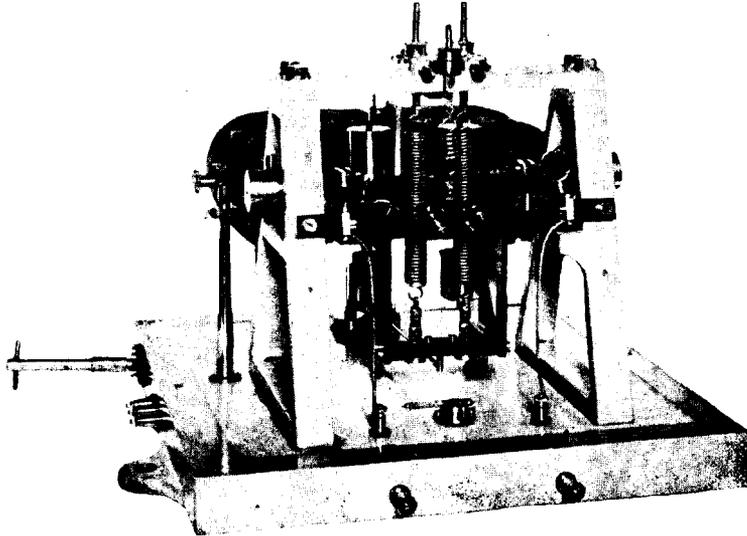


Fig. 4.

magnet, which is fixed to the rod in front and has a double action, enabling excursions of the rod to be produced in an upward and downward direction by commuting the current. This is of importance in the determination of the constants and in the symmetrical adjustment of the proper period. The two terminals on the right are there for connecting the coils with the galvanometer. To the left of the bed-plate there are two small feet, which together with a third foot attachable to the upper part of the stand, serve for ascertaining the reduced pendulum length, the whole being tilted through an angle of 90° and the system being allowed to oscillate freely.

The induction and damping magnets are attached to the bed-plate by a special frame, which enables the magnetic poles

to be approached to each other, or moved apart. The exact amount of displacement is indicated by scales provided with deci-verniers. Between the poles of the damping magnets a wire index is fixed. The damping-plate bears a little scale, the middle graduation-line of which by coinciding with the wire index, marks the proper zero-position, the bed-plate being horizontally

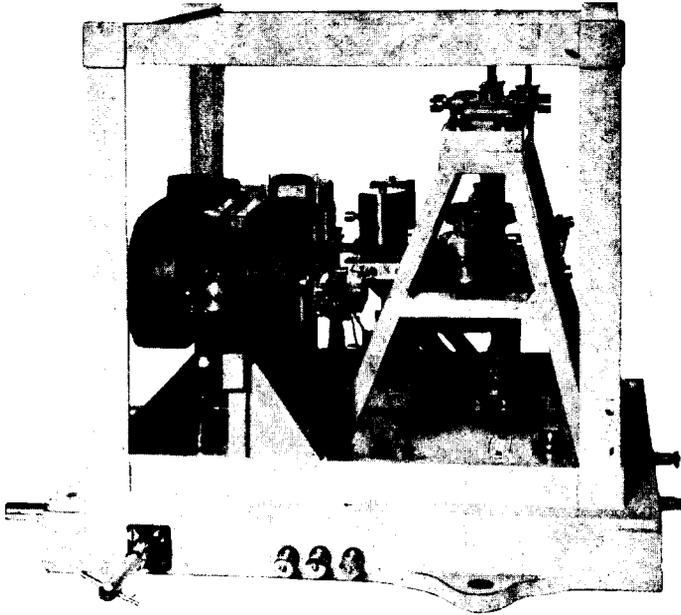


Fig. 5.

adjusted with the help of a spirit-level. The compensating flat spirals are also provided with a graduation enabling the desired amount of compensation to be effected.

On the upper part of the frame three screws are to be seen marking the upper points of fixation of the spiral springs. All of these are provided with graduated nuts. The two in front pass through slides, the displacement of which is also ascertainable from graduations. To the bed-plate a spirit-level is attached, which is intended to assist in the approximate horizontal adjustment of the bed-plate.

Fig. 4 is a back view, which allows some details to be more clearly discerned. The outer rim of the bed-plate shows three

projections with perforations (only one of them is visible in figs. 3 and 4). These serve for fixing the bed-plate to the bolts embedded in the masonry pillar.

The upper surface of the rim of the bed-plate is polished, so that a glass-cover resting on it can enclose the apparatus hermetically. The pendulum works in perfect isolation from the outer air and must not show any suction-effect in windy weather. The hermetic closure in recent constructions is effected in a simpler manner than in the first horizontal pendulums¹⁾, without the india-rubber layer and the numerous screws of the older models. The packing is similar to that of a recipient, and only a few screws are required.

In fig. 5 a view is given of the pendulum under the glass-cover and in working order. All these illustrations show the apparatus without the extremely important radiation reflectors, which have to enclose the spiral springs in order to equalise the different heat-capacities of the compensating flat spirals and spiral springs. Taking into account the projections for the bolts, a pillar surface of $60 \times 60 \text{ cm}^2$ would be required for mounting the apparatus, reserving a strip 5 cm wide for the margin outside the bolts. The height to the top of the glass-cover is 42 cm.

Theory of the Vertical Seismograph.

The theory of the vertical seismograph with double-spring suspension has been discussed by the author in a previous publication²⁾. In the following the most important points that are necessary for judging the proper working of the apparatus will be recapitulated with the addition of some supplementary remarks.

In fig. 6 let the axis of rotation of the pendulum be at O , and the points of application of the spiral springs at A , A_1 , A_2 , and B , B_1 , B_2 .

As was explained in the communication referred to above, all the spiral springs may be made to act horizontally. In the case here given it is the zero-point spiral which is arranged horizontally.

1) J. Wilip. loc. cit.

2) J. Wilip. loc. cit.

the spirals and their rest position by γ , δ , and ε , then the 4 moments of force may be written as follows:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_1 &= -M \cdot g \cdot r \cdot \cos \Theta \\ 2) \quad \mathfrak{M}_2 &= P \cdot c \cdot \cos(a - \Theta + \gamma) \\ \mathfrak{M}_3 &= p \cdot c_1 \cdot \cos(a_1 + \Theta + \delta) \\ \mathfrak{M}_4 &= \varkappa \cdot c_2 \cdot \cos(a_2 + \Theta + \varepsilon) \end{aligned}$$

For the spiral springs (with moderate tensions) the following relations result:

$$\begin{aligned} P_0 - P &= \beta (L_0 - L) \\ 3) \quad p_0 - p &= \beta_1 (l_0 - l) \\ \varkappa_0 - \varkappa &= \beta_2 (\lambda_0 - \lambda) \end{aligned}$$

P_0 , p_0 , and \varkappa_0 , as well as L_0 , l_0 , and λ_0 denoting the tensions and lengths of the springs in the rest position.

Applying these relations and introducing the quantities a , a_1 , and a_2 , as well as h , h_1 , and h_2 for normal conditions, the components may be written, retaining the terms of Θ^2 :

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_1 &= -M \cdot g \cdot r \left(1 - \frac{\Theta^2}{2} \right) \\ \mathfrak{M}_2 &= P_0 a \left(1 - \frac{\Theta^2}{2} \right) - \left\{ \beta a^2 - P_0 h \left(1 - \frac{h}{L_0} \right) \right\} \Theta \\ &\quad - \frac{3}{2} a h \left(1 - \frac{h}{L_0} \right) \left(\beta - \frac{P_0}{L_0} \right) \Theta^2 \\ 4) \quad \mathfrak{M}_3 &= p_0 a_1 \left(1 - \frac{\Theta^2}{2} \right) - \left\{ \beta_1 a_1^2 + p_0 h_1 \left(1 + \frac{h_1}{l_0} \right) \right\} \Theta \\ &\quad + \frac{3}{2} a_1 h_1 \left(1 + \frac{h_1}{l_0} \right) \left(\beta_1 - \frac{p_0}{l_0} \right) \Theta^2 \\ \mathfrak{M}_4 &= \varkappa_0 a_2 \left(1 - \frac{\Theta^2}{2} \right) - \left\{ \beta_2 a_2^2 + \varkappa_0 h_2 \left(1 + \frac{h_2}{\lambda_0} \right) \right\} \Theta \\ &\quad + \frac{3}{2} a_2 h_2 \left(1 + \frac{h_2}{\lambda_0} \right) \left(\beta_2 - \frac{\varkappa_0}{\lambda_0} \right) \Theta^2 \end{aligned}$$

In the rest position the moment of gravity balances the tensions of all the springs.

Hence we have

$$5) \quad M \cdot g \cdot r = P_0 a + p_0 a_1 + \varkappa_0 a_2$$

For the sum of all the moments of force we obtain

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{M} = & - \left\{ \beta a^2 + \beta_1 a_1^2 + \beta_2 a_2^2 - P_0 h \left(1 - \frac{h}{L_0} \right) + p_0 h_1 \left(1 + \frac{h_1}{l_0} \right) \right. \\
 & + \left. \kappa_0 h_2 \left(1 + \frac{h_2}{\lambda_0} \right) \right\} \Theta - \frac{3}{2} \left\{ ah \left(1 - \frac{h}{L_0} \right) \left(\beta - \frac{P_0}{L_0} \right) \right. \\
 6) & \quad \left. - a_1 h_1 \left(1 + \frac{h_1}{l_0} \right) \left(\beta_1 - \frac{p_0}{l_0} \right) - a_2 h_2 \left(1 + \frac{h_2}{\lambda_0} \right) \left(\beta_2 - \frac{\kappa_0}{\lambda_0} \right) \right\} \Theta^2.
 \end{aligned}$$

The terms depending on the horizontal spiral spring are small in comparison with the others, as κ_0 and β_2 are small.

In the case of the double-spring suspension the aim is to make the term containing Θ^2 disappear.

By judicious selection of the quantities in the positive and negative expressions, this aim can be achieved in the construction of the apparatus, only the first part of \mathfrak{M} remaining as a moment of force.

We then obtain the differential equation of the motion in the simple form representing a pure sinusoidal motion. Omitting the term referring to the damping, we obtain

$$\Theta'' + n^2 \Theta = 0,$$

in which

$$\begin{aligned}
 7) \quad n^2 = & \frac{\beta a^2 + \beta_1 a_1^2 + \beta_2 a_2^2}{K} - \frac{P_0 h}{K} \left(1 - \frac{h}{L_0} \right) + \frac{p_0 h_1}{K} \left(1 + \frac{h_1}{l_0} \right) + \\
 & + \frac{\kappa_0 h_2}{K} \left(1 + \frac{h_2}{\lambda_0} \right).
 \end{aligned}$$

From the relation

$$T = \frac{2\pi}{n}$$

the proper period of the seismograph can be deduced.

The confirmation of this theory shall now be given by measurements obtained from a vertical seismograph. These will demonstrate the exactness of the theory and reveal the disturbing influence which the horizontal zero-point correction may exercise on the general moment of force.

The most important factor is here the coefficient of Θ^2 , which is expressible as follows:

$$ah \left(1 - \frac{h}{L_0} \right) \left(\beta - \frac{P_0}{L_0} \right) - a_1 h_1 \left(1 + \frac{h_1}{l_0} \right) \left(\beta_1 - \frac{p_0}{l_0} \right) - a_2 h_2 \left(1 + \frac{h_2}{\lambda_0} \right) \left(\beta_2 - \frac{\kappa_0}{\lambda_0} \right)$$

This coefficient has to become infinitesimal.

The measurements carried out by the aid of a cathetometer, ordinary compasses and beam-compasses, had yielded the following values :

$$\begin{array}{lll}
 a = 4.23 \text{ cm} & a_1 = 1.21 \text{ cm} & a_2 = 11.19 \text{ cm} \\
 h = 7.591 \text{ cm} & h_1 = 3.110 \text{ cm} & h_2 = 4.50 \text{ cm} \\
 L_0 = 17.595 \text{ cm} & l_0 = 7.693 \text{ cm} & \lambda_0 = 15.50 \text{ cm} \\
 \beta = 1963 \cdot g \text{ Dyne/cm} & \beta_1 = 4673 \cdot g \text{ Dyne/cm} & \beta_2 = 8.7 \cdot g \text{ Dyne/cm} \\
 P_0 = 11740 \cdot g \text{ Dyne} & p_0 = 2042 \cdot g \text{ Dyne} & \alpha_0 = 34.35 \cdot g \text{ Dyne}
 \end{array}$$

Herefrom it follows that

$$\begin{aligned}
 +ah \left(1 - \frac{h}{L_0}\right) \left(\beta - \frac{P_0}{L_0}\right) &= +23660 \cdot g \\
 -a_1 h_1 \left(1 + \frac{h_1}{l_0}\right) \left(\beta_1 - \frac{p_0}{l_0}\right) &= -23290 \cdot g \\
 -a_2 h_2 \left(1 + \frac{h_2}{\lambda_0}\right) \left(\beta_2 - \frac{\alpha_0}{\lambda_0}\right) &= -421 \cdot g
 \end{aligned}$$

This example demonstrates convincingly that with Θ^2 the sum of the terms may vanish.

The divergence is indeed surprisingly minute and is perhaps due to a favourable concurrence of the errors of measurement committed in obtaining the quantities a and a_1 , which are difficult to ascertain, the limit of exactness being above ± 0.01 cm.

As regards the other quantities, the cathetometer admits of an exactness of ± 0.002 cm in reading off, so that quite insignificant errors arise herefrom. Most probably in the instance here given the result was favourably affected by the fact that the spiral springs were suspended in an absolutely vertical direction, and no corrections on account of their inclinations had to be considered.

An objection might here be raised to the effect that the zero-correction during adjustment may alter the proper period.

When looking at the value of β_2 , it is seen that the tension of the zero-correction spring is very weak. Moreover, the screw for adjustment has a very short pitch. 30 complete turns of the key alter the length of λ_0 only by 0.07 cm, which would correspond to an alteration of tension of about 0.6 · g Dyne.

If the apparatus has been properly adjusted in the station it may happen occasionally that only a couple of turns are re-

quired for finding the zero-point. For this reason no apprehension need be entertained that the zero correction will disturb the proper period.

The centre of gravity of the oscillating system was ascertained by means of supports, finding the position where equilibrium prevailed. It was discovered at a distance of 8.75 cm from the axis of rotation.

In the rest position we obtain the following equation for equilibrium :

$$Mgr = P_0a + p_0a_1 + \alpha_0a_2$$

In accordance with the values ascertained we ought to find $6020 \cdot 8.75 \cdot g = 11740 \cdot 4.23 \cdot g + 2042 \cdot 1.21 \cdot g + 34.35 \cdot 11.19 \cdot g$. This condition yielded on the one side $52675 \cdot g$, and on the other, as the sum of the terms, $52515 \cdot g$. The divergence is to be attributed to errors of measurement for r , a , a_1 , and a_2 , so that this agreement may also be considered as sufficiently close.

With a seismograph of this kind, however, the condition that the term referring to Θ^2 should vanish, is not all that is required. It must also be demanded that at the same time the proper period T should become sufficiently long, say

$11^{\text{s}}.0 - 12^{\text{s}}.5$. Hence $n^2 = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2$ must be made to vary only within

certain definite quantitative limits. To realize this purpose, either all quantities must be selected with the utmost exactness in the construction of the apparatus, in order to obtain the desired period, which is practically impossible, or some of the values must be rendered variable. We have at our disposal the quantities a , h , a_1 , h_1 , P_0 , and p_0 , if the zero-correction is to be excluded here. The variations of the quantities L_0 and l_0 correspond to those of P_0 and p_0 .

In the model here described chiefly a , h , P_0 and p_0 are affected by the adjustment, the compensation spiral retaining the values a_1 and h_1 . The alteration of a and h is not effected directly by a horizontal and vertical displacement, but use is made of the circumstance that an inclination of the axes of the spiral springs has the same effect as an alteration of the distances a and h , which in practice is much more convenient.

Let us assume the upper point of application of the main spiral springs to be shifted from the perpendicular position near-

er to the plane of the axis of rotation, so that the new direction forms an angle ϑ with the perpendicular. Then the moment of force becomes

$$8) \quad (\mathfrak{M}_2) = P_1 \cdot c \cdot \cos\{(a + \vartheta) - \Theta + \gamma_1\}$$

In case the shifting is effected in the opposite direction through the angle ϑ , we have the equation:

$$9) \quad (\mathfrak{M}_2)_1 = P_1 \cdot c \cdot \cos\{(a - \vartheta) - \Theta + \gamma_2\}$$

These expressions are completely analogous to those valid in the normal condition, the only difference being that in the former case the angle a is increased by the amount ϑ , and in the latter case reduced by the same quantity. This is identical with saying that in the former case a has been reduced and h increased, the reverse having been done in the latter case.

The inclination of the main spirals is effected by the adjustable slides, and the alteration of the normal tensions P_0 and p_0 by the graduated nuts. Hereby L_0 and P_0 are somewhat increased in the rest position. Now let the displacement of the slides amount to b cm, this being small compared with L_0 .

Then for small values of ϑ we may put

$$10) \quad \vartheta = \frac{b}{L_0}$$

In an inclined position the length of the spirals is

$$11) \quad L_1 = \frac{L_0}{\cos \vartheta} = L_0 \left(1 + \frac{\vartheta^2}{2}\right)$$

Or the difference

$$12) \quad \Delta L_0 = \frac{b^2}{2L_0}$$

Accordingly the difference of the tensions becomes

$$13) \quad \Delta P_0 = \frac{\beta \cdot b^2}{2L_0}$$

In our example we have

$$\beta = 1963 \cdot g \text{ Dyne, } L_0 = \text{about } 17.6 \text{ cm}$$

and the maximum shifting of the slides $b = 0.5$ cm.

For the maximum differences we should obtain

$$\Delta L_0 = 0.007 \text{ cm}$$

and

$$\Delta P_0 = 14 \cdot g \text{ Dyne.}$$

Let us next consider to what shifting of the spirals, in a position parallel to their own towards the axis of rotation and downwards, our inclination would correspond.

In this combined parallel shifting and lowering we should have to form, in place of a and h , expressions for a_3 and h_3 , differing from the preceding ones, *viz.*:

$$14) \quad a_3 = c \cdot \cos(\alpha + \vartheta) = a \cdot \cos \vartheta - h \cdot \sin \vartheta$$

and

$$15) \quad h_3 = c \cdot \sin(\alpha + \vartheta) = h \cdot \cos \vartheta + a \cdot \sin \vartheta,$$

or for smaller values of ϑ

$$16) \quad a_3 = a \left(1 - \frac{\vartheta^2}{2}\right) - h\vartheta$$

and

$$17) \quad h_3 = h \left(1 - \frac{\vartheta^2}{2}\right) + a\vartheta.$$

Substituting according to the equation $\vartheta = \frac{b}{L_0}$ we obtain

$$18) \quad a_3 = a - \frac{b}{L_0} \left(h + \frac{ab}{2L_0}\right) = a - \Delta a$$

and

$$19) \quad h_3 = h + \frac{b}{L_0} \left(a - \frac{hb}{2L_0}\right) = h + \Delta h.$$

Making use of the values in our example and selecting the greatest possible shifting $b = 0.5 \text{ cm}$, we find:

$$\Delta a = 0.217 \text{ cm}$$

$$\Delta h = 0.117 \text{ cm.}$$

This is to say that in the maximum case with the given model an inclination of the main spirals would correspond to a

shifting of the spirals towards the axis of rotation by roughly 2 mm, and to a lowering of their lower points of application by roughly 1 mm.

The product

$$+ ah \left(1 - \frac{h}{L_0}\right) \left(\beta - \frac{P_0}{L_0}\right)$$

would yield $22520 \cdot g$, *i.e.* a somewhat smaller amount than the two negative terms in the equation of Θ^2 taken together.

The absolute amount of the moment of force would thus decrease in an upwards excursion and increase in a downward excursion, which implies a longer half-period above and a shorter one below.

By shifting the slide in the opposite direction, the product just referred to is given a greater value than the two negative terms taken together. Thereby the asymmetry of the period is made to occur in the opposite direction.

The example sufficiently illustrates the idea of the shifting of the upper point of suspension of the spirals from the perpendicular position for the purpose of altering the values which are of importance for the proper period of the pendulum.

A few remarks may be added here.

In our discussion we have attributed special importance to the perpendicular and horizontal positions of the spiral springs only for the reason that the apparatus are constructed in this manner.

Strictly speaking the spiral springs may be oriented in any desired direction, as this is done practically on a small scale when we give a slanting position to the one point of application.

The tensions required for the maintenance of equilibrium remain unaltered as long as the angle between the spring axes and the arms e , e_1 , and e_2 remains the same.

From this point of view it is a matter of indifference which point of application is chosen in the construction of the apparatus for the spirals A , A_1 , and A_2 (and also B , B_1 , and B_2). This choice may in certain cases be determined by considerations of practical utility.

The Temperature Compensation.

The most important part of every spiral-spring seismograph is a special contrivance for automatically maintaining the true rest position of the apparatus during changes of temperature. If a contrivance of this kind is properly arranged, even a somewhat asymmetrically oscillating seismograph may furnish trustworthy records with the galvanometric method of registration.

A person not versed in thermic questions of this kind will naturally make very stringent demands in regard to such a compensation arrangement and will occasionally point out errors which in his opinion are quite inadmissible.

But in dealing with this question we must consider that in a compensation arrangement two things are of importance. Firstly, the thermic expansions and the alterations of the elastic forces which are due to fluctuations of temperature must be compensated for, these effects manifesting themselves in a lengthening of the spirals and a reduction of the length of the pendulum. Secondly, however, the temperature gradient must at the same time be taken into account.

Thus it is a rather complicated technical task to compensate for the heat capacities and conductivities of the various parts of the apparatus in such a manner that the same result is obtained with all gradients of temperature.

Notwithstanding all difficulties, the problem of devising an efficient compensation arrangement for the ordinary basement temperatures has been successfully solved in the present apparatus.

This arrangement is so efficient that an observer may remain for hours in the pendulum room working at other seismographs, which sometimes causes the temperature to rise more than 1° , without noticing any striking against the lower stop-screw or any dangerous amount of erratic motion, and all this without any special protection against heat except the glass cover.

This allows the conclusion to be drawn that a vertical seismograph of the kind described here would keep sufficiently

quiet already at ordinary room temperature, and indeed, this has occasionally been shown to be true in the workshop.

The importance of this question renders it necessary to devote a little more attention to the compensation arrangement.

Before proceeding to examine a temperature compensation of this kind, one must provisionally mount the apparatus in the proper manner.

It was mentioned in the description of the seismograph that in front of the damping magnet there is fixed a wire index, which must have exactly the same distance from the bed-plate as the axis of rotation. If the bed-plate is oriented horizontally by the aid of spirit-levels, the plane of the centre of gravity, in the case of the suspended system, must pass through the axis of rotation and the wire index. Only in this position does the vertical seismograph not react to horizontal displacements. In order to fulfil or test this condition, the oscillating system is clamped between two stop-screws, after which the magnets are unscrewed and the spiral springs removed. Next the long third foot is attached and the whole tilted through an angle of 90° . By means of a plumb-line the bed-plate is then placed vertically and the stop-screws loosened, so that the whole system can oscillate freely. One of the long spiral springs is tied to the frame near its usual place so that it can take part in the oscillation.

Now the little mirror attached to the apparatus is temporarily removed and by its help the zero-mark of the little scale on the damping-plate is made to coincide with the wire index. Adjustment is effected by shifting the four principal weights along their axes.

This having been done, the apparatus may be mounted in the station and the further adjustment carried out on the spot.

After the bed-plate has been laid horizontally on the pillar by the aid of the spirit-level and firmly screwed on to the bolts, all the spiral springs are replaced and the radiation reflectors placed in position. Usually a telescope with a vertical scale is set up at a distance of 5 m from the mirror and the pendulum clamped between the two stop-screws at such an altitude that the zero-mark on the damping-plate exactly coincides with the wire index. To this position the zero-line of the telescope

scale must be adjusted. Now the two stop-screws are screwed back until the telescope makes an excursion of 100 mm both when adjusted to the pendulum resting on the lower screw and striking against the upper screw. Within this range a precise adjustment is obtainable.

At first, for the sake of convenience, the proper period should be about 10^s . For this purpose the nuts of the upper spiral springs should be used. The rule is: If the compensation spiral is slackened and the main spirals tightened, the period will be lengthened. In the reverse case it will be shortened.

This period having been obtained on the zero-mark, the values above and below it may be tested. In doing so, it must be borne in mind that the pendulum occasionally creeps up, thereby impeding the determination of the period. In this case one must carefully follow with the zero-correction, until a constant position is attained. Only when this has been achieved is it worth while determining the period. While doing this, it is advisable to screw back the induction magnets as far as possible and then to observe the periods by the aid of the coupled galvanometer, selecting chiefly small amplitudes not exceeding ± 5 mm according to the vertical pendulum scale. (The damping magnets must, of course, be kept at a distance.) If it appears that the periods above and below do not agree with the rest-position period, the two slides above must be shifted.

The rule is here: If the slides are shifted back, the period decreases in the lower half and increases in the upper; if they are shifted forward, the reverse is the result. Afterward the desired long period must again be obtained by alteration of the tensions.

This procedure is repeated alternately until a good symmetry has been obtained. Only after this has been achieved does one proceed to the adjustment and testing of the temperature compensation.

If the weights attached to the bi-metallic flat spirals are wrongly placed, the impression may be produced that these apparatus have no fixed position of rest. The slightest change of temperature will cause them to touch either below or above.

But one hardly believes one's eyes when once the correct position of the weights has been discovered. Then the ordinary gradients of temperature in the basement are of no importance, and the apparatus themselves regulate their zero-point without any other protection against heat than the hermetically closing glass cover.

If in the bi-metallic flat spirals the brass forms the outer side, the spiral curves more strongly with higher temperatures, approaches the regulating weight nearer to the axis of rotation and thereby counteracts the alteration of the rest position produced by the extension of the spiral springs. Whether the compensation has been properly adjusted is easily ascertainable if the temperature in the pendulum room can be slowly altered by $0^{\circ}.5-1^{\circ}.0$ C in the course of 24 hours.

It is best to begin the examination in the morning, entering the basement at intervals of an hour, and each time using the key to correct the zero-point, if this should prove necessary. While doing so, attention must be paid that the pendulum be never allowed to reach the zero-mark, but that scope be given for creeping up, as the pendulum, owing to an elastic after-effect, gradually follows up by itself.

If it appears that the pendulum invariably deviates from the rest position to one side, one must, in correcting, go a little beyond the zero-point in the opposite direction and wait for the result.

If the compensation is approximately correct, the rest position will usually be adjusted by nightfall. Should the temperature change during the night, one sees the next morning to which side the regulating weights must be shifted. In case of slight deviations it is advisable to wait another 24 hours before correcting the position of the regulating weights, which may then no longer be necessary.

Having slackened the lower screws of the flat spirals by means of a pin, so that they can be turned a little, the screws of the regulating weights attached to the flat spirals are slackened and the weights shifted to another division of the scale and again screwed firmly on. Thereupon the lower screws of the flat spirals are tightened, taking care to adjust their position relative to their axes in such a manner that the pendulum just

touches the upper stop-screw and that there is no need to alter the tensions of the springs.

If this is done, the proper period originally adjusted for is afterwards retained during oscillation.

As by this manipulation the flat spirals have become warmed they have curled up and on cooling begin to uncurl. For this reason the recommendation was given above to allow the pendulum to touch the upper stop-screw from the very beginning, as it will have a tendency to sink. When correcting, one first of all goes once more so far that contact takes place above, and then corrects more carefully. By nightfall one will usually have succeeded in finding the proper rest position.

Supposing that a sufficient constancy of rest position has been found for the proper period of 10^s , and that the pendulum has not deviated more than ± 10 mm during three or four days, the longer period corresponding with the galvanometer is adjusted for, and the exactness and permanence of the adjustment tested. Any further correction of the position of the regulating weights is performed in the same manner as described above.

The first models of the apparatus showed an elastic after-effect, found in all spiral-spring instruments, owing to which the pendulum, in spite of the temperature compensation, always tends downwards and rests against the lower stop-screw. The firm of H. Masing has recently invented a method of tempering by the application of which this elastic after-effect can be rendered extremely small.

In the following, some examples may be adduced to demonstrate with what exactness the zero-point is maintained during considerable alterations of temperature.

In one experiment the compensating weights of the flat spirals were fixed at division 15 of the scale. The result was that at the temperature gradient occurring in the basement the pendulum sank about 10—15 mm according to the telescope scale during a fall of temperature of about $0^{\circ}2$ — $0^{\circ}5$ C. This meant that the compensation was too strong. The weights were shifted to division 18, which was followed by a very efficient compensation, as may be seen from the following observations.

Table I.

Date	Hour	Temperature	Zero-point
Nov. 21, 1929	19 ^{1/2} ^h	12 ^o .00 C	— 8.0 mm
" 22, "	8 ^{1/2}	11.73	— 5.1
" 23, "	19	11.61	— 7.7
" 23, "	8 ^{1/2}	11.40	— 4.2
" 24, "	18	11.35	— 3.0
" 24, "	9 ^{1/2}	11.13	+ 1.2
" 25, "	19	11.07	+ 1.8
" 25, "	9	10.93	+ 3.8
" 26, "	19	10.85	+ 4.7
" 26, "	8 ^{1/2}	10.71	+ 6.8
" 26, "	12	10.70	+ 7.2
" 26, "	16	10.90	+ 2.7
" 26, "	18	10.80	+ 1.1
" 27, "	8 ^{1/2}	10.90	— 11.8
" 27, "	13	10.45	+ 4.8
" 27, "	16 ^{1/2}	10.65	— 3.3
" 27, "	19	10.61	— 4.8
" 28, "	8 ^{1/2}	10.50	— 6.3
" 28, "	19	10.40	— 6.5
" 29, "	8 ^{1/2}	10.33	— 8.3
" 29, "	19	10.00	+ 6.8
" 30, "	8 ^{1/2}	10.20	— 10.0

During this whole period the key serving for correction was never touched.

With such sudden changes of temperature as were produced artificially on the 26th, 27th and 29th, a certain amount of irregularity arises, which cannot be avoided at such gradients with the given of degree compensation, unless the influence were retarded by further protection against heat.

The fact that at very small gradients the pendulum does not return again to the division of the scale corresponding to the former temperature, seems to indicate that a slight elastic after-effect is interfering. This will only diminish in course of time, as can be observed in other spiral-spring apparatus.

The alterations of the zero-point in the table show that at rather unfavourable basement temperatures, like those given above, the deviations are very insignificant.

Thus the conclusion may well be drawn that the principles of construction applied here will also yield favourable results with vertical seismographs for mechanical and optical registration.

To one circumstance attention may be directed. The regulating weights of 450 g each produced a proper compensation

when placed at division 18, *i. e.* at a considerable distance from the extreme end of the flat-spiral. A smaller weight at the extreme end would therefore suffice for effecting compensation.

Thus it was shown by experiments that for this purpose two single weights of 417.5 g each, one on each side, at division 2, were sufficient. In order now to facilitate a proper selection of the weights, it is advisable to place the flat spiral-spring system as much as possible into the plane of the centre of gravity. If this is done there is no need, when selecting a new pair of weights, again to adjust the centre of gravity by the troublesome tilting of the apparatus and disconnecting of the spiral springs.

In future this constructional improvement will be taken into consideration.

At the same time these apparatus will be improved in another respect.

In future models the bi-metallic flat spiral springs of invar and brass are to be replaced by a bi-metal consisting of invar and alloys of nickel-steel, which is already obtainable commercially and which in its elastic properties is in no way inferior to steel.

Another example may here be-given for a somewhat weaker compensation effected by the above-mentioned smaller weight of 417.5 g placed at division 5.

Here again the key was never touched during the whole series of observations. The proper period amounted to 11s.5.

Table II.

Date	Hour	Temperature	Zero-point
Dec. 11, 1929	15 ^h	11 ^o .88 C	+ 0.2 mm
	20	11.80	- 2.3
" 12, "	8 ¹ / ₂	11.58	- 5.0
	17	11.49	-10.8
" 13, "	8 ¹ / ₂	11.02	+ 1.3
	19 ¹ / ₂	10.98	+10.5
" 14, "	8 ¹ / ₂	11.05	+ 9.8

At 12^h two horizontal pendulums were brought in through a window of the basement which was very close to the pillar with the vertical seismograph, which caused the temperature near the vertical seismograph for a time to fall to 8^o.0 C. This

is the explanation of the great change in the position of the zero-point next recorded.

Date	Hour	Temperature	Zero-point
Dec. 14, 1929	12 $\frac{1}{2}$ ^h	10 ^o .95 C	+24.0 mm
	19	10.94	+ 3.8
" 15, "	10	10.89	- 5.5
	18	10.61	- 1.6
" 16, "	8 $\frac{1}{2}$	10.36	+ 2.3
	16	10.60	- 4.5
" 17, "	18 $\frac{1}{2}$	10.30	+ 1.4
	9	10.12	+10.0

3 hours' work had been done in the pendulum room with 4—5 electric lamps burning.

Date	Hour	Temperature	Zero-point
Dec. 17, 1929	13 ^h	10 ^o .80 C	-1.0 mm
	15	10.49	-3.7
Another two hours' work had been done.			
" 17, "	17	10.81	- 4.2
	19 $\frac{1}{2}$	10.45	-2.8
" 18, "	8 $\frac{1}{2}$	10.26	+9.3
	19 $\frac{3}{4}$	10.15	+15.0
" 19, "	9 $\frac{1}{2}$	10.51	+5.7
	13	10.60	+1.0
" 20, "	17	10.32	+5.8
	8 $\frac{3}{4}$	10.40	-0.2
" 21, "	12	10.70	-3.0
	15 $\frac{1}{2}$	10.28	-1.5
" 21, "	9	10.07	+3.0
	18	9.98	-1.0

This table clearly shows the importance of the compensation contrivance.

Not enough importance can be attached to the circumstance that one can quite safely control the constants of all the apparatus in the station, without running the risk of the vertical seismograph coming in contact with the lower stop-screw. After the termination of the work the zero-point quickly readjusts itself.

As in the example given the full compensation had not yet been attained, the compensation weights were augmented by 5 g each, after which adjustment was again made to the desired

period of 12^s.0 and the zero-mark. The following series of observations demonstrates that the compensation has improved in comparison with the preceding example.

Table III.

Date	Hour	Temperature	Zero-point
Dec. 28, 1929	9 ¹ / ₄ ^h	10 ^o .09 C	— 8.0 mm
	20	9.81	— 3.0
" 29, "	9 ³ / ₄	9.57	+ 0.8
	18	9.40	+ 1.3
" 30, "	9 ¹ / ₂	9.20	— 6.8
	18	9.14	— 6.1
" 31, "	9 ¹ / ₂	9.00	— 7.7
	19	8.91	—10.5
Jan. 1, 1930	10	8.45	— 1.3
	18	8.37	— 0.8
" 2, "	9 ³ / ₄	8.19	— 1.0
	18	8.15	— 1.5
" 3, "	9 ¹ / ₂	7.91	+ 3.7
	18	7.90	+ 2.0
" 4, "	9 ¹ / ₂	7.82	— 6.3
	18	7.82	— 8.0

In some places irregular jumps of the zero-point occur, which appear inadmissible according to the gradient of temperature.

As in all these experiments the glass cover was put on without effecting hermetical closure, the causes of these jumps must be sought in variations of the atmospheric pressure. Particularly striking is the fall of the zero-point between Dec. 29, 18^h, and Dec. 30, 9¹/₂^h. On the first of these dates the barometer showed 754.1 mm, and on the second 743.6 mm.

Let us calculate for our oscillating system the approximate buoyancy of the air. The total mass amounted to 6000 g. As the principal weights consist of lead enclosed in brass, the remaining parts being chiefly made of brass, copper and invar, we may assume a mean density of 10 and obtain 600 cm³ as the volume of air displaced.

Assuming that the barometer at 10^o C fell from 760 to 740 mm, 1 cm³ of air in these cases will have a weight of 0.0012470 and 0.0012142 g. Hence in the first case the buoyancy amounts to 0.7482, and in the second to 0.7285 g.

With our system, therefore, the buoyancy varies by 1 mg for every millimeter change of atmospheric pressure.

As a matter of fact an excess weight of 20 mg placed at the distance of the centre of gravity from the axis of rotation caused the pendulum to be deflected 11.7 mm, the distance of the scale being 5 m from the mirror. This example shows clearly to what a remarkable extent the atmospheric pressure influences the rest position of this type of spiral-spring apparatus with large gradients of pressure. If the temperature compensation is imperfect and the glass cover does not close hermetically, and if these two effects act in the same direction, serious disturbances of the zero-point may result.

In the construction of the apparatus this influence might also be avoided by introducing into the oscillating system aneroid capsules which automatically displace additional weights of the required magnitude in response to alterations of the atmospheric pressure.

This circumstance shows clearly how important it is for the vertical seismograph to be withdrawn from the variations of atmospheric pressure by means of a hermetically closing cover.

With this construction a similar vertical seismograph may even be used for the purely optical registration method employing a maximum magnification of 1500—2000, without any apprehension that disturbances might be caused by the lines overlapping or wandering beyond the scale.

As the tables given above show, a good approximate compensation is obtainable with a weight of 450.0 g at division 18, and 423.5 g at division 5, on each flat spring. From these values we can derive the magnitude of the weight to be employed for every other division of the scale in order to effect a similar degree of compensation as in the cases observed. A survey is given by the following table.

Table IV.

Division of the graduation scale	Mass of the single weight
0	412 g
5	423
10	433
15	444
20	454
25	465

The initial experiments had indeed shown that the original weight of 404.5 g placed at division 0, i. e. at the very end of the flat spiral, did not allow a proper compensation to be effected.

The finished apparatus must be provided with such large compensation weights that the regulation need not be effected by alteration of the masses, but may be performed by shifting the weights on to another division of the scale.

It is probable that in general a still stronger compensation will have to be selected, as the compensations occurring in the examples given would be adequate only for falling temperatures and are also intended for larger gradients.

It is advisable to adapt the compensation to the gradient occurring in the basement, so that the elastic after-effect which sometimes appears in the apparatus would also be compensated. This after-effect, as was mentioned above, has lately been very much reduced and appears only in rare cases with long proper periods.

Mention may still be made of the possibility that with greater intervals of temperature an influence on the proper period may result, because so many alterations take place in the pendulum through thermic influences. This question can be solved only by means of experiments.

During the adjustment of the long proper period of the pendulum it may sometimes happen that after some days the period changes automatically. This seems to be due to the order in which the upper adjusting screws have been used for the variation of the tensions.

Hence times must be chosen for the experiment mentioned when the pendulum has already been hanging quietly for a number of days.

In the present case, after completing the tests recorded in table III, it was found that for $t = 7^{\circ}.80$ C on an average

$$T = 11^{\text{s}}.64.$$

In a special experiment the temperature was raised to $t = 14^{\circ}.20$ C by heating the room for two days, during which period the pendulum was kept at the zero-point by means of a support so as to prevent the necessity of larger corrections by

means of the zero-point spiral-spring later on. It was then found that on an average

$$T = 12^s.54.$$

Thus for a difference of temperature of $6^{\circ}4C$ we would in fact have an alteration of the proper period amounting to about $0^s.90$, which makes $0^s.14$ for one degree.

This dependence of the proper period on the temperature is an inherent property of all spring-seismographs of similar construction and must be taken into consideration in every determination of constants in the station.

The influence shows itself in an alteration of the interval of time, t_0 , and of the constant of damping μ .¹⁾

At the normal basement temperature the divergence in the course of a year is not very perceptible.

Nevertheless it may sometimes happen that a control of the constants would be too often needed, which would unnecessarily interrupt the work of the station.

But this difficulty may be very well avoided by once for all ascertaining, for the seismograph in question, the dependence of the proper period on the temperature, and of the alteration of the damping constant μ on the proper period, and then from the basement temperature deducing the proper period and μ , choosing as a starting-point the 3 values of the last determination of constants.

An example of the dependence of the damping constant on the proper period may be given here.

For the required t_0 ($T_1 = 11^s.60$) the magnetic poles were so adjusted that μ was equal to zero. Hereafter the tensions of the spiral springs were altered and t_0 and μ determined each time. The values ascertained are listed in the following table, which was obtained from 5 series of determinations, namely for $T_1 = 9^s.64$, $10^s.98$, $11^s.60$, $11^s.87$ and $13^s.62$, each group containing more than 10 observations.

1) As proposed by O. Somville the symbol μ^2 , originally introduced by B. Galitzin for the damping constant, has here been replaced by the simpler μ .

Table V.

T	μ	T	μ
9 ^S .40	0.530	11 ^S .40	0.048
9.60	0.481	11.60	0.000
9.80	0.434	11.80	-0.047
10.00	0.385	12.00	-0.098
10.20	0.337	12.20	-0.144
10.40	0.288	12.40	-0.194
10.60	0.242	12.60	-0.240
10.80	0.193	12.80	-0.290
11.00	0.145	13.00	-0.339
11.20	0.096		

Thus we see that these fluctuations of the proper period under the influence of the changes of temperature may be taken into account without a frequent determination of the constants.

A test control undertaken from time to time will show in the beginning how far such a determination of the constants can be depended upon.

In addition to this the verification of the constants is to be recommended for the reason that changes of temperature alter the resistance of the circuit $R_a + r$, and that this influence upon the damping constant μ and the galvanometric transmission factor k must be taken into consideration. This influence, which is comparatively slight, may also be easily ascertained by special experiments.

Practically insignificant is the influence of the altered reduced pendulum-length caused by the fluctuations of temperature.

At two different temperatures l was determined and the following results obtained:

$$t = 6^{\circ}.90 \text{ C} \qquad l = 14.87 \text{ cm}$$

and

$$t = 13^{\circ}.10 \text{ C} \qquad l = 14.82 \text{ cm.}$$

Thus the alteration amounts only to 0.05 cm for a difference of temperature of 6^o.2 C, a value which involves no perceptible errors in the calculation of seismic dislocations.

As all the above-mentioned experiments did not show complete compensation, the two weights at division 5 were augmented by 5 g each.

With this small additional weight the apparatus proved to be already over-compensated, as the pendulum slowly sank with falling temperature and rose with rising temperature.

But at the same time it had become quite insensitive to any sudden changes of temperature.

Whereas before on opening the window a considerable deflection resulted, the zero-point now remained unaltered when 2 horizontal seismographs were taken out by a window in the neighbourhood of the apparatus.

The following table demonstrates how the apparatus reacted when a rise of temperature was artificially produced.

Table VI.

Date	Hour	Temperature	Zero-point
Jan. 11, 1930	18h	10 ^o .80 C	+ 5.1 mm
" 12, "	10	10.54	- 0.5
The stove was gently heated for half an hour.			
	12	10.88	+ 4.8
	18	11.30	+ 3.7
" 13, "	8 ¹ / ₂	11.08	- 5.7
Heated for half an hour.			
	12	11.75	+ 5.8
	19	12.02	+ 3.0
" 14, "	8 ¹ / ₂	11.60	- 6.3
Heated for half an hour.			
	12	12.30	+ 6.0
	18	12.52	+ 3.7
" 15, "	8 ¹ / ₂	12.05	- 9.0
Heated strongly for an hour.			
	12	13.43	+22.3
	18	14.00	+15.0
" 16, "	8 ¹ / ₂	13.30	- 1.5

The proper period finally proved to be on an average

$$T = 11^s.83.$$

The result of this table is really amazing and satisfactory at the same time. It is seen that by a slightly smaller weight one could effect a still more exact compensation. To reach the true limit the values in table IV would have to be augmented by about 3—4 g. Nevertheless no objection can be raised to

the latter compensation, as it will resist quite unusual fluctuations of temperature.

It is interesting to contrast the working of this method of construction with the former¹⁾, in which the spiral springs were on the outside and the temperature compensation in the middle. There the spiral springs are affected by the influence of heat before the compensation, while here the compensation, which is on the outside, is affected a very little earlier. The deviations from the true rest position are very small and are practically without significance.

All the experiments described above were undertaken with detached magnets, so that the apparatus possessed but a weak proper damping.

In all similar experiments the pendulum should, if possible, not be allowed to reach the extreme position where it strikes against the stop-screws, because time would thus be wasted, as the tendency to creep up will be stronger.

Later on, when the apparatus is already registering, the telescope with the scale may be omitted in the control of the zero-point, the wire-index alone being used and the position being examined by means of a magnifying glass. If the zero-point has travelled about the fourth part of a division, correction is effected by turning the key about 2 whole revolutions back. Then there is usually enough scope given for the creeping-up tendency.

The more precise adjustment of the period-symmetry is effected together with the determination of the galvanometric transmission factor and the other constants of the apparatus.

The conclusions which can be drawn from the observations given above are of far-reaching importance.

Formerly it was customary to select for a seismic station a basement with as small an annual amplitude of temperature as possible. This condition has now been rendered altogether superfluous. Any room that is protected from the concussions due to traffic can be used as a station for seismic observations.

As regards temperature, a gentle regular heating is just what is required in order that the fluctuations of temperature

1) J. Wilip. Ueber Temperaturkompensation bei Vertikalseismographen. Sitzungsberichte der Naturforschergesellschaft bei der Universität Tartu, XXXV (3, 4). p. 152. 1929.

may not perceptibly influence the proper period of the vertical seismograph.

Lately F. J. Scrase¹⁾ has investigated the thermic and elastic properties of spirals springs made of elinvar (chrome-nickel-steel) with regard to utilizing them for the suspension of the oscillating system. If this material through tempering could be made to acquire those remarkable properties which in the case here given the firm of H. Masing has produced in steel, the compensation weights on the flat spiral springs might be made considerably smaller.

Final Adjustment of the Apparatus and Determination of the Constants.

When the temperature compensation is at last working well the determination of the constants may be taken in hand.

In order to ascertain the reduced pendulum-length, the system has again to be removed from the pillar, the spirals being detached, the whole tilted through an angle of 90° and placed exactly in a perpendicular position, etc., as was done in the beginning.

Next the system is allowed to oscillate and 100 periods at a time are counted by means of a stop-watch, which marks tenths, or better still, hundredths of a second.

From the pendulum formula the reduced pendulum-length l is then calculated. This amounted to 14.00—15.00 cm with the latest models.

This length varies but little at the expense of the temperature compensation, as has been ascertained by an experiment, so that it involves no errors in the calculation of the registrations.

Hereupon the bed-plate is again mounted in its proper position. Exactly in the manner described above, the spiral springs are replaced, the radiation reflectors screwed on, the stop-screws and the scale together with the telescope properly placed in position, the system made to oscillate, and the period of the galvanometer belonging to the apparatus again brought to the proper value.

1) Journal of Scientific Instruments. Vol. VI. Nr. 12. p. 385. 1929.

The damping magnets are screwed on, the poles adjusted for ca 8—10 mm, and the poles of the induction magnets are approached so closely to the surface of the coils that a visiting card may pass through without much friction. Now the pendulum may be adjusted to zero by the aid of the telescope and the search for the proper limit of aperiodicity may be begun.

Using a triple lead, the wire-ends of which are differently marked, the 3 terminals are connected with the 3 corresponding screws on the contact-key belonging to the apparatus. To the two terminals which are left free, a battery of 4—6 Volts is connected, and then a beginning can be made with the deflection of the pendulum, the commutator being used as desired. When doing so, the outer limit of resistance must already have been properly supplemented. It is advisable to adjust the distances of the deflecting pins from the pendulum in such a manner, that in the galvanometer the first deflection should not be greater than 150—160 mm with the usual distance of 1 m of the scale from the mirror. The large deflections are not used at all with this method of registration.

If the proportion of the deflections of the galvanometer does not diverge too much from 2.294 with an upward or downward deflection of the pendulum, the pendulum is left at rest for some hours. Then a series of deflections downwards and another series upwards are carried out separately, all values being determined, *viz.* the two galvanometer deflections m_1 and m_2 , the deflection of the pendulum m , and the time interval t_0 from the beginning of the movement of the galvanometer coil to its passage through the zero-point. The expected t_0 is calculated in advance from the galvanometer period.

An example may be given here, where the determination was carried out with a vertical seismograph, the slide being at division 4.5 mm. In the present case the previously calculated t_0 amounted to 5^s.53.

I) The deflection being from below upwards :

$$a = 2.243 \quad m_1/m = 17.81 \quad m_2/m = 7.94 \quad t_0 = 5^s.44$$

II) The deflection being from above downwards :

$$a = 2.275 \quad m_1/m = 19.59 \quad m_2/m = 8.61 \quad t_0 = 5^s.45$$

The divergence of the two a , as well as that of m_1/m show at once that period-symmetry has not yet been attained. The value of t_0 varies less.

Therefore the slides had to be shifted further back, the division selected being 4.25 mm. In this position the magnets were left in their places and the proper period was regulated according to t_0 , which is quickly done, by selecting the proper tensions of the spiral springs and every time gradually determining t_0 .

After a few hours the determination was carried out. For I and II the results were respectively:

$$\text{I) } \alpha = 2.336 \pm 0.018; \quad m_1/m = 19.18 \pm 0.71;$$

$$m_2/m = 8.21 \pm 0.33; \quad t_0 = 5^s.57 \pm 0.06$$

$$\text{II) } \alpha = 2.356 \pm 0.024; \quad m_1/m = 19.41 \pm 0.55;$$

$$m_2/m = 8.24 \pm 0.14; \quad t_0 = 5^s.58 \pm 0.05$$

It is seen that the divergences are already quite insignificant.

In order to decide whether the asymmetry is greater above or below the zero-position, similar determinations were carried out in wrong rest positions, once at +50 mm deflection from the true rest position and again at -50 mm. For each position the observations were taken a considerable time after the adjustment to the division.

The deflections of 50 mm always refer to a distance of 5 m from the scale to the mirror.

The following results were obtained:

at +50 mm

$$\text{I) } \alpha = 2.389 \pm 0.020; \quad m_1/m = 19.35 \pm 0.31;$$

$$m_2/m = 8.10 \pm 0.17; \quad t_0 = 5^s.56 \pm 0.05$$

$$\text{II) } \alpha = 2.385 \pm 0.008; \quad m_1/m = 19.46 \pm 0.59;$$

$$m_2/m = 8.16 \pm 0.27; \quad t_0 = 5^s.61 \pm 0.07$$

at -50 mm

$$\text{I) } \alpha = 2.461 \pm 0.035; \quad m_1/m = 19.86 \pm 0.39;$$

$$m_2/m = 8.07 \pm 0.24; \quad t_0 = 5^s.66 \pm 0.05$$

$$\text{II) } \alpha = 2.556 \pm 0.014; \quad m_1/m = 18.76 \pm 0.22;$$

$$m_2/m = 7.34 \pm 0.13; \quad t_0 = 5^s.74 \pm 0.04$$

From these series of observations it is seen that even at slide-division 4.25 mm complete symmetry had apparently not been attained, as the period below the zero-point proved to be longer. Hence it may be expected that slide-division 4.1 mm would produce a still better agreement.

An arithmetic mean, however, for the true zero-position

would already be satisfactory, as attention must be paid in any case that the pendulum should always work close to the zero-position.

In summer, when the microseismic movements are very slight, the mean error in determinations of this kind is considerably smaller than in the examples given above.

Great caution must, however, be applied in the proper valuation of the above result.

The observations have yielded the curious result that the damping has increased not only below, but also above, though in a smaller degree. This fact might be thought to cast an unfavourable light on the exact working of these apparatus.

It is clear that the cause of this phenomenon must be sought partly in the thermic influence on the proper period.

We shall here give a few readings of thermometers, one of which, t_a , was outside the glass cover, and a second, t_i , inside the same, having its bulb in contact with the heat reflector, while the temperature in the room was being altered by heating and cooling.

The stove was heated when the thermometer outside showed $10^{\circ}.00$ C, and after closing it readings were taken for a certain length of time. In the following table these temperatures are given, together with their differences.

Table VII.

Time	t_a	t_i	$t_a - t_i$
Jan. 26, 1930 9 $\frac{1}{2}$ h	$10^{\circ}.00$ C	—	—
11	10.61	$10^{\circ}.15$ C	$0^{\circ}.46$ C
12	11.08	10.27	0.81
13	11.42	10.53	0.89
15	11.83	10.96	0.87
16	11.97	11.12	0.85
17	12.07	11.27	0.80
18	12.13	11.40	0.73
20	12.22	11.56	0.66
27, " 9	12.02	11.60	0.42
19	11.77	11.43	0.34
28, " 9	11.29	11.05	0.24
19	11.01	10.76	0.25
29, " 9	9.68	9.77	-0.09
20	9.53	9.56	-0.03
30, " 9	8.73	8.84	-0.11
18	8.48	8.60	-0.12
31, " 9	7.67	7.80	-0.13

From the temperatures observed on Jan. 26th, it is seen how slowly the temperature rises inside, compared with greater gradients outside. This shows that the glass cover alone forms a good protection against heat, whereby the influence of sudden changes of temperature with a good compensation is reduced to a minimum.

Somewhat surprising is the condition on Jan. 27th, at 19^h, when no fall of temperature would be expected inside, the thermometer, however, showing less than in the morning.

This may be explained by the great heat capacity of the bed-plate and the pillar beneath it, the temperature of which could rise only a little during the preceding warm period.

Hence a radiation of heat from the inside downwards has played a part.

The last observations record a difference in the opposite direction. Even with very slow cooling down, the thermometer inside showed a somewhat higher temperature.

The deflection experiments described above were first of all carried out for the middle division of the scale; then, after some hours, followed those for the division $+50$, and last of all, again after a considerable space of time, those for -50 .

After every series of observations the air temperature in the pendulum room rose temporarily $0^{\circ}.5-1^{\circ}.0$ C, decreasing again after the interruption of the observations. Such a heat-effect is, however, very slowly transmitted to all parts of the seismograph and causes a longer proper period, which again brings about a stronger damping.

For this reason one is justified in considering the adjustment for period-symmetry as much better than may be inferred directly from the figures.

It is true that a certain amount of asymmetry results from the values for a and m_1/m in the first series of observations, but in the last case this is made to appear excessively large by the influence of heat.

On Free Proper Vibrations of the Seismograph and Secondary Phenomena.

All registering apparatus in which elastic forces are utilized show an elastic after-effect which manifests itself with spe-

cial distinctness in sudden changes. With the present vertical seismographs it is chiefly the zero-correction in which a troublesome after-effect appears when the key is turned a great number of times in the same direction.

For this reason it is advisable never to adjust the pendulum directly to the zero-point, but to allow a number of divisions for the creeping-up effect.

For the same reason observations should only be taken some hours after an important correction, otherwise the results may easily prove deceptive, as the pendulum tends more to one side than to the other.

The alteration of the zero-point appearing after every use of the correcting key is of different magnitude with different models.

It seems that weaker springs produce a much smaller after-effect than stronger ones. In the present instance the horizontal spiral spring might be 3 times weaker. Then the only difference would be that in regulating the key would have to be given three times the number of revolutions.

However, this existence of an after-effect does not imply any considerable interference with the correct working of the apparatus, as may be ascertained without difficulty by unscrewing all the magnets and allowing the system to oscillate with its own damping.

At this point observations of oscillations may be given having the same period-symmetry, the slides being at division 4.25 mm, at which the determinations given above were carried out.

First of all the logarithmic decrement was ascertained by means of the telescope and scale, the distance from the mirror being again 5 m as in the former observations.

In the following table the results of the observations made for the calculation of the logarithmic decrement are listed, $m_s + m_{s+1}$ representing the sum of deflections to right and left.

Table VIII.

$m_s + m_{s+1}$	$m_s + m_{s+1}$	$m_s + m_{s+1}$	$m_s + m_{s+1}$
109.0 mm	36.7 mm	12.6 mm	4.5 mm
92.4	31.7	10.8	3.9
79.5	27.5	9.4	3.3
67.7	23.5	8.3	2.9
58.3	20.2	7.2	2.5
50.1	17.3	6.1	
42.7	14.7	5.2	

The observations may be divided into 2 groups, 1) the larger sums of amplitudes, which never occur in the definition of k , and 2) small sums of amplitudes from the range within which the deflections are selected for the determination of the constants.

The mean logarithmic decrements

$$A = \log(m_s + m_{s+1}) - \log(m_{s+1} + m_{s+2})$$

resulted for the interval 109.0—23.5 mm

$$A = 0.0666$$

and that of the small amplitudes between 20.2—2.5 mm

$$A = 0.0648.$$

Firstly, the proper damping is very small and amounts to very little more than in the turning-coil galvanometer employed with open outer circuit, where A amounted to 0.05. Secondly, this damping is remarkably regular, because the logarithmic decrement is very little smaller for small deflections than for large.

Besides, this slight alteration need not be real and may perhaps be explained by the fact that the traffic of the town causing small tremors becomes more evident in small amplitudes by reducing the friction.

This feature is a great advantage of these apparatus and shows that the proper damping, in spite of the 5 pairs of plate-spring joints, is in no way inferior, as regards regularity, to an electromagnetic damping.

This property suggests already that the dependence of the proper period on the amplitude will likewise not be of much significance.

From several series of observations the dependence of the proper period on the amplitude has been ascertained by graphical methods and the average result listed in the following table.

Table IX.

$m_s + m_{s+1}$	T	$m_s + m_{s+1}$	T
100.0 mm	12 ^s .18	30.0 mm	12 ^s .01
90.0	12.16	25.0	12.00
80.0	12.13	20.0	11.98
70.0	12.11	15.0	11.97
60.0	12.08	10.0	11.96
50.0	12.06	5.0	11.94
40.0	12.03		

As is seen from these values, the proper period does indeed diminish with the amplitude, but the divergences are very small in the range of practical application (5.0—10.0 mm), being practically without significance. Besides, in the case mentioned complete symmetry had not yet been attained. As some experiments have shown, the proper period in an unsymmetrical position depends to a considerable extent on the amplitude.

These considerations lead one to believe that a multiple-spring seismograph, in spite of its complicated nature, when properly treated will be in no way inferior to a precision instrument.

Here a phenomenon must not be left unmentioned which may sometimes arise at the expense of the compensating flat spiral springs, especially in cases of resonance.

The bi-metallic flat spiral springs represent elastic spiral objects carrying weights, and therefore they may execute vibrations of a very short proper period. In fact the traffic of the town in certain cases produces an alteration of the zero-point at the pendulum itself which is caused by these vibrations. These tremors of short period are strongest when the centre of gravity does not fall into the plane of the rest position and the period-symmetry is imperfect.

It is a striking fact that an upward deflection of the pendulum is produced, in such a manner as if by these tremors the flat spiral springs were curling up.

To find a direct explanation for this phenomenon is rendered more difficult by the fact that the oscillating motion is complicated. While the flat spiral springs are oscillating in their short proper period, the weight in vibrating is shifted to and fro along the tangent to the spiral. Thereby the distance of the weight from the centre is shortened during the curling up and lengthened during the uncurling.

In the first phase the centrifugal forces are smaller on account of the shorter distance from the centre, in the second they are greater. It is difficult to conceive that these variable centrifugal forces should produce resultants with the elastic forces in such a way that the moments of force are smaller in the more curled condition than in the less curled. The compensation-weights, however, are not fixed directly to the curved surfaces, but to a projecting piece. Therefore these weights, when set trembling, may bend the end of the flat spiral more

towards the centre than in the phase of curling towards the outside. The result is that the period of oscillation becomes asymmetric, whereby at every complete period the weight is shifted farther towards the axis of rotation than it is shifted back at the half-period in the opposite direction. The effect is the summation of a great number of half-periods and thus an upward deflection is produced.

This phenomenon might be more convincingly demonstrated by mathematical analysis, which, however, would lead too far.

In addition to this way of oscillating, the weights may also oscillate vertically to the plane of the flat spiral, and this is conceivable especially with vertical shocks, such as are caused by the vehicular traffic in the streets. In vibrating thus the weight will not describe a straight path, but every time when leaving the plane of the flat spiral it will curl up the spiral a little. Hence it follows that also in this case the impulses of short period give rise to an excess weight which must deflect the pendulum upwards.

There is still a third cause which has here to be taken into account, and which follows from the principle of energy.

Every time that the flat spiral springs begin to oscillate, the short periodical oscillations are very strongly damped. This fact causes the energy of oscillation to be consumed by internal mutual friction of the molecules. This energy must be transformed into heat and raise the temperature of the flat spiral springs. As a result this heat effect must cause a slight curling up of the flat spiral springs. How great this effect may be and whether it is at all ascertainable, can hardly be demonstrated by a calorimetric experiment.

Quite apart from these causes each of the above-named kinds of motion taken separately may, even on the assumption of symmetrical oscillations, at the same time produce a deviation due to the resistance of the air, as the flat compensation spirals with their weights may move like the wings of a bird. For the present it is difficult to make definite statements about this assumption.

When the compensating flat spiral springs begin to tremble, they suddenly produce an upward deflection of the pendulum, which is recorded by the very sensitive galvanometer.

For the determination of weak local earthquakes this circumstance would sometimes be very desirable, if the intention

is not to measure absolute values, but only to record the moments of occurrence. This would be equivalent to saying that galvanometric registration by means of such a vertical seismograph is much more sensitive than all others, and perfectly registers violent shocks.

It may also be mentioned here that by some critics the galvanometric method is stated to fail in cases of sudden shocks, as is indeed shown by the theory.

According to my experience this reproach is generally not justified in practice. Violent shocks that strike the earth's crust from below every time produce a vibration with a period of about 1^s.4, and for this the sensitiveness is still quite sufficient. This I have found to be true especially in the earthquakes from the direction of Bokhara.¹⁾ I believe that this is not only true for Pulkovo, but may be regarded as a general rule.

But here the trembling of the flat spiral springs with violent shocks would add a disturbing element for distant earthquakes, which though helpful in registering very precisely the moments of arrival, would injuriously influence the amplitudes.

As my experiments have shown, these secondary movements can be made to disappear by placing a layer of cotton or cloth between the windings of the flat spiral springs at their ends. This prevents the appearance of oscillation and the compensation of temperature does not suffer in the least thereby.

This influence may be also very easily suppressed by constructional devices. All that is needful is to construct one of the flat spiral springs in such a manner that in the bi-metallic band the invar metal is placed towards the outside. Then the spring has only to be fastened at the opposite side and it will regulate the temperature compensation as well as the other. Then during the oscillations there will be an equally great excess-weight working in the opposite direction as in the other flat spiral spring, whereby every disturbance of the zero-point will be prevented. If any deviation should still remain, this may be accounted for by the conversion of vibratory energy into heat.

After this it may well be affirmed that these last secondary effects can be eliminated in a very simple manner, should this be desired.

1) J. Wilip, Ueber ein in Pulkovo registriertes künstliches Erdbeben. C. R. de l'Ac. Imp. des Sc. de St.-Petersb. T. VI. 2. p. 173—184. 1914.

On the Sensitiveness of the Seismograph.

In all seismic registrations it is desirable to have a great efficiency especially for the vertical component. If the sensitiveness of a vertical seismograph is very great, this apparatus will still register sharply the preliminary phase of the most distant earthquakes, while at the same time the horizontal components [do not show any trace of a movement, and one would believe to be in the region of a seismic shadow. But for a sensitive vertical seismograph no seismic shadows exist.

If the station is situated near the sea, on which in certain seasons violent cyclones occur, little advantage is derived from an exaggerated sensitiveness of the apparatus in the period of cyclones, as the microseismic pulsations blur the registrations. Nevertheless a high sensitiveness is very useful in the epoch when cyclones are absent. With the galvanometric registration method the sensitiveness may be easily reduced by removing the poles of the induction magnets farther from each other. It is always advantageous on every seismic station to make arrangements for using at least 2 degrees of sensitiveness, one of which has to be taken as high as possible for the calm period. In this way one is enabled to collect a very rich body of observations in the period of calm.

For this reason care must be taken that a vertical seismograph should allow a very high sensitiveness to be produced.

Let us first of all consider what sensitiveness may be attained in the present case without having recourse to long optical levers in connection with the galvanometer mirror.

For the galvanometric registration method the magnification i. e. the relation of the maximum excursion of the point of light on the drum y_m to the maximum ground displacement x_m , is expressed by the following equation :

$$(20) \quad \mathfrak{B} = \frac{y_m}{x_m} = \frac{k \cdot A \cdot T \cdot u}{\pi l (1 + u^2)}$$

for the case where the periods of the pendulum and of the galvanometer are equal and the limit of aperiodicity is exactly adjusted in the pendulum. Here $u = \frac{T_p}{T}$ indicates the relation of the period of the earth-wave to that of the apparatus.

With the vertical seismograph in question, k , T and l have been ascertained, while for the distance of the galvanometer mirror from the registration drum $A = 125$ cm may be taken. For the remaining values the following quantities were found: the galvanometric transmission factor $k = 155$, the proper period of the galvanometer $T_1 = T = 11^s.57$ and the reduced pendulum length $l = 14.82$ cm.

On the basis of these values the following table has been compiled:

Table X.

T_p	\mathfrak{B}	T_p	\mathfrak{B}
0 ^s .1	43	6 ^s .0	1551
0.5	206	7.0	1561
1.0	408	8.0	1524
1.5	601	9.0	1454
2.0	785	10.0	1364
3.0	1099	15.0	869
4.0	1329	20.0	524
5.0	1477	30.0	209

This table shows that the present vertical seismograph for a vibration period of only 0^s.5 equals in efficiency all the most commonly used seismographs with mechanical and purely optical registration of 200 fold magnification in regard to the indication of near earthquakes. With distant earthquakes, however, the secondary waves of the first preliminary phase possess a period of 1^s.0—2^s.0, for which reason the sensitiveness here is about 2—4 times as great.

Here it may be pointed out that owing to the nature of the case these motions of short period representing superficial waves of distortion at the point of registration come out very strongly in the horizontal components, where they regularly indicate the arrival of the longitudinal waves at a sufficiently early moment. They yield an angle of emergence which differs totally from that of the longitudinal waves, about 15°—20°, as I have often noticed in my seismographic practice at Pulkovo.

The criticism of a delayed emergence of the longitudinal waves in the galvanometric method applies only to the antiquated Galitzin pendulum with a proper period of ab. 25^s, as

has recently been shown by B. Gutenberg¹⁾ with sufficient clearness by means of registration experiments.

From this table it may be seen that the magnification amounts to considerably over 1000 for a wide range of periods, just for those wave-periods which so often appear in the first preliminary phase. On the other hand, these periods characterise also the strongest microseismic movements, which take their origin from the waves of the sea.

At the time of strong microseismic movements, the above-mentioned sensitiveness would be of little advantage, as from the tangle of lines it is scarcely possible to ascertain any definite values.

In the absence of stronger microseismic movements, however, a much higher sensitiveness would be very desirable.

By selecting a slightly thicker wire and by augmenting the number of windings in the coils, the galvanometric transmission factor may easily be still further increased, without any great effect on the regular form of the coils. Thus with a new instrument k was made considerably larger, being equal to 190.

In order to increase this magnification still further, the positions of the damping plate and the coils would simply have to be exchanged. To obtain a damping which is required for reading the limit of aperiodicity, a further approaching of the magnetic poles to the plate would be sufficient, as the four induction-coils are filled with a damping metal and exercise a considerable damping-effect at the longer lever arm. By such an arrangement the magnification in the above table would be augmented 1.425 times, so that the maximum augmentation would amount to considerably over 2000.

In the calm season registration would be effected with the greatest possible sensitiveness, while for the period of strong microseismic movements the magnetic poles of the induction coils would be screwed further apart, the damping magnets being also approached in the same proportion to the damping-plate.

In addition to this possibility there are some others, which however are a little more complicated.

The seismic station of the observatory at Irkutsk would

1) B. Gutenberg: Gerlands Beiträge zur Geophysik. Bd. 25. H. 1. p. 74--80. 1930.

have to use a galvanometric transmission factor of about 300 for all the three components all the year round.

It is to be expected that this station under the direction of such an experienced scientist as the director of the observatory of Irkutsk, W. B. Shostakovich, is becoming the central seismic station for the whole of Russia, because no other station in the Soviet-Union, and perhaps in the whole world, is placed under such favourable conditions with regard to microseismic movements as that of Irkutsk.

The vertical seismograph with vertical temperature compensation springs has been sent to Copenhagen, Scoresby-Sund, Saint Louis, New York, Cincinnati, Santa Clara and Berkeley.

This new pendulum type with horizontally arranged flat spiral springs has already been furnished to the seismic stations of La Paz, Manila, Potsdam, Stuttgart, Uccle, Buffalo, New-Zealand, Ksara and Estonia, where recently a first-class station has been established.

Summary.

A description is given here of a vertical seismograph with temperature compensation, which until now has only been constructed in Estonia.

The theory of this apparatus is deduced and proved by means of measurements, the conformity being found to be sufficiently great.

Directions are given for the adjustment of the apparatus and especially of the temperature compensation.

The temperature compensation proves to be very correct with proper treatment, and the vertical seismograph will stand prolonged working in the pendulum room without any protection against heat.

Methods are discussed for a more precise adjustment of the period symmetry.

The pendulum shows a very regular oscillation with a weak proper damping, the period depending only very little on the amplitude.

The principles of construction advocated by the author have proved very successful and allow a general application of

them in the construction of vertical seismographs of different sensitiveness and methods of registration to be expected.

With a loosely fitting cover the influence of variable atmospheric pressure is observed. The seismograph acts like a baroscope.

The dependence of the proper period on the temperature is ascertained and a method is recommended for easily avoiding possible errors.

The constants are determined and the sensitiveness is examined, which gives a maximum magnification of about 1500 times and may be increased at wish.

A secondary phenomenon is observed in the apparatus and precautionary measures are indicated for removing the same.

The difference of temperature outside and inside the glass cover is examined.

Henceforth cellar rooms with small annual amplitude of temperature are found to be no longer necessary for the erection of seismographs.

Any quiet room with provision for heating can be used as a room for a seismic station.

Appendix.

In conclusion the principal formulæ shall be given which may be conveniently applied in the galvanometric registration method. They have been computed chiefly after the elaborations of B. Galitzin¹⁾ and O. Somville²⁾.

In the determination of the constants of the galvanometer and the limit of resistance of the outer circuit for complete aperiodicity, a series of deflections to the left and right is observed, which are corrected on the sheet, and values are formed for the logarithmic decrement according to

$$(1) \quad \Delta = \log(m_s + m_{s+1}) - \log(m_{s+1} + m_{s+2})$$

wherein m denotes deflections which have already been corrected.

The proper period of the galvanometer without damping, when T'_1 is measured, is as follows:

$$(2) \quad T_1 = \frac{T'_1}{\sqrt{1 + 0.5372 \Delta_0^2}}$$

and the galvanometer constant

$$(3) \quad c_0 = \varepsilon_0 = 4.6052 \frac{\Delta_0}{T'_1}.$$

The logarithmic decrement is ascertained with different outer resistances (300, 250, 200, 150, 100 Ω) and ε_s is calculated every time according to

$$(4) \quad \varepsilon_s = \frac{4.6052}{T_1} \cdot \frac{\Delta_s}{\sqrt{1 + 0.5372 \Delta_s^2}}.$$

1) Fürst B. Galitzin, Vorlesungen über Seismometrie, deutsch bearbeitet von O. Hecker. Leipzig u. Berlin. B. G. Teubner. 1914.

2) O. Somville, Constantes des sismographes Galitzin. Annales de l'Observatoire Royal de Belgique. 3^e série, t. I. 1922.

From a series of R_s and ε_s the values for the second galvanometric constant c are obtained according to

$$(5) \quad c = (\varepsilon_s - c_0)(R_s + r)$$

where r denotes the inner resistance of the galvanometer itself. For the limit of aperiodicity we get

$$(6) \quad \varepsilon_s = n_1 = \frac{2\pi}{T_1}.$$

Therefore the limit of resistance follows from

$$(7) \quad R_a = \frac{c}{n_1 - c_0} - r.$$

In the station $R_a + r$ must be constant at any temperature, therefore the magnitude of the supplementary resistance, which is added to the resistance of the coils through the connections, etc., is so chosen that it would correspond to the average of the annual temperature. In the calculation we apply the equation

$$(8) \quad R_t = R_0(1 + 0.004 t),$$

where 0.004 denotes the coefficient of temperature of copper wire.

If the reduced pendulum length l is determined directly from the period of oscillation of the pendulum tilted through an angle of 90° , then

$$(9) \quad l = \frac{T^2 \cdot g}{4\pi^2}.$$

For all horizontal pendulums it is more convenient to use the method of varying the inclination of the axis of rotation, by allowing the pendulum to oscillate, for the periods T_0 and T , at two different inclinations of the bed-plate. This inclination Δi is measured by means of a mirror affixed to the bed-plate. Then

$$(10) \quad l = \frac{\Delta i}{n^2 - n_0^2} \cdot g.$$

where $\Delta i = \frac{m}{2D}$ is the angle of inclination measured by the mirror method, $n_0 = \frac{2\pi}{T_0}$ and $n = \frac{2\pi}{T}$. g is the acceleration of gravity at the place of observation.

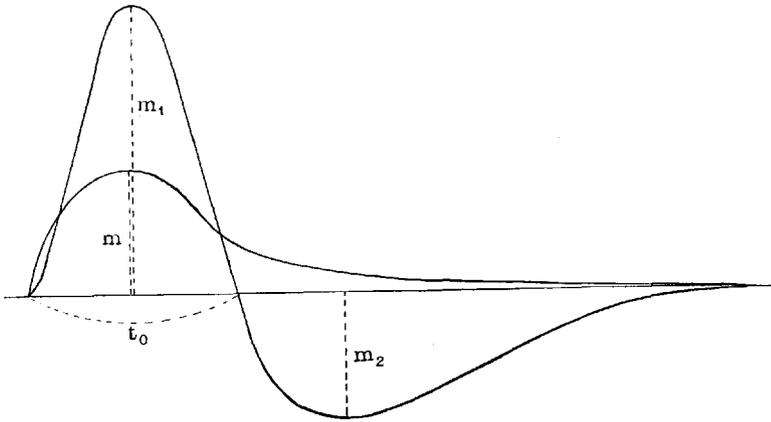


Fig. 7.

In Fig. 7, m denotes the deflections of the pendulum at the limit of aperiodicity, m_1 and m_2 the corresponding deflections of the galvanometer, and t_0 the time from the beginning of the galvanometer movement till the passage through the rest position.

For the galvanometric registration method the following formulæ apply:

$$\begin{aligned}
 & 1) \quad t_0 = \frac{3 T_1}{2\pi} \\
 & 2) \quad a = \frac{m_1 - \Delta m_1}{m_2 - \Delta m_2} \\
 & 3) \quad \mu = \frac{2,294 - a}{0,795} \\
 (11) \quad & 4) \quad \xi = \frac{2}{3} n_1 t_0 - 2 + \frac{1}{10} \mu \\
 & 5) \quad \xi = \frac{T - T_1}{T_1} = \frac{n_1 - n}{n} \\
 & 6) \quad T = T_1 (1 + \xi) \\
 & 7) \quad k = n_1 \cdot \frac{D}{D_1} \cdot \frac{m_1 - \Delta m_1}{m} (2.817 + 0.018\mu) \\
 & \quad = n_1 \cdot \frac{D}{D_1} \cdot \frac{m_2 - \Delta m_2}{m} (6.461 - 2.196\mu)
 \end{aligned}$$

where D and D_1 denote the distances of the scales from the mirror of the pendulum and the galvanometer, and $n = \frac{2\pi}{T_1}$. Of the formulæ just given, 3), 4) and 7) are approximation formulæ.

For the sinusoidal displacements of the ground we get

$$(12) \quad x_m = C_1(1 + u_1^2)(1 + u^2) \sqrt{1 - \mu f(u)} \cdot \frac{y_m}{T_p},$$

where $C_1 = \frac{\pi \cdot l}{k \cdot A}$, A representing the distance of the galvanometer mirror from the registration paper, $u = \frac{T_p}{T}$, $u_1 = \frac{T_p}{T_1}$, $f(u) = \left(\frac{2u}{1 + u^2} \right)^2$ and y_m half the amplitude measured on the seismogram.

Tables are compiled for the expression

$$\frac{C_1(1 + u_1^2)(1 + u^2) \sqrt{1 - \mu f(u)}}{T_p},$$

which are corrected after every determination of the constants, should this prove to be necessary.

The moments of maxima require a correction for delay by the pendulum τ and the galvanometer τ_1 .

Thus we get

$$(13) \quad \tau = T_p \left[\frac{1}{2\pi} \operatorname{arctg} \left\{ \frac{2u \sqrt{1 - \mu}}{u^2 - 1} \right\} \right]$$

and

$$(14) \quad \tau_1 = T_p \left[\frac{1}{2\pi} \operatorname{arctg} \left\{ \frac{2u_1}{u_1^2 - 1} \right\} - \frac{1}{4} \right].$$

For these equations tables are constructed.

The azimuth is obtained from

$$(15) \quad \operatorname{tg} a = \frac{x_e}{x_n} = \frac{C_e(1 + u_{1e}^2)(1 + u_e^2) \sqrt{1 - \mu_e f(u_e)}}{C_n(1 + u_{1n}^2)(1 + u_n^2) \sqrt{1 - \mu_n f(u_n)}}.$$

If no considerable deviations occur in the periods we may put

$$(16) \quad \operatorname{tg} a = \frac{C_e y_e}{C_n y_n}.$$

But if the galvanometer periods differ from one another, the equation to be applied approximately is

$$(17) \quad \text{tg } \alpha = \frac{C_e y_e}{C_n y_n} \cdot \left(\frac{1 + u_e^2}{1 + u_n^2} \right)^2,$$

tables being computed for the expression in brackets.

For the apparent angle of emergence \bar{e} we get

$$(18) \quad \text{tg } \bar{e} = \frac{x_z}{\sqrt{x_n^2 + x_e^2}}.$$

If all the three galvanometer periods are equal, one may put

$$(19) \quad \text{tg } \bar{e} = \frac{C_z y_z}{C_n y_n \sqrt{1 + \left(\frac{C_e y_e}{C_n y_n} \right)^2}}.$$

If this is not the case, the following approximation will suffice:

$$(20) \quad \text{tg } \bar{e} = \frac{C_z y_z \left(\frac{1 + u_z^2}{1 + u_n^2} \right)^2}{\sqrt{1 + \left[\frac{C_e y_e \left(\frac{1 + u_e^2}{1 + u_n^2} \right)^2}{C_n y_n} \right]^2}}.$$

For the squares in brackets containing u , tables are computed.

In all these formulæ the indices n , e and z denote the N - S -, E - W - and vertical components.

For the determination of the geographical co-ordinates of the epicentre a spherical triangle has to be solved.

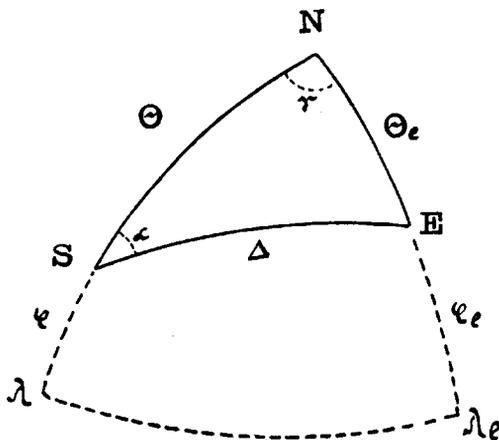


Fig. 8.

In Fig. 8, let S be the station with the geographical co-ordinates φ and λ for the northern hemisphere, E the epicentre with the co-ordinates φ_e and λ_e , which are to be ascertained, and N the north-pole. Thus as known values we have the co-ordinates of the station, the azimuth a and the distance of the epicentre Δ expressed in degrees.

We determine Θ_e and γ .

Then

$$\cos \Theta_e = \cos \Theta \cdot \cos \Delta + \sin \Theta \cdot \sin \Delta \cdot \cos a,$$

$$\sin \gamma = \sin a \cdot \frac{\sin \Delta}{\sin \Theta_e}$$

(21) and

$$\cos \gamma = \frac{\cos \Delta - \cos \Theta \cdot \cos \Theta_e}{\sin \Theta \cdot \sin \Theta_e}$$

or

$$tg \gamma = \frac{\sin a \cdot \sin \Theta \cdot \sin \Delta}{\cos \Delta - \cos \Theta \cdot \cos \Theta_e}.$$

If in order to simplify the calculation we put

$$(22) \quad tg \chi = \cos a \cdot tg \Delta$$

we may write

$$(23) \quad \cos \Theta_e = \frac{\cos \Delta \cdot \cos (\Theta - \chi)}{\cos \chi}$$

and

$$(24) \quad tg \gamma = \frac{tg a \cdot \sin \chi}{\sin (\Theta - \chi)}.$$

Then the co-ordinates of the epicentre are

$$(25) \quad \begin{aligned} \varphi_e &= 90 - \Theta_e \\ \lambda_e &= \lambda \pm \gamma. \end{aligned}$$

EINE ARITHMETISCHE ANALYSE DES VIERFARBENPROBLEMS

VON

J. NUUT

TARTU 1930

K. Mattiesens Buchdruckerei Ant.-Ges., Tartu, 1930.

1. Formale Multiplikation der Farbeninvarianten.

In zwei vorhergehenden Abhandlungen¹⁾ habe ich Ansätze entwickelt, welche es gestatten das Vierfarbenproblem oder Kartenfarbenproblem²⁾ in arithmetischer Fassung zu analysieren. Eine von mir als „Vierfarbenformel“³⁾ bezeichnete Relation ermöglicht es sämtliche „Farbeninvarianten“⁴⁾ eines irreduziblen Normalnetzes⁵⁾ beliebig hoher Ordnung⁶⁾ zu berechnen, sobald die Zahlenwerte der Farbeninvarianten für Netze nächst-niedrigerer Ordnung bekannt sind; dabei sind die Farbeninvarianten der Netze erster Ordnung durch dieselbe Formel implicite mitbestimmt. Sämtliche Farbeninvarianten sind ihrem Wesen nach nichtnegative ganze Zahlen. Der Vierfarbensatz ist bewiesen, sobald es auf Grund der Vierfarbenformel durch vollständige Induktion nachzuweisen gelingt, dass eine Farbeninvariante eines irreduziblen Normalnetzes nur dann verschwindet, wenn die Nebenbedingungen, welchen diese Farbeninvariante unterworfen ist, einen Widerspruch⁷⁾ enthalten. Die letztgenannte Vermutung habe ich als den „allgemeinen Vierfarbensatz“ bezeichnet⁸⁾.

Die zweite der erwähnten Abhandlungen enthält ausführlich entwickelte Richtlinien zum Beweis dieser Vermutung. Werden diese Richtlinien konsequent eingehalten, so gelangt

1) „Über die Anzahl der Lösungen der Vierfarbenaufgabe“, Acta et Comm. Univ. Tartuensis A XV.3 (fernerhin abgekürzt „ALV“); „Über die Vierfarbenformel“, Acta et Comm. Univ. Tartuensis A XV.4 (abgekürzt zitiert „VF“).

2) Vgl. ALV § 1.

3) ALV § 17, Formel (89); VF § 4, Formel (27).

4) ALV § 2.

5) ALV §§ 1, 3.

6) ALV § 3.

7) Über den Begriff des Widerspruchs in den Bedingungen vgl. ALV § 12.

8) ALV § 19.

Zwangs läufig zu einer wesentlichen Vertiefung der hypothetischen Behauptung⁹⁾. In der vorliegenden Arbeit will ich zeigen, auf welches Problem man hierbei notwendigerweise geführt wird, und welche merkwürdige Relationen zwischen den Farbeninvarianten ein und desselben Netzes sicher bestehen. Zur Bewältigung rein technischer Schwierigkeiten soll zunächst die Symbolik durch Verwendung einer formalen Multiplikation übersichtlicher gestaltet werden.

Die Vierfarbenformel lässt sich für eine Auslese¹⁰⁾ vom Typus $(+FR)(+FF)(-F'F')(+RR)(-R'R')$ folgendermassen schreiben¹¹⁾:

$$\begin{aligned} \overset{i}{N}_{(+FR)(+FF)(-F'F')(+RR)(-R'R')} = & \\ = 2^i \cdot \prod_{u=1}^n \alpha_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod_{v=1}^f \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot & \\ \cdot \left\{ 2^{i-1} \overset{i-1}{N}_{(+RR)(-R'R')(-PR)(+R_0R_1) \dots (+R_t R_{t+1})} \prod_{w=1}^{t+1} \alpha_{\varrho_w + \mu_w - 1} + \right. & \\ + 2^t \sum_{j=1}^{t+1} \alpha_{\varrho_j + \mu_j} \overset{i-1}{N}_{(+RR)(-R'R')(-PR) \dots (-R_{j-1} R_j) \dots} \prod_{\substack{w=1 \\ w \neq j}}^{t+1} \alpha_{\varrho_w + \mu_w - 1} + & \\ + \dots \dots \dots + & \\ \left. + \overset{i-1}{N}_{(+RR)(-R'R')(-PR)(-R_0R_1) \dots (-R_t R_{t+1})} \prod_{w=1}^{t+1} \alpha_{\varrho_w + \mu_w} \right\} \cdot (1) & \end{aligned}$$

Hier bedeuten α_x die Vierfarbenkoeffizienten¹²⁾, die mittels

$$\alpha_x = \frac{1}{2} (2^x + \varepsilon^{x-1}), \quad \varepsilon = -1, \quad (2)$$

für jedes ganzzahlige x definiert sind; speziell ist also

$$\alpha_{-1} = \frac{1}{2}, \quad \alpha_0 = 0, \quad \alpha_1 = 1, \quad \alpha_2 = 1, \quad \alpha_3 = 3, \quad \alpha_4 = 5, \quad \alpha_5 = 11, \dots$$

F, F' resp. R, R' sind Knoten auf dem Fächerrand resp. Residuumrand, P ist das Zentrum der Zerlegung des Netzes i -ter Ordnung in einen Fächer und ein Residuum¹³⁾ von der Ordnung $i-1$, und $(-PR)$ bedeutet den Bedingungskomplex

9) Vgl. hierüber VF § 11.

10) ALV § 12.

11) Vgl. VF § 6, Formel (58).

12) ALV § 6.

13) ALV § 8.

$(-PR_1)(-PR_2)(-PR_3) \dots (-PR_i)$. Die ganzzahligen Argumente ψ, φ, ρ sind zu den Paaren $(F'F')$, (FF) (FR) gehörige entsprechende reduzierte Maschenzahlen¹⁴⁾ im Fächer; τ, λ, μ bedeuten die zugehörigen Charakteristiken¹⁵⁾ der ψ, φ, ρ bezüglich der „negativen“ Paare $(-F'F')$; f ist die Anzahl der Paare $(+FF)$, n die Anzahl der Paare $(-F'F')$.

Die bisherige Schreibweise soll nun vereinfacht werden, indem

1) für die Farbeninvarianten des Residuums einfach $(A)(B) \dots$ statt $\overset{i-1}{N}_{(A)(B)} \dots$ geschrieben wird;

2) die nebeneinandergesetzten Bedingungen $(A)(B) \dots$ hierbei formal wie Faktoren eines Produktes behandelt werden, in welchem das assoziative, kommutative und distributive Gesetz gültig sind.

Bedeutet also p, q Zahlenkoeffizienten, $(A), (B), (C)$ Bedingungen auf dem Residuumrand, so soll

$$p(A)(B) \pm q(A)(C) = (A)[p(B) \pm q(C)] = [p(B) \pm q(C)](A) \quad (3)$$

gelten. Nach solcher Übereinkunft darf (1) folgendermassen vereinfacht geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \overset{i}{N}_{(+FR)(+FF)(+F'F')(+RR)(-R'R')} &= \\ &= 2^f (+RR)(-R'R')(-PR) \prod_{u=1}^n \alpha_{\psi_u + \tau_u} \prod_{v=1}^f \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \\ &\prod_{w=1}^{t+1} \left\{ 2 \alpha_{\rho_w + \mu_w - 1} (+R_{w-1} R_w) + \alpha_{\rho_w + \mu_w} (-R_{w-1} R_w) \right\}. \quad (4) \end{aligned}$$

Die Schleifenklammer in (1) zerfällt dann nämlich formal in ein Produkt aus $t+1$ „Binomen“.

Im einfachsten Falle $i=1$, wo das Residuum auf ein Dreieck zusammenschrumpft, resultiert aus (4):

$$\overset{1}{N}_{(+FF)(-F'F')} = 2^f \cdot \prod_{u=1}^n \alpha_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod_{v=0}^f \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1}, \quad (5)$$

wobei φ_0 und λ_0 die reduzierte Maschenzahl und Charakteristik des Gesamtnetzes bedeuten¹⁶⁾.

14) ALV § 13, VF § 6.

15) VF § 6.

16) Vgl. VF § 7, Formel (59).

rakters. Gerade die Reduktion bei Bedingungen $(-FR)$ führt zur tieferen Einsicht in das ganze Problem. Es genügt hierbei ausreichend hohe untere Schranken für den Wert von $N_{(L)(-FR)}$ aufzustellen. Die Berechnung solcher Schranken bildet den wesentlichen Inhalt der vorliegenden Abhandlung.

Ich beginne mit dem Spezialfall, wo (L) keine Bedingungen vom Typus $(+FR)$ enthält. Es sei dann $(-FR) = (-F_1R_1)(-F_2R_2) \dots (-F_sR_s)$, wobei die Numeration der Paare einer natürlichen Reihenfolge auf dem Fächerrand resp. Residuumrand entsprechen mag¹⁸⁾. Da der Komplex $(L)(-FR)$ jedenfalls einer Auslese¹⁹⁾ entspricht, so werden die Knoten $R_0, R_1, \dots, R_s, R_{s+1}$ durch die Paare aus (L) untereinander jedenfalls nicht getrennt; dasselbe gilt für die Knoten $F_0, F_1, \dots, F_s, F_{s+1}$. Hierbei bedeuten $F_0 = R_0$ und $F_{s+1} = R_{s+1}$ die beiden Knoten, wo Fächerrand und Residuumrand aneinanderstossen. Werden die $(+FF)$ und $(-F'F')$ in Betracht gezogen, so erscheint jedem Fächerbogen $F_{j-1}F_j$ eindeutig eine reduzierte Maschenzahl σ_j zugeordnet; zugleich entspricht demselben Fächerbogen eine eindeutig definierte Charakteristik ν_j in Bezug auf die negativen Paare $(-F'F')$. Es sind σ_j und ν_j nichtnegative ganze Zahlen. Die reduzierten Maschenzahlen resp. Charakteristiken der Paare $(+FF)$, $(-F'F')$ selber seien wie in (4) mittels φ, ψ , resp. λ, τ bezeichnet; f sei, wie früher, die Anzahl der Paare $(+FF)$, n die Anzahl der Paare $(-F'F')$. Der Bedingungskomplex $(+RR)(-R'R')$ werde abgekürzt mittels (H) symbolisiert.

Berechnet man nun $\overset{i}{N}_{(L)(-FR)}$ auf Grund von (8) und (4), so ergibt sich zunächst:

$$\begin{aligned} & \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(+RR)(-R'R')(-FR)} = \\ & = 2^f (H) \left[2\alpha_{\sigma_1} + \dots + \sigma_{s+1} + \nu_1 + \dots + \nu_{s+1} - 1 (+R_0R_{s+1}) + \right. \\ & \quad \left. + \alpha_{\sigma_1} + \dots + \sigma_{s+1} + \nu_1 + \dots + \nu_{s+1} (-R_0R_{s+1}) + \right. \\ & - \sum_{j=1}^s (-PR_j) \left\{ 2\alpha_{\sigma_1} + \dots + \sigma_j + \nu_1 + \dots + \nu_j - 1 (+R_0R_j) + \right. \\ & \quad \left. + \alpha_{\sigma_1} + \dots + \sigma_j + \nu_1 + \dots + \nu_j (-R_0R_j) \right\} \\ & \quad \left. \left\{ 2\alpha_{\sigma_{j+1}} + \dots + \sigma_{s+1} + \nu_{j+1} + \dots + \nu_{s+1} - 1 (+R_jR_{s+1}) + \right. \right. \end{aligned}$$

18) Vgl. ALV § 13.

19) ALV §§ 12, 13.

$$\begin{aligned}
 & + \alpha_{\sigma_{j+1} + \dots + \sigma_{s+1} + \nu_{j+1} + \dots + \nu_{s+1}} (-R_j R_{s+1}) \} + \\
 + & \sum_{\substack{j=1 \\ k=2 \\ i < k}}^s (-PR_j) (-PR_k) \{ 2 \alpha_{\sigma_1 + \dots + \sigma_j + \nu_1 + \dots + \nu_j - 1} (+R_0 R_j) + \\
 & + \alpha_{\sigma_1 + \dots + \sigma_j + \nu_1 + \dots + \nu_j} (-R_0 R_j) \} \\
 & \{ 2 \alpha_{\sigma_{j+1} + \dots + \sigma_k + \nu_{j+1} + \dots + \nu_k - 1} (+R_j R_k) + \\
 & + \alpha_{\sigma_{j+1} + \dots + \sigma_k + \nu_{j+1} + \dots + \nu_k} (-R_j R_k) \} \\
 & \{ 2 \alpha_{\sigma_{k+1} + \dots + \sigma_{s+1} + \nu_{k+1} + \dots + \nu_{s+1} - 1} (+R_k R_{s+1}) + \\
 & + \alpha_{\sigma_{k+1} + \dots + \sigma_{s+1} + \nu_{k+1} + \dots + \nu_{s+1}} (-R_k R_{s+1}) \} + \\
 & - \dots \dots \dots + \\
 & + (-1)^s \prod_{w=1}^{s+1} (-PR_w) \{ 2 \alpha_{\sigma_w + \nu_w - 1} (+R_{w-1} R_w) + \\
 & + \alpha_{\sigma_w + \nu_w} (-R_{w-1} R_w) \} \prod_{u=1}^n \alpha_{\psi_u + \tau_u} \prod_{v=1}^f \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1} . \quad (10)
 \end{aligned}$$

Hierbei ist in Betracht gezogen, dass $(-PR_{s+1})$ immer identisch erfüllt ist, da P und R_{s+1} benachbarte Knoten bedeuten.

Der Ausdruck in der eckigen Klammer auf der rechten Seite von (10) ist offenbar eine Vierfarbenfunktion²⁰⁾ der ganzzahligen Argumente

$$\sigma_1 = \sigma_1 + \nu_1, \sigma_2 = \sigma_2 + \nu_2, \dots, \sigma_{s+1} = \sigma_{s+1} + \nu_{s+1} . \quad (11)$$

Um dies anzudeuten, schreibe ich $\overset{i}{N}_{\sigma_1}, \sigma_2, \dots, \sigma_{s+1}$ oder noch kürzer $\overset{i}{N}_{\sigma}$ statt $\overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(+RR)(+R'R')(-F'R')}$. Sämtliche Werte von $\overset{i}{N}_{\sigma}$ sind bekannt, sobald man ein System von Fundamentalwerten²¹⁾ kennt.

20) Über den Begriff der Vierfarbenfunktion s. VF § 3.
 21) VF § 4.

Für $\sigma'_j \geq 0$ ist $N_{\sigma'}$ notwendigerweise eine nichtnegative ganze Zahl. Ein System nichtnegativer unterer Schranken für die Fundamentalwerte liefert sofort auch eine nichtnegative untere Schranke für $\overset{j}{N}_{\sigma'}$ in jedem Gitterpunkt (σ') bei $\sigma'_j \geq 0$ ²²⁾.

3. Diagonalspolynome.

Ist der Wert einer Koordinate σ'_j im Gitterpunkt (σ') gleich 0, so bedeutet dies $\sigma_j = 0, v_j = 0$. Es ist also dann auf dem Fächerbogen $F_{j-1} F_j$ überhaupt kein negatives Paar ($-F' F''$) gelegen, zugleich ist wegen $(+FF)$ die Forderung $F_{j-1} \equiv F_j$ gestellt. Die Bedingung $(-F'_j R_j)$ darf daher in diesem Falle auch durch $(-F_{j-1} R_j)$ ersetzt werden. Ist zugleich noch $j=1$, so reduziert sich $(-F'_j R_j)$ auf $(-R_0 R_1)$, was schon unter (H) Aufnahme finden dürfte und daher hier kein Interesse bietet. Entsprechendes gilt bei $j=s+1$. Ich beschränke mich demnach auf die Annahmen $\sigma'_1 \neq 0, \sigma'_{s+1} \neq 0$.

Als einfachsten extremen Spezialfall fixiere ich die Fundamentalecke

$$\sigma'_1 = 1, \sigma'_2 = 0, \sigma'_3 = 0, \dots, \sigma'_s = 0, \sigma'_{s+1} = 1. \quad (12)$$

Für diesen Spezialfall folgt aus (10):

$$\begin{aligned} \overset{i}{N}_{1, 0, 0, \dots, 0, 1} &= 2^f(H) \left[2 (+R_0 R_{s+1}) + (-R_0 R_{s+1}) + \right. \\ &\quad - \sum_j (-PR_j)(-R_0 R_j)(-R_j R_{s+1}) + \\ &\quad + \sum_{\substack{j, k \\ j < k}} (-PR_j)(-PR_k)(-R_0 R_j)(+R_j R_k)(-R_k R_{s+1}) - \dots \dots \dots + \\ &\quad \left. + (-1)^s (-PR_1) \dots (-PR_s)(-R_0 R_1)(+R_1 R_2) \dots (+R_{s-1} R_s)(-R_s R_{s+1}) \right] \\ &\quad \prod_u a_{\psi_u + \tau_u} \prod_v a_{\varphi_v + \lambda_v - 1}. \quad (13) \end{aligned}$$

Benutzt man hier nun zur Entfernung sämtlicher negativer Bedingungen die Relation (9), so verwandelt sich der Ausdruck

22) Auf Grund der Formel (18) VF § 3.

umformen. Dieser Ausdruck besteht hauptsächlich aus Gliedern von der Form

$$(-1)^h (+R_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h}) \{E - (+PR_{w_1})\} \{E - (+R_0 R_{w_1})\} \\ \{E - (+R_{w_h} R_{s+1})\}, \quad (17)$$

wobei $w_1 < w_2 < \dots < w_h$. Führt man in einem solchen Glied die geforderte formale Multiplikation aus, so ergibt sich hierfür

$$(-1)^h (+R_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h}) + (-1)^{h+1} (+PR_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h}) + \\ + (-1)^{h+1} (+R_0 R_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h}) + (-1)^{h+1} (R_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h} R_{s+1}) + \\ + (-1)^{h+2} (+R_0 R_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h} R_{s+1}) + \\ + (-1)^{h+2} (+PR_0 R_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h}) + \\ + (-1)^{h+2} (+PR_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h} R_{s+1}) + \\ + (-1)^{h+3} (+PR_0 R_{w_1} R_{w_2} \dots R_{w_h} R_{s+1}). \quad (18)$$

Die 3 letzten Summanden in (18) verschwinden identisch, da $(+PR_0)$ und $(+PR_{s+1})$ Widersprüche bedeuten; man denke sich trotzdem alle 8 Summanden zunächst ausgeschrieben, um das Bildungsgesetz von $\overline{PR_0 R_1 \dots R_{s+1}}$ in symmetrischer Gestalt zu erfassen. Führt man die Ausdrücke (18) in (16) ein, so erkennt man, dass $\overline{PR_0 R_1 \dots R_{s+1}}$ in der Hauptsache aus Gliedern vom Typus $(-1)^h (+A_1 A_2 \dots A_h)$ besteht, wo A_1, A_2, \dots, A_h eine beliebige Kombination von h Elementen der $s+3$ Elemente enthaltenden Knotengruppe $P, R_0, R_1, \dots, R_{s+1}$ bedeutet. Für jedes der Forderung $2 < h \leq s+3$ genügende h kommt in (16) die entsprechende Kombination genau einmal vor. Nur für $h=2$ fehlen scheinbar die Kombinationen PR_0 und PR_{s+1} , — da aber identisch $(+PR_0) = 0$ und $(+PR_{s+1}) = 0$ gilt, so dürfen diese beiden Paare ohne weiteres hinzugenommen werden. Ausser den Kombinationen $(-1)^h (+A_1 A_2 \dots A_h)$ kommt in $\overline{PR_0 R_1 \dots R_{s+1}}$ nur noch E vor, und zwar einmal mit dem

Vorzeichen plus und s mal mit dem Vorzeichen minus; zusammen ergibt dies also einen Summanden $(1-s)E$. Einige der $(+A_1A_2 \dots A_h)$ verschwinden identisch, — jedesmal nämlich, sobald die Kombination A_1, A_2, \dots, A_h zwei benachbarte Knoten enthält. Dieser Umstand spielt aber nur eine nebensächliche Rolle, weil man ja die verschwindenden Summanden ohne Schaden ausschreiben darf. Das aus Farbinvarianten zusammengesetzte Polynom $\overline{PR_0R_1 \dots R_{s+1}}$ ist auf Grund des soeben erkannten Bildungsgesetzes offenbar symmetrisch in Bezug auf den Knotenkomplex $P, R_0, R_1, \dots, R_{s+1}$, — es ist daher gleichgültig, in welcher Reihenfolge die betreffenden Knoten im Symbol genannt werden.

Es sei r die Anzahl der im Symbol genannten Knoten, im betrachteten Falle also $r = s + 3$. Der Koeffizient bei E in der entwickelten Form des Polynoms war $1-s$, also $4-r$. Ich definiere demnach ganz allgemein für einen beliebig gewählten Komplex von Randknoten A_1, A_2, \dots, A_r eines irreduziblen Normalnetzes:

$$\begin{aligned} \overline{A_1A_2 \dots A_r} &= (4-r)E + \sum_{\substack{j, k \\ j < k}} (+A_jA_k) - \sum_{\substack{j, k, l \\ j < k < l}} (+A_jA_kA_l) + \\ &+ \sum_{\substack{j, k, l, m \\ j < k < l < m}} (A_jA_kA_lA_m) - \dots + (-1)^r (+A_1A_2 \dots A_r). \quad (19) \end{aligned}$$

Aus der Definition (19) ergeben sich die Spezialfälle

$$\overline{A_1} = 3E$$

$$\overline{A_1A_2} = 2E + (+A_1A_2)$$

$$\overline{A_1A_2A_3} = E + (+A_1A_2) + (+A_2A_3) + (+A_3A_1) - (+A_1A_2A_3).$$

Laut (13) ist

$$N_{1,0,0,\dots,0,1}^i = 2^f(H) \overline{PR_0R_1 \dots R_{s+1}} \prod_u \alpha_{\psi_u + \tau_u} \prod_v \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1}. \quad (20)$$

Das in (19) enthaltene Bildungsgesetz lässt sich in übersichtlicher Form bildlich darstellen, dabei so, dass überflüssige Summanden von vornherein ausscheiden. Man denke sich den

Rand des Netzes auf ein konvexes einfaches ebenes Polygon topologisch ähnlich abgebildet. Die Ecken des Bildpolygons seien mit denselben Buchstaben bezeichnet, wie die entsprechenden Randknoten des abgebildeten Netzrandes. Die Fig. 1 zeigt ein solches Bildpolygon. Die den Knoten A_1, A_2, \dots, A_r entsprechenden Ecken des Bildpolygons (in der Fig. 1 sind es die Ecken $P, R_0, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$) verbinde man auf jede mögliche Weise durch Diagonalen. Jedem nicht identisch verschwindenden Summanden $(+ A_j A_k)$ in (19) entspricht dann eine

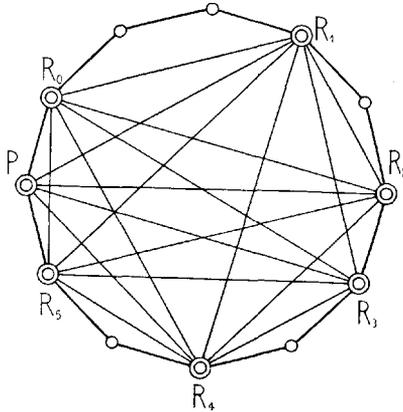


Fig. 1.

Diagonale (ein Diagonalenzweieck) im Bildpolygon, jedem Summanden $(+ A_j A_k A_l)$ ein Diagonalendreieck, jedem Summanden $(+ A_j A_k A_l A_m)$ ein einfaches Diagonalenviereck usw., und umgekehrt. Die in (19) notwendig aufzunehmenden Kombinationen lassen sich hiernach allesamt aus dem Diagonalensystem des Bildpolygons direkt ablesen; identisch verschwindende Glieder fallen automatisch fort. In der Fig. 1 zählt man solcherweise 18 Diagonalenzweiecke, 21 Diagonalendreiecke, 10 Diagonalenvierecke, 2 Diagonalenfünfecke; das zugehörige Polynom $\overline{PR_0 R_1 R_2 R_3 R_4 R_5}$ enthält demnach in diesem Falle ausser $-3E$ noch 28 positive und 23 negative nicht identisch verschwindende Summanden.

Auf Grund der soeben angeführten bildlichen Interpretation will ich fernerhin $\overline{A_1 A_2 \dots A_r}$ als das zum Komplex A_1, A_2, \dots, A_r gehörige Diagonalpolynom bezeichnen.

4. Eigenschaften der Diagonalpolynome.

Das Diagonalpolynom $\overline{A_1 A_2 \dots A_r}$ vereinfacht sich, sobald ein Bedingungskomplex (H), mit welchem das Diagonalpolynom eventuell formal zu multiplizieren ist, explicite oder implicite die Forderung $(+A_1 A_2)$ enthält. Es ist nämlich

$$(+A_1 A_2) \overline{A_1 A_2 \dots A_r} = (+A_1 A_2) \overline{A_2 \dots A_r} \quad (22)$$

Man überzeugt sich hiervon am sichersten durch direkte Entwicklung:

$$\begin{aligned} (+A_1 A_2) \overline{A_1 A_2 \dots A_r} &= (+A_1 A_2) \left\{ 4E - rE + \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=1}}^r (+A_s A_k) + \right. \\ &- \sum_{\substack{s, k, l \\ s < k < l \\ s=1}}^r (+A_s A_k A_l) + \dots \left. \right\} = 4(+A_1 A_2) - r(+A_1 A_2) + (+A_1 A_2) + \\ &+ \sum_{s=3}^r (+A_1 A_2)(+A_1 A_s) + \sum_{s=3}^r (+A_1 A_2)(A_2 A_s) + \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_1 A_2)(A_s A_k) + \\ &- \sum_{s=3}^r (+A_1 A_2)(+A_1 A_2 A_s) - \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_1 A_2)(+A_1 A_s A_k) + \\ &- \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_1 A_2)(+A_2 A_s A_k) - \sum_{\substack{s, k, l \\ s < k < l \\ s=3}}^r (+A_1 A_2)(+A_s A_k A_l) + \\ &+ \dots \dots \dots = \\ &= 4(+A_1 A_2) - (r-1)(+A_1 A_2) + 2 \sum_{s=3}^r (+A_1 A_2 A_s) + \\ &+ \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_1 A_2)(+A_s A_k) - \sum_{s=3}^r (+A_1 A_2 A_s) - 2 \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_1 A_2 A_s A_k) + \\ &- \sum_{\substack{s, k, l \\ s < k < l \\ s=3}}^r (+A_1 A_2)(+A_s A_k A_l) + \dots \dots \dots = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 4(+A_1A_2) - (r-1)(+A_1A_2) + \sum_{s=3}^r (+A_1A_2A_s) + \\
 &+ \sum_{\substack{s_1, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_1A_2)(+A_sA_k) - \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_1A_2A_sA_k) - \sum_{\substack{s, k, l \\ s < k < l \\ s=3}}^r (+A_1A_2)(+A_sA_kA_l) + \\
 &+ \dots \dots \dots = \\
 &= (+A_1A_2) \left\{ 4E - (r-1)E + \sum_{s=3}^r (+A_2A_s) + \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_sA_k) + \right. \\
 &- \left. \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=3}}^r (+A_2A_sA_k) - \sum_{\substack{s, k, l \\ s < k < l \\ s=3}}^r (+A_sA_kA_l) + \dots \dots \dots \right\} = \\
 &= (+A_1A_2) \left\{ 4E - (r-1)E + \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=2}}^r (+A_sA_k) - \sum_{\substack{s, k, l \\ s < k < l \\ s=2}}^r (+A_sA_kA_l) + \right. \\
 &+ \left. \dots \dots \dots \right\} = \\
 &= (+A_1A_2) \overline{A_2A_3 \dots A_r} .
 \end{aligned}$$

Da $(+A_1A_1)$ stets von selbst erfüllt ist, so hat man als Spezialfall von (22):

$$\overline{A_1A_1A_2A_3 \dots A_r} = \overline{A_1A_2A_3 \dots A_r} . \tag{23}$$

Eine Wiederholung eines und desselben Knotens im Symbol des Diagonalpolynoms übt also keinen Einfluss auf den Zahlenwert dieses Symbols aus, m. a. W., im Symbol des Diagonalpolynoms braucht man nur die voneinander verschiedenen Knoten zu erwähnen. Allgemeiner ergibt sich aus (22), dass bei einer formalen Multiplikation eines Diagonalpolynoms mit einem Bedingungskomplex (H) im Diagonalpolynom nur diejenigen Knoten ausdrücklich genannt zu werden brauchen, die unter Bezugnahme auf (H) noch verschieden gefärbt angenommen werden dürfen. Es ist hiernach z. B.

$$\begin{aligned}
 (+A_1A_2A_3) \overline{A_1A_2A_3} &= (+A_1A_2A_3) \overline{A_1} = (A_1A_2A_3) 3E = \\
 &= 3(+A_1A_2A_3) .
 \end{aligned} \tag{24}$$

Das Diagonalpolynom besteht im allgemeinen aus positiven und negativen Summanden, so dass es auf den ersten Blick scheinbar schwer fällt, ein Urteil über das endgültige Vorzeichen des Zahlenwertes von $\overline{A_1 \dots A_r}$ zu fällen. Eine leichte Überlegung zeigt aber, dass $(H) \overline{A_1 \dots A_r}$ niemals negativ sein kann, also, bei $(H) = E$, dass auch $\overline{A_1 \dots A_r}$ für sich allein sicher nichtnegativ ist. Enthält nämlich der Komplex A_1, \dots, A_r einen Knoten P , der mit zwei anderen Knoten desselben Komplexes, R_0 und R_{s+1} , benachbart ist, so lässt sich das formale Produkt $(H) \overline{A_1 \dots A_r}$ laut (20) als Zahlenwert einer Farbeninvariante in einem gewissen Netz nächsthöherer Ordnung auffassen, — dieses Produkt ist daher sicher nichtnegativ. Ist aber ein solcher Knoten P im Komplex nicht vorhanden, so kann man zum Komplex eventuell zwei neue Knoten R_0, R_{s+1} hinzufügen, um zum eben erledigten Fall zu gelangen. Bei jeder Erweiterung des Komplexes um einen neuen Knoten kann sich der Zahlenwert des formalen Produktes nur verkleinern. Die Richtigkeit dieser soeben aufgestellten Behauptung folgt sofort aus der Identität

$$\begin{aligned}
 (H) \overline{A_1 \dots A_r A_{r+1}} &= (H) \overline{A_1 \dots A_r} - (H) \left\{ E - \sum_{s=1}^r (+A_s A_{r+1}) + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\substack{s, k \\ s < k \\ s=1}}^r (+A_s A_k A_{r+1}) - \dots \dots \dots \right\} = \\
 &= (H) \overline{A_1 \dots A_r} - (H) (-A_1 A_{r+1}) (-A_2 A_{r+1}) \dots (-A_r A_{r+1}), \tag{25}
 \end{aligned}$$

die sich aus der Definition (19) mittels (8) leicht ableiten lässt. Da $(H) (-A_1 A_{r+1}) (-A_2 A_{r+1}) \dots (-A_r A_{r+1})$ jedenfalls einen nichtnegativen Zahlenwert hat, so ergibt sich aus (25) zwingend

$$(H) \overline{A_1 \dots A_r A_{r+1}} \cong (H) \overline{A_1 \dots A_r}. \tag{26}$$

Dass ein formales Produkt $(H) \overline{A_1 \dots A_r}$ also jedenfalls nichtnegativ ist, wird hieraus sofort ersichtlich.

Nimmt man den hypothetischen allgemeinen Vierfarbensatz als richtig an, so lassen die Schlussfolgerungen sich verschärfen.

Ein Faktor $a_{\varphi+\tau}$ resp. $a_{\varphi+\lambda-1}$ in (20) verschwindet dann und nur dann, wenn die Forderung $(+FF)$ $(-F'F')$ im Netz i -ter Ordnung schon einen Widerspruch enthält²³⁾. Ist letzteres nicht der Fall, und ist die Forderung (H) , d. h. $(+RR)$ $(-R'R')$, ebenfalls widerspruchsfrei, so enthält auch die Gesamtforderung $(+FF)$ $(-F'F')$ $(+RR)$ $(-R'R')$ $(-FR)$ auf dem Rande des Netzes i -ter Ordnung sicher keinen Widerspruch. Sollte der allgemeine Vierfarbensatz also für Netze i -ter Ordnung jedenfalls noch richtig sein, so darf, infolge (20), das formale Produkt $(H) \overline{A_1 \dots A_r}$ im Netz $(i-1)$ -ter Ordnung nicht den Wert 0 haben. Man erhält somit, von der Hypothese des allgemeinen Vierfarbensatzes ausgehend, zwangsläufig den folgenden hypothetischen Satz, den ich als den „speziellen Diagonalensatz“ bezeichnen möchte:

In der sicher richtigen Relation

$$(H) \overline{A_1 \dots A_r} \geq 0 \quad (27)$$

gilt das Gleichheitszeichen **nur** dann, wenn (H) einen Widerspruch enthält.

Dass das Gleichheitszeichen dann auch tatsächlich gilt, ist evident, da nach Ausführung der Multiplikation in jedem Summanden der Widerspruch (H) auftritt.

In allen bisherigen Betrachtungen ist stillschweigend vorausgesetzt, dass der Bedingungskomplex (H) explicite nur solche Paare enthält, die keine zwei Knoten des Komplexes A_1, \dots, A_r auf dem Rande des Netzes voneinander trennen, — sonst würden nach der Ausmultiplikation als einzelne Summanden Farbeninvarianten entstehen, die sich nicht mehr ausschliesslich auf Auslesen beziehen. Genügt (H) der eben ausgesprochenen Bedingung, so sage ich, der Bedingungskomplex (H) sei mit dem Faktor $\overline{A_1 \dots A_r}$ konform.

Wählt man $(H) = E$ und nimmt jeden Randknoten im Komplex A_1, \dots, A_r auf, so erhält man aus dem speziellen Diagonalensatz die von mir schon in einer früheren Arbeit²⁴⁾ angegebene Ungleichung:

23) Vgl. VF § 7, 1.

24) VF § 11, Formel (97).

$$(4-r)E + \Sigma(+A_j A_k) - \Sigma(+A_j A_k A_i) + \\ + \Sigma(+A_j A_k A_i A_m) - \dots > 0. \quad (28)$$

Hier bedeutet r die Anzahl der Randknoten des Netzes. Die Anzahl der Summanden in der Summe $\Sigma(+A_{w_1} A_{w_2} \dots A_{w_h})$ beträgt

$$\frac{r}{h} \binom{r-h-1}{h-1} = \frac{r(r-h-1)(r-h-2)\dots(r-2h+1)}{h!}, \quad (29)$$

wobei die identisch verschwindenden Glieder nicht mitgezählt sind

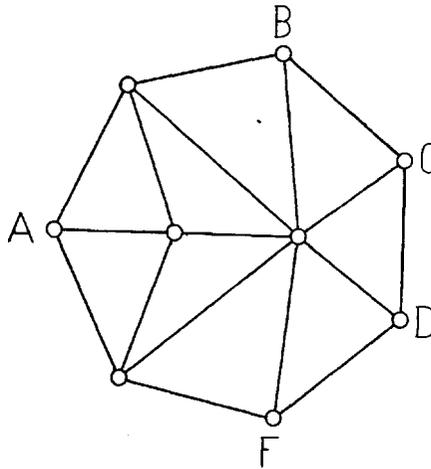


Fig. 2.

Es ist bemerkenswert, dass die Gültigkeit der Relation (27) wesentlich durch das Auftreten des Koeffizienten 4 in der Definition (19) bedingt ist. Ersetzt man $(4-r)E$ durch $(3-r)E$, so wird das formale Produkt in vielen Fällen negativ. So zeigt sich z. B. für das in Fig. 2 dargestellte Netz:

$$\begin{aligned} (-AB)(-AF) &= 23 \\ (-AB)(-AF)(+BD) &= (-AB)(-AF)(+CF) = 10 \\ (-AB)(-AF)(+BF) &= 8 \\ (-AB)(-AF)(+AC) &= (-AB)(-AF)(+AD) = 1, \end{aligned}$$

mithin ist

$$\begin{aligned} & (-AB)(-AF) \{ 4E - 5E + (+AC) + (+AD) + \\ & \quad + (+BD) + (+BF) + (+CF) \} = \\ & = 4 \cdot 23 - 5 \cdot 23 + 1 + 1 + 10 + 8 + 10 = +7; \end{aligned}$$

dagegen wird

$$\begin{aligned} & (-AB)(-AF) \{ 3E - 5E + (+AC) + (+AD) + \\ & \quad + (+BD) + (+BF) + (+CF) \} = \\ & = (-AB)(-AF) \overline{[ABCFD]} - (-AB)(-AF) = 7 - 23 = -16 < 0. \end{aligned}$$

Durch die Gesamtheit der irreduziblen Normalnetze ist die grösste Zahl ξ definiert, die der Forderung

$$(H) \overline{[A_1 \dots A_r]} - (H) \xi \geq 0 \quad (30)$$

für jedes irreduzible Netz, jeden Komplex A_1, A_2, \dots, A_r und jede konforme Bedingung (H) genügt. Es dürfte von Interesse sein, die Zahl ξ tatsächlich zu ermitteln. Nach (27) ist jedenfalls $\xi \geq 0$; andererseits zeigt das soeben behandelte Beispiel: $\xi \leq \frac{7}{23} < 0,31$. Es ist also sicher

$$0,31 > \xi \geq 0. \quad (31)$$

Ob etwa die Vermutung $\xi = 0$ richtig ist, kann ich zurzeit nicht entscheiden.

Der spezielle Diagonalsatz enthält eo ipso den allgemeinen Vierfarbensatz, da bei $r = 1$ aus dem speziellen Diagonalsatz die noch speziellere Behauptung

„Bei widerspruchsfreiem (H) ist $3(H) > 0$ “

folgt.

Einige Grössenbeziehungen seien hier noch erwähnt.

Aus der Identität

$$\begin{aligned} (H) (\pm XY) \overline{[A_1 \dots A_r]} &= \{ (H) - (H) (\mp XY) \} \overline{[A_1 \dots A_r]} = \\ &= (H) \overline{[A_1 \dots A_r]} - (H) (\mp XY) \overline{[A_1 \dots A_r]} \end{aligned} \quad (32)$$

folgt mit Hilfe von (27)

$$(H) (\pm XY) \overline{A_1 \dots A_r} \leq (H) \overline{A_1 \dots A_r}, \quad (33)$$

und durch vollständige Induktion allgemeiner

$$(H) (G) \overline{A_1 \dots A_r} \leq (H) \overline{A_1 \dots A_r}. \quad (34)$$

Speziell ist demnach

$$(H) \overline{A_1 \dots A_r} \leq \overline{A_1 \dots A_r}. \quad (35)$$

Besitzt ein Netz genau r Randknoten A_1, A_2, \dots, A_r und bedeutet w_1, w_2, \dots, w_h eine beliebige Auswahl aus der Menge $1, 2, 4, \dots, r$, so ist, wegen (26):

$$\overline{A_1 A_2 \dots A_r} \leq \overline{A_{w_1} A_{w_2} \dots A_{w_h}}. \quad (36)$$

Jede Auslese (H) bestimmt eindeutig die Menge derjenigen Randpunkte A_1, A_2, \dots, A_h des Netzes, die durch die Paare aus (H) nicht untereinander getrennt werden. Bedeutet w_1, w_2, \dots, w_k eine beliebige Teilmenge der Indizes $1, 2, \dots, h$, so gilt infolge (26) allgemein

$$(H) \overline{A_1 A_2 \dots A_h} \leq (H) \overline{A_{w_1} A_{w_2} \dots A_{w_k}}. \quad (37)$$

Die Relationen (34), (37) ermöglichen die Berechnung minimaler Zahlenwerte für Diagonalpolynome und formale Produkte.

5. Diagonalpolynome der Netze erster Ordnung.

Für irreduzible Normalnetze erster Ordnung lässt sich der Zahlenwert des formalen Produktes $(H) \overline{A_1 \dots A_r}$ bei jedem beliebigen r verhältnismässig einfach berechnen.

Es sei $(H) = (+AA)(-A'A')$ auf dem Rande eines irreduziblen Normalnetzes erster Ordnung fixiert, desgleichen ein mit (H) konformer Komplex von Randknoten A_1, A_2, \dots, A_r gegeben. Es seien φ_v, λ_v , und ψ_u, τ_u , wo v von 1 bis f und u von 1 bis n

läuft, reduzierte Maschenzahlen und zugehörige Charakteristiken der Paare $(+AA)$ und $(-A'A')$. Ich schreibe zur Abkürzung φ'_v für $\varphi_v + \lambda_v$ und ψ'_u für $\psi_u + \tau_u$. Der Randbogen $A_j A_{j+1}$ resp. $A_r A_1$ enthalte noch χ_j resp. χ_r ungezählte Maschen, und κ_j resp. κ_r sei die Charakteristik dieses Bogens in Bezug auf die negativen Paare des Systems (H) . Ich schreibe abkürzend η_j resp. η_r statt $\chi_j + \kappa_j$ resp. $\chi_r + \kappa_r$. Ist nun j, k, \dots, l , wo $j < k \dots < l$, eine aus h Elementen bestehende Kombination der Ordnungszahlen $1, 2, 3, \dots, r$, so ergibt sich nach (5):

$$\begin{aligned} (H)(+A_j A_k \dots A_l) &= \\ &= 2^{f+h-1} \cdot a_{\eta_j + \eta_{j+1} + \dots + \eta_{k-1} - 1} \cdot a_{\eta_k + \eta_{k+1} + \dots - 1} \cdot \dots \cdot \\ &\dots \cdot a_{\eta_l + \dots + \eta_r + \eta_1 + \dots + \eta_{j-1} - 1} \cdot \prod_{u=1}^n a_{\psi'_u} \cdot \prod_{v=1}^f a_{\varphi'_v - 1}. \end{aligned} \tag{38}$$

Es ist daher laut (19):

$$\begin{aligned} (H) \left[\overline{A_1 \dots A_r} \right] &= (4-r)(H) + \sum (H)(+A_j A_k) + \\ &- \sum (H)(+A_j A_k A_l) + \dots = \\ &= (H) + \left[3(H) - r(H) + \sum (H)(+A_j A_k) - \dots \right] = \\ &= 2^f \cdot \prod_u a_{\psi'_u} \cdot \prod_v a_{\varphi'_v - 1} \cdot \left\{ a_{\eta_1 + \eta_2 + \dots + \eta_r - 1} + \right. \\ &\quad \left. + \left[3 a_{\eta_1 + \dots + \eta_r - 1} - r a_{\eta_1 + \dots + \eta_r - 1} + \right. \right. \\ &+ \sum_{\substack{j, k \\ j < k}} 2 a_{\eta_j + \eta_{j+1} + \dots + \eta_{k-1} - 1} \cdot a_{\eta_k + \dots + \eta_r + \eta_1 + \dots + \eta_{j-1} - 1} + \\ &\quad - \sum_{\substack{j, k, l \\ j < k < l}} 2^2 a_{\eta_j + \dots + \eta_{k-1} - 1} \cdot a_{\eta_k + \dots + \eta_{l-1} - 1} \cdot \\ &\quad \cdot a_{\eta_l + \dots + \eta_r + \eta_1 + \dots + \eta_{j-1} - 1} + \\ &+ \dots + \\ &\quad \left. \left. + (-1)^r \cdot 2^{r-1} \cdot a_{\eta_1 - 1} \cdot a_{\eta_2 - 1} \cdot \dots \cdot a_{\eta_r - 1} \right] \right\} = \\ &= 2^f \cdot \prod_u a_{\psi'_u} \cdot \prod_v a_{\varphi'_v - 1} \cdot \left\{ a_{\eta_1 + \dots + \eta_r - 1} + S_{\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_r} \right\}. \end{aligned} \tag{39}$$

Die hier mittels $S_{\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_r}$ abgekürzt bezeichnete Summe stellt eine Vierfarbenfunktion der Argumente $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_r$ dar. Ich werde zeigen, dass sie sich in eine Summe nichtnegativer Glieder umformen lässt. In den einfachsten Fällen ersieht man dies direkt. Es ist für $r=1$ der Ausdruck $S_{\eta_1} = 2 a_{\eta_1-1}$. Für $r=2$ wird

$$S_{\eta_1, \eta_2} = a_{\eta_1 + \eta_2 - 1} + 2 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2 - 1} = a_{\eta_1} a_{\eta_2} + 4 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2 - 1}, \quad (40)$$

auf Grund des Additionstheorems der Vierfarbennoeffizienten²⁵⁾. Analog folgt für $r=3$:

$$\begin{aligned} S_{\eta_1, \eta_2, \eta_3} &= 2 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2 + \eta_3 - 1} + 2 a_{\eta_2 - 1} a_{\eta_3 + \eta_1 - 1} + \\ &+ 2 a_{\eta_3 - 1} a_{\eta_1 + \eta_2 - 1} - 4 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2 - 1} a_{\eta_3 - 1} = \\ &= 2 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2} a_{\eta_3} + 4 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2 - 1} a_{\eta_3 - 1} + \\ &+ 2 a_{\eta_2 - 1} a_{\eta_3} a_{\eta_1} + 4 a_{\eta_2 - 1} a_{\eta_3 - 1} a_{\eta_1 - 1} + \\ &+ 2 a_{\eta_3 - 1} a_{\eta_1} a_{\eta_2} + 4 a_{\eta_3 - 1} a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2 - 1} + \\ &- 4 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2 - 1} a_{\eta_3 - 1} = \\ &= 2 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2} a_{\eta_3} + \\ &+ 2 a_{\eta_1} a_{\eta_2 - 1} a_{\eta_3} + 2 a_{\eta_1} a_{\eta_2} a_{\eta_3 - 1} + \\ &+ 8 a_{\eta_1 - 1} a_{\eta_2 - 1} a_{\eta_3 - 1}. \end{aligned} \quad (41)$$

In allen diesen Spezialfällen genügt $S_{\eta_1, \eta_2, \dots}$ der Hypothese:

$$\begin{aligned} S_{\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_r} &= 2^r a_{\eta_1 - 1} \dots a_{\eta_r - 1} + \\ &+ 2^{r-2} \sum_{\substack{j, k \\ j < k}} a_{\eta_1 - 1} \dots a_{\eta_{j-1} - 1} a_{\eta_j} a_{\eta_{j+1} - 1} \dots a_{\eta_{k-1} - 1} a_{\eta_k} a_{\eta_{k+1} - 1} \dots a_{\eta_r - 1} + \\ &+ 2^{r-4} \sum_{\substack{j, k, l, m \\ j < k < l < m}} a_{\eta_1 - 1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta_k} \dots a_{\eta_l} \dots a_{\eta_m} \dots a_{\eta_r - 1} + \dots \end{aligned} \quad (42)$$

Die allgemeine Gültigkeit von (42) ergibt sich durch vollständige Induktion. Es werde (42) für $S_{\eta_1, \dots, \eta_r}$ als richtig anerkannt und hierauf $S_{\eta_1, \dots, \eta_{r+1}}$ gebildet. Stützt man sich hierbei auf die Identität (25), so folgt zunächst aus (39), wenn man den Knoten A_{r+1} auf dem Randbogen $A_r A_1$ eingeschaltet denkt,

25) ALV § 6, Formel (32).

wobei η'_r und η'_{r+1} dann den Randbögen A_r , A_{r+1} und A_{r+1} , A_1 entsprechen ($\eta'_r + \eta'_{r+1} = \eta_r$):

$$\begin{aligned} (H) \left| \overline{A_1 \dots A_r A_{r+1}} \right| &= 2^f \cdot \prod_u a_{\psi'_u} \cdot \prod_v a_{\varphi'_v-1} \cdot \\ &\cdot \left\{ a_{\eta_1} + \dots + \eta_{r-1} + \eta'_r + \eta'_{r+1} - 1 + S_{\eta_1, \dots, \eta_{r-1}, \eta'_r, \eta'_{r+1}} \right\} = \\ &= (H) \left| \overline{A_1 \dots A_r} \right| - (H) (-A_1 A_{r+1}) (-A_2 A_{r+1}) \dots (-A_r A_{r+1}) = \\ &= 2^f \cdot \prod_u a_{\psi'_u} \cdot \prod_v a_{\varphi'_v-1} \cdot \left\{ a_{\eta_1} + \dots + \eta_{r-1} + S_{\eta_1, \dots, \eta_r} \right\} + \\ &- 2^f \cdot \prod_u a_{\psi'_u} \cdot \prod_v a_{\varphi'_v-1} \cdot a_{\eta'_r+1} a_{\eta_1+1} a_{\eta_2+1} \dots a_{\eta_{r-1}+1} a_{\eta'_r}. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich

$$\begin{aligned} S_{\eta_1, \dots, \eta_{r-1}, \eta'_r, \eta'_{r+1}} &= a_{\eta_1} + \dots + \eta_{r-1} + \\ &- a_{\eta_1} + \dots + \eta_{r-1} + \eta'_r + \eta'_{r+1} - 1 + S_{\eta_1, \dots, \eta_r} + \\ &- a_{\eta_1+1} a_{\eta_2+1} \dots a_{\eta_{r-1}+1} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} = \\ &= S_{\eta_1, \dots, \eta_r} - a_{\eta_1+1} a_{\eta_2+1} \dots a_{\eta_{r-1}+1} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}}. \end{aligned}$$

Wird hier nun (42) eingeführt und beachtet, dass nach dem Additionstheorem die Umformungen

$$\begin{aligned} a_{\eta_r} &= a_{\eta'_r + \eta'_{r+1}} = a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}+1} + 2 a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}} = \\ &= a_{\eta'_r} (a_{\eta'_{r+1}} + 2 a_{\eta'_{r+1}-1}) + 2 a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}} = \\ &= a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} + 2 a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}-1} + 2 a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}}, \\ 2 a_{\eta_r-1} &= 2 a_{\eta'_r + \eta'_{r+1}-1} = 2 a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} + 4 a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}-1} \end{aligned} \quad (43)$$

statthaft sind, so folgt:

$$\begin{aligned} S_{\eta_1, \dots, \eta_{r-1}, \eta'_r, \eta'_{r+1}} &= 2^r a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_{r-1}-1} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} + \\ &+ 2^{r+1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_{r-1}-1} a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}-1} + \\ &+ 2^{r-2} \sum_{\substack{j, k \\ j < k \\ j=1}}^{r-1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta_k} \dots a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ 2^{r-1} \sum_{\substack{j, k \\ j < k \\ j=1}}^{r-1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta_k} \dots a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}-1} + \\
 &+ 2^{r-2} \sum_{j=1}^{r-1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} + \\
 &+ 2^{r-1} \sum_{j=1}^{r-1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}-1} + \\
 &+ 2^{r-1} \sum_{j=1}^{r-1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}} + \\
 &+ \dots \dots \dots + \\
 &\quad - a_{\eta_1+1} a_{\eta_2+1} \dots a_{\eta_{r-1}+1} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} . \tag{44}
 \end{aligned}$$

Nun ist aber

$$\begin{aligned}
 &a_{\eta_1+1} a_{\eta_2+1} \dots a_{\eta_{r-1}+1} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} = \\
 = &a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} \cdot \{ a_{\eta_1} + 2 a_{\eta_1-1} \} \cdot \{ a_{\eta_2} + 2 a_{\eta_2-1} \} \cdot \dots = \\
 &= 2^{r-1} a_{\eta_1-1} a_{\eta_2-1} \dots a_{\eta_{r-1}-1} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} + \\
 &+ \sum_{j=1}^{r-1} 2^{r-2} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta_{r-1}-1} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} + \dots + \\
 &+ \dots + a_{\eta_1} a_{\eta_2} \dots a_{\eta_{r-1}} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} .
 \end{aligned}$$

Setzt man dies in (44) ein, so folgt:

$$\begin{aligned}
 S_{\eta_1, \dots, \eta_{r-1}, \eta'_r, \eta'_{r+1}} &= 2^{r+1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_{r-1}} a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}-1} + \\
 &+ 2^{r-1} a_{\eta_1-1} a_{\eta_2-1} \dots a_{\eta_{r-1}-1} a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}} + \\
 &+ 2^{r-1} \sum_{\substack{j, k \\ j < k \\ j=1}}^{r-1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta_k} \dots a_{\eta_{r-1}-1} a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}-1} + \\
 &+ 2^{r-1} \sum_{j=1}^{r-1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta'_r} a_{\eta'_{r+1}-1} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 2^{r-1} \sum_{j=1}^{r-1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta'_r-1} a_{\eta'_{r+1}} + \\
 & + 2^{r-3} \sum \dots \dots \dots = \\
 = & 2^{r+1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta'_{r+1}-1} + 2^{r-1} \sum_{\substack{j, k \\ j < k \\ j=1}}^{r+1} a_{\eta_1-1} \dots a_{\eta_j} \dots a_{\eta_k} \dots a_{\eta'_{r+1}-1} + \\
 & + 2^{r-3} \sum \dots \dots \dots ,
 \end{aligned}$$

was vom selben Typus ist, wie (42). Damit ist die allgemeine Gültigkeit von (42) erwiesen.

Die in (39) auftretende Summe $a_{\eta_1} + \dots + a_{\eta_r-1} + S_{\eta_1, \dots, \eta_r}$ verschwindet bei nichtnegativen Koordinatenwerten η_j nur dann, wenn $\eta_1 + \dots + \eta_r = 1$; in allen übrigen Fällen ist sie positiv. Die Summe der nichtnegativen Koordinaten wird aber nur dann gleich 1, wenn eine Koordinate den Wert 1 annimmt, während alle übrigen verschwinden. Wie man sich leicht überzeugt, fordert in einem solchen Falle (H) eine identische Färbung für zwei benachbarte Randknoten, d. h. (H) enthält dann einen Widerspruch. Ein Faktor $a_{\psi'_u}$ resp. $a_{\psi'_v}-1$ verschwindet gleichfalls nur dann, wenn (H) einen Widerspruch aufweist. Die Relation (39) bezeugt somit, dass der spezielle Diagonalsatz für irreduzible Normalnetze erster Ordnung richtig ist.

Aus (42) ist ersichtlich, dass die Fundamentalwerte der Vierfarbenfunktion $S_{\eta_1, \dots, \eta_r}$ gleich 1 oder gleich 0 sind, je nachdem in der entsprechenden Fundamentecke des Punktgitters (η) die Koordinate 1 in gerader oder in ungerader Anzahl vorkommt. Dem durch (37) definierten Minimalwert von (H) $\left[A_1 \dots A_r \right]$ entspricht diejenige extreme Fundamentecke, wo jede Koordinate gleich 1 ist; dieser Minimalwert beträgt also

$$\begin{aligned}
 & 2^f \cdot \prod_u a_{\psi'_u} \cdot \prod_v a_{\psi'_v}-1 \cdot a_{r-1}, \text{ wenn } r \text{ ungerade,} \\
 & 2^f \cdot \prod_u a_{\psi'_u} \cdot \prod_v a_{\psi'_v}-1 \cdot \{ a_{r-1} + 1 \}, \text{ wenn } r \text{ gerade.}
 \end{aligned}$$

Die Zahlen δ_{u_1}, \dots, u_k lassen sich geometrisch einfach interpretieren: es ist δ_{u_1}, \dots, u_k die Anzahl derjenigen einfachen aus Diagonalen gebildeten k -ecke im konvexen einfachen h -eck, wo die Diagonalen entsprechend Streckenzüge von u_1, u_2, \dots, u_k Seiten vom h -eck abschneiden, gleichviel in welcher Reihenfolge dies geschieht. Aus dieser Interpretation folgt u. a., dass bei vorgeschriebenem k und h die Beziehung

$$\sum_{\Sigma u=h} \beta_{u_1, u_2, \dots, u_k} = \binom{h-k-1}{k-1} \quad (47)$$

besteht.

Auf Grund des früher Erkannten ist nun der Wert des Polynoms (45) gleich 1 oder 0, je nachdem h gerade oder ungerade ist.

Es gilt demnach z. B. für $h = 10$ die Identität

$$\begin{aligned} & - 7 a_9 + 20 a_1 a_7 + 20 a_2 a_6 + 20 a_3 a_5 + 10 a_4 a_4 - 40 a_1 a_1 a_5 + \\ & - 80 a_1 a_2 a_4 - 40 a_1 a_3 a_3 - 40 a_2 a_2 a_3 + 80 a_1 a_1 a_1 a_3 + \\ & + 120 a_1 a_1 a_2 a_2 - 32 a_1 a_1 a_1 a_1 = 1, \end{aligned}$$

die durch

$$\begin{aligned} & - 7 \cdot 171 + 20 \cdot 43 + 20 \cdot 21 + 20 \cdot 3 \cdot 11 + 10 \cdot 5 \cdot 5 - 40 \cdot 11 + \\ & - 80 \cdot 5 - 40 \cdot 3 \cdot 3 - 40 \cdot 3 + 80 \cdot 3 + 120 - 32 = 1 \end{aligned}$$

direkt verifiziert wird.

6. Diagonalaggregate.

In den nun folgenden Entwicklungen treten aus Diagonalpolynomen zusammengesetzte kompliziertere Gebilde auf, die ich Diagonalaggregate nennen werde.

Das einfachste Diagonalaggregat ist das Diagonalpolynom selbst.

Die allgemeine Erklärung eines Diagonalaggregats lässt sich unter Bezugnahme auf ein Bildpolygon folgendermassen geben:

Es sei auf dem Rande des Netzes eine Folge von Knoten A_1, A_2, \dots fixiert. In diese Folge der A_j werde noch eine Folge neuer Randknoten D_1, D_2, \dots eingeschaltet. Der Netzrand sei auf ein einfaches konvexes Polygon abgebildet und die Bildpunkte

der Knoten D_k im Bildpolygon seien durch sich nicht kreuzende Diagonalen solcherweise verbunden, dass das Bildpolygon in eine Summe aufeinanderfolgender Teilpolygone zerfällt (Fig. 3). Die Teilpolygone lassen sich dann der Aueinanderfolge entsprechend numerieren. Die Figur 3 zeigt eine Zerfällung in 5 Teilpolygone.

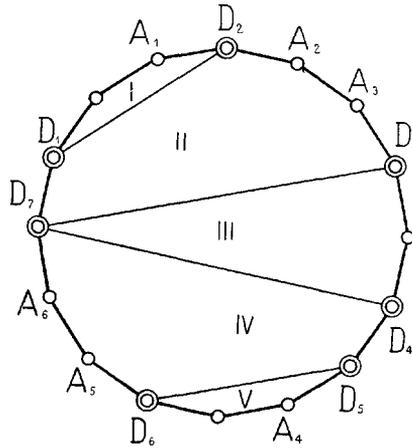


Fig. 3.

Die Gesamtheit der A_j, D_k verteilt sich auf die Ränder der einzelnen Teilpolygone, wobei jeder Knoten A_j nur einem Teilpolygon, jeder Knoten D_k aber mindestens zwei Teilpolygone angehört. Zählt man entsprechenderweise die D_k mehrfach, so lassen sich aus den A_j, D_k Teilkomplexe bilden, die aus den zum ersten, zweiten usw. Teilpolygon gehörigen A_j, D_k bestehen. Entsprechend der Numeration der Teilpolygone seien diese Teilkomplexe mittels X_1, X_2, \dots, X_h bezeichnet. Unter X_j, X_{j+1}, \dots, X_k sei die Gesamtmenge der in X_j, X_{j+1}, \dots, X_k eingehenden Knoten verstanden. $\overline{X_j}$ sei eine abgekürzte Bezeichnung für das durch die Knoten aus X_j definierte Diagonalpolynom; entsprechend sei die Bedeutung von $\overline{X_j, X_{j+1}, \dots, X_k}$. Es bedeute ferner $\overline{X_j} \overline{X_k}$ das formale Produkt der Diagonalpolynome $\overline{X_j}$ und $\overline{X_k}$ usw.

Ein mittels $\overline{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_{h-1} \times X_h}$ symbolisiertes Diagonalaggregat definiere ich nun durch die Vorschrift

$$\begin{aligned}
 & |\overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \times \overline{X_h}| = (-1)^{h-1} |\overline{X_1 X_2 \dots X_h}| + \\
 & + (-1)^{h-2} \sum_{j=1}^{h-1} |\overline{X_1 X_2 \dots X_j}| |\overline{X_{j+1} \dots X_h}| + \\
 & + (-1)^{h-3} \sum_{\substack{j, k \\ j < k \\ j=1}}^{h-1} |\overline{X_1 X_2 \dots X_j}| |\overline{X_{j+1} \dots X_k}| |\overline{X_{k+1} X_{k+2} \dots X_h}| + \\
 & + \dots \dots \dots + \\
 & \qquad \qquad \qquad + |\overline{X_1}| |\overline{X_2}| \dots |\overline{X_h}| . \tag{48}
 \end{aligned}$$

Es ist also z. B.

$$\begin{aligned}
 & |\overline{X_1} \times \overline{X_2}| = |\overline{X_1}| |\overline{X_2}| - |\overline{X_1 X_2}| , \\
 & |\overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \overline{X_3}| = |\overline{X_1}| |\overline{X_2}| |\overline{X_3}| - |\overline{X_1}| |\overline{X_2 X_3}| + \\
 & \qquad \qquad \qquad - |\overline{X_1 X_2}| |\overline{X_3}| + |\overline{X_1 X_2 X_3}| . \tag{49}
 \end{aligned}$$

Aus der Definition (48) folgt die Rekursion:

$$\begin{aligned}
 & |\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_h} \times \overline{X_{h+1}}| = |\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_h}| |\overline{X_{h+1}}| + \\
 & - |\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_h X_{h+1}}| = |\overline{X_1}| |\overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_{h+1}}| + \\
 & \qquad \qquad \qquad - |\overline{X_1 X_2} \times \overline{X_3} \times \dots \times \overline{X_{h+1}}| . \tag{50}
 \end{aligned}$$

Durch vollständige Induktion lässt diese Rekursionsformel sich verallgemeinern:

$$\begin{aligned}
 & |\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_h}| = |\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_j}| |\overline{X_{j+1} \times \dots \times X_h}| + \\
 & - |\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{j-1}} \times \overline{X_j X_{j+1}} \times \overline{X_{j+2} \times \dots \times X_h}| . \tag{51}
 \end{aligned}$$

Ferner folgt aus der Definition (48):

$$\begin{aligned}
 & |\overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \times \overline{X_h}| = \\
 & = |\overline{X_h} \times \overline{X_{h-1}} \times \dots \times \overline{X_2} \times \overline{X_1}| . \tag{52}
 \end{aligned}$$

Es ist also gleichgültig, welche der zwei möglichen Reihenfolgen bei der Numeration der Teilkomplexe eingehalten wird.

Auf Grund von (22) erkennt man, dass in den Teilkomplexen nur tatsächlich voneinander verschiedene Knoten

genannt zu werden brauchen. Entsprechendes gilt auch dann, wenn das Diagonalaggregat nicht alleinstehend, sondern mit einem konformen Bedingungskomplex (H) multipliziert auftritt. Die Forderung der Konformität ist in letzterem Falle so zu verstehen, dass (H) keine Paare enthalten soll, die irgend zwei Knoten des Gesamtkomplexes $X_1 X_2 X_3 \dots$ voneinander trennen.

Besteht speziell X_h aus nur 2 Knoten P, Q , die dann beide notwendigerweise auch in den Teilkomplex X_{h-1} eingehen, so folgt aus (50):

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \times \overline{PQ} \right| = (H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \right| + \\ + (H) (+PQ) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \right|, \quad (53)$$

also in dem noch spezielleren Falle, wo P mit Q zusammenfällt,

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \times \overline{P} \right| = 2 (H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \right|. \quad (54)$$

Es sei B ein auf dem h -ten (letzten) Teilpolygon fixierter Knoten und $X_h B$ die um den Knoten B bereicherte Teilmenge X_h ; es bedeute ferner $(-BX_j)$ die Forderung der Verschiedenfarbigkeit des Knotens B mit jedem Knoten des Teilkomplexes X_j . Aus (49) und (25) ergibt sich zunächst

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2 B} \right| = (H) \left| \overline{X_1} \right| \left| \overline{X_2 B} \right| - (H) \left| \overline{X_1 X_2 B} \right| = \\ = (H) \left| \overline{X_1} \right| \left| \overline{X_2} \right| - (H) (-BX_2) \left| \overline{X_1} \right| - (H) \left| \overline{X_1 X_2} \right| + \\ + (H) (-BX_1) (-BX_2) = \\ = (H) \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2} \right| - (H) (-BX_2) \left\{ \left| \overline{X_1} \right| - (-BX_1) \right\} = \\ = (H) \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2} \right| - (H) (-BX_2) \left| \overline{X_1 B} \right|, \quad (55)$$

und hieraus, mittels vollständiger Induktion, mit Hilfe von (50) die Verallgemeinerung:

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \times \overline{X_h B} \right| = \\ = (H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} \times \overline{X_h} \right| + \\ - (H) (-BX_h) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{h-1}} B \right|. \quad (56)$$

7. Diagonalaggregate als Fundamentalwerte.

Ich kehre nun zur Bestimmung der Fundamentalwerte der durch die Formel (10) § 2 bestimmten Vierfarbenfunktion N_{σ}^i zurück.

Es sollen zunächst zwei Einschränkungen gemacht werden:

I. Jedesmal, wenn $\sigma'_j = 1$, $2 \leq j \leq s+1$, soll in der Formel (10) der Bedingungskomplex (H) explicite oder implicite die Forderung $R_{j-1} \equiv R_j$ enthalten.

II. Ist $\sigma'_j = 1$, so soll gleichzeitig $\sigma'_{j-1} = 0$, $\sigma'_{j+1} = 0$ sein, sobald j von 1 und $s+1$ verschieden ist; dabei soll, wie früher, $\sigma'_1 = 1$, $\sigma'_{s+1} = 1$ gelten.

Infolge der Einschränkung I darf man bei $\sigma'_j = 1$, $2 \leq j \leq s+1$ statt (H) $(-F_{j-1}R_{j-1})(-F_jR_j)$ auch (H) $(-F_{j-1}R_{j-1})(-F_jR_{j-1})$ schreiben, m. a. W., man darf auf der rechten Seite von (10) für jedes solche j den Knoten R_j durch R_{j-1} ersetzen. Auf die Einschränkungen I und II Bezug nehmend, sage ich dann, R_{j-1} sei ein zur Koordinate 1 gehöriger Knoten. In der Menge R_1, R_2, \dots, R_s sind die zur Koordinate 1 gehörigen Knoten unzweideutig bestimmt; es seien dies die Knoten $R_{w_1}, R_{w_2}, \dots, R_{w_k}$, ($w_1 < w_2 \dots < w_k$).

Ich behaupte nun:

Gelten die Einschränkungen I und II, so ist

$$N_{1,0,\dots,0,1,0,\dots,0,1,0,\dots,0,1}^i = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u} + \tau_u \cdot \prod a_{\varphi_v} + \lambda_v - 1.$$

$$(H) \overline{PR_0R_1 \dots R_{w_1} \times PR_{w_1}R_{w_1+2} \dots R_{w_2} \times \dots \times PR_{w_k}R_{w_k+2} \dots R_sR_{s+1}}. \quad (57)$$

Dass $PR_0R_1 \dots R_{w_1}$, $PR_{w_1} \dots R_{w_2}$, \dots , $PR_{w_k} \dots R_{s+1}$ tatsächlich Teilkomplexe von der im vorigen Paragraphen beschriebenen Art sind, ist evident; die Diagonalen, die das Bildpolygon in $k+1$ aufeinanderfolgende Teilpolygone spalten, sind PR_{w_1} , PR_{w_2} , \dots , PR_{w_k} , — der Knoten P ist sämtlichen Teilpolygone gemeinsam.

Ist überhaupt kein zur Koordinate 1 gehöriger Knoten R_{w_j} vorhanden, so reduziert sich das Diagonalaggregat in (57) auf

das Diagonalpolynom $\left[\overline{PR_0R_1 \dots R_s R_{s+1}} \right]$; andererseits ist aber dann in der betreffenden Fundamentecke jede Koordinate, ausser der ersten und letzten, gleich 0, — die Relation (57) geht also in die schon bewiesene Formel (20) über. Die allgemeine Gültigkeit von (57) lässt sich durch vollständige Induktion beweisen. Die Rechnung vereinfacht sich merklich, wenn man zunächst beachtet, welche Modifikation die Formel (10) erleidet, sobald auf der linken Seite eine positive Forderung ($+GT$) hinzukommt, derart, dass G ein Knoten auf dem Fächerbogen $F_s F_{s+1}$ und T ein Knoten auf dem Residuumrandbogen $R_s R_{s+1}$ ist. Geht man auf die Formel (4) zurück und bildet mit ihrer Hilfe den Ausdruck

$$N_{(+FF)(-F'F')(+RR)(-R'R)(-F_1R_1)(-F_2R_2) \dots (-F_sR_s)(+GT)},$$

so zeigt sich vor allem als gemeinschaftlicher Faktor

$$2^f \cdot \prod \alpha_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot (H)(-PT) \left\{ 2 \alpha_{\varrho + \mu - 1} (+TR_{s+1}) + \alpha_{\varrho + \mu} (-TR_{s+1}) \right\}, \quad (58)$$

wenn ϱ und μ entsprechend die reduzierte Maschenzahl und die Charakteristik des Fächerbogens GF_{s+1} bedeuten. Dieser Faktor (58) ist dann noch mit einem Ausdruck formal zu multiplizieren, der sich von der eckigen Klammer in (10) nur dadurch unterscheidet, dass erstens überall T an Stelle von R_{s+1} tritt, und zweitens σ_{s+1} resp. ν_{s+1} die reduzierte Maschenzahl resp. Charakteristik des Fächerbogens $F_s G$, nicht aber wie früher des Fächerbogens $F_s F_{s+1}$, zu bedeuten haben; letzterer Umstand kann auch dahin gedeutet werden, dass bei der Bildung der eckigen Klammer der Knoten G an Stelle von F_{s+1} zu treten hat. Die $\alpha_{\psi_u + \tau_u}$ und $\alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1}$ werden vom Hinzukommen des Paares ($+GT$) nicht beeinflusst.

Nun beweise ich (57) in zwei Schritten.

1) Ich bezeichne zur Abkürzung die Teilkomplexe $PR_0R_1 \dots R_{w_1}$, $PR_{w_1} \dots R_{w_2}$, ..., $PR_{w_k} \dots R_{s+1}$ entsprechend mittels X_1, X_2, \dots, X_{k+1} und verwende auch im übrigen die abkürzenden Notationen des § 6. Die Relation (57) gelte als bewiesen für den Fall, dass k einen festen Wert nicht übersteigt,

wobei X_1, X_2, \dots, X_k beliebig viele Knoten enthalten dürfen, X_{k+1} aber höchstens a Knoten enthält. Es soll gezeigt werden, dass (57) dann unter denselben übrigen Bedingungen auch sicher noch gilt, wenn X_{k+1} einen Knoten mehr, also $a+1$ Knoten enthält.

Es sei T der zu X_{k+1} hinzugekommene $(a+1)$ -te Knoten. Ohne die Allgemeinheit einzuschränken, darf angenommen werden, dass T hierbei zum Residuumrandbogen $R_s R_{s+1}$ gehört. T sei mit dem Knoten G auf dem Fächerrand negativ gepaart; die Hinzunahme von T bedeutet, dass zu dem früheren Bedingungskomplex im Netz i -ter Ordnung noch die neue Forderung $(-GT)$ hinzukommt. Da die Konformität selbstverständlich mitgefordert ist, so muss G dem Fächerbogen $F_s F_{s+1}$ angehören.

Es ist aber nach (8):

$$\begin{aligned} & \overset{i}{N} (+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_sR_s)(-GT) = \\ & = \overset{i}{N} (+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_sR_s) + \\ & - \overset{i}{N} (+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_sR_s) (+GT) . \quad (59) \end{aligned}$$

Da k nicht grösser werden durfte, muss für den Fächerbogen $F_s G$ die Summe aus reduzierter Maschenzahl und Charakteristik gleich 0 sein; es müssen also für diesen Fächerbogen reduzierte Maschenzahl und Charakteristik einzeln verschwinden. Dies bedeutet, dass $(+FF)(-F'F')$ explicite oder implicite die Forderung $F_s \equiv G$ enthält²⁶⁾. Für den Fächerbogen GF_{s+1} ist die Summe aus reduzierter Maschenzahl und Charakteristik ebenso gross, wie für den Fächerbogen $F_s F_{s+1}$, also gleich 1. Berechnet man den Subtrahenden auf der rechten Seite von (59), so hat man demnach in (58) $\varrho + \mu = 1$ zu setzen; der Bedingungskomplex $(-F_{w_k+1}R_{w_k})(-F_{w_k+2}R_{w_k+2}) \dots (-F_sR_s)(+GT)$ darf ausserdem durch den Komplex

$$(-TR_{w_k})(-TR_{w_k+2}) \dots (-TR_s)(+GT)$$

26) Weil der Fächerbogen $F_s G$ dann von positiven Paaren $(+FF)$ überdeckt ist.

ersetzt werden, da $\sigma'_{w_k+2} = \sigma'_{w_k+3} = \dots = \sigma'_s = 0$, daher also infolge $(+FF)(-F'F')$ die Forderung

$$F_{w_k+1} \equiv F_{w_k+2} \equiv \dots \equiv F_s \equiv G \equiv T$$

besteht. Man hat demnach:

$$\begin{aligned} & \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_sR_s)(+GT)} = \\ = & \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{w_k}R_{w_k})(+GT)(-TR_{w_k}) \dots (-TR_s)}. \end{aligned} \quad (60)$$

Hierin ist $(-TR_{w_k})(-TR_{w_k+2}) \dots (-TR_s)$ nun ein Bedingungskomplex auf dem Residuuumrand, — nach (4) lässt sich dieser Bedingungskomplex daher bei der Reduktion formal als gemeinsamer Faktor herausheben. Es verbleibt dann nur noch der Ausdruck für

$$\overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{w_k}R_{w_k})(+GT)} .$$

In diesem ist die Summe aus reduzierter Maschenzahl und Charakteristik für den Fächerbogen $F_{w_k}G$ gleich derselben Summe für $F_{w_k}F_{w_k+1}$, also gleich 1. Man findet daher den Ausdruck, indem man den Faktor (58), der im vorliegenden Falle gleich

$$2^f \cdot \prod \alpha_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot (H)(-PT)(-TR_{s+1})$$

wird, heraushebt und im übrigen nach der Vorschrift (57) verfährt, dabei allerdings R_{s+1} durch T ersetzt. M. a. W., es ist

$$\begin{aligned} & \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_sR_s)(+GT)} = \\ & = 2^f \cdot \prod \alpha_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\ & \cdot (H)(-TR_{w_k})(-TR_{w_k+2}) \dots (-TR_s)(-PT)(-TR_{s+1}) \cdot \\ & \cdot \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_{k-1}} \times \overline{PR_{w_{k-1}}R_{w_{k-1}+2} \dots R_{w_k}T} \right| = \\ & = 2^f \cdot \prod \alpha_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\ & \cdot (H)(-TX_{k+1}) \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_{k-1}} \times \overline{X_k T} \right| . \end{aligned} \quad (61)$$

Für den Minuenden der rechten Seite von (59) folgt nach (57):

$$\begin{aligned} & \overset{i}{N}_{(+FF)(-FF')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_sR_s)} = \\ & = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\ & (H) \left| \overline{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_k \times X_{k+1}} \right| . \end{aligned} \quad (62)$$

Aus (59), (61), (62), (56) ergibt sich jetzt für die betreffende Fundamentalecke:

$$\begin{aligned} & \overset{i}{N}_{(+FF)(-FF')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_sR_s)(-GT)} = \\ & = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\ & \cdot (H) \left\{ \left| \overline{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_k \times X_{k+1}} \right| + \right. \\ & \left. - (-TX_{k+1}) \left| \overline{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_{k-1} \times X_k T} \right| \right\} = \\ & = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\ & \cdot (H) \left| \overline{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_k \times X_{k+1} T} \right| , \end{aligned}$$

d. h. die Formel (57) gilt bei fixiertem k auch für jede beliebige Anzahl von Knoten im Teilkomplex X_{k+1} .

2) Es sei nun die Gültigkeit von (57) für ein fixiertes k anerkannt, ohne Einschränkung der Knotenzahl in den Teilkomplexen X_1, X_2, \dots, X_{k+1} . Ich habe zu zeigen, dass dann bei der Vergrößerung von k um eine Einheit die Beziehung (57) immer noch gültig bleibt.

Zuerst eine Vorbemerkung:

Die Mindestzahl der in X_j vorhandenen verschiedenen Knoten beträgt 2, nämlich P und R_{w_j} , resp. P und $R_{w_{j-1}}$, wobei $R_{w_{j-1}}$ mit R_{w_j} zusammenfallen kann. In X_{k+1} hat man im allgemeinen zwar mindestens 3 Knoten (P, R_{w_k}, R_{s+1}), doch auch hier ist es prinzipiell denkbar, dass R_{w_k} mit R_{s+1} zusammenfällt oder wenigstens identisch gefärbt erscheint.

Nun wende ich mich der Beweisführung zu. Es werde ein Bedingungskomplex fixiert, wo k um eine Einheit grösser

ist, was dadurch seinen Ausdruck finde, dass X_{k+2} auftritt. Es soll nun aber X_{k+2} die Mindestzahl von Knoten, also 3 (resp. 2) Knoten enthalten. X_{k+2} besteht dann aus P , $R_{w_{k+1}}$, R_{s+1} , wobei die zwei letztgenannten Knoten auch zusammenfallen dürfen. Offenbar ist jetzt $R_{w_{k+1}}$ mit R_s identisch, weil sonst R_s ja auch noch dem Teilkomplex X_{k+2} zuzuzählen wäre. Andererseits ist R_s als $R_{w_{k+1}}$ mit R_{s-1} identisch gefärbt, weil $R_{w_{k+1}}$ zur Koordinate 1 gehört. Dass hierbei $\sigma_s = 1$, $\sigma_{s+1} = 1$ scheinbar gegen die Einschränkung II verstösst, braucht nicht in Betracht gezogen zu werden, da man die Forderung $(-F_s R_s)$ stets doppelt zählen und zwischen σ_s und σ_{s+1} eine überzählige Koordinate mit dem Wert 0 einschalten darf.

Nun ist wegen (8)

$$\begin{aligned} & \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{s-1}R_{s-1})(-F_sR_s)} = \\ & = \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{s-1}R_{s-1})} + \\ & - \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{s-1}R_{s-1})(-F_sR_s)}. \quad (63) \end{aligned}$$

Infolge von $\sigma_s = 1$, $\sigma_{s+1} = 1$ entspricht dem Fächerbogen $F_{s-1}F_{s+1}$ als Summe aus reduzierter Maschenzahl und Charakteristik die Zahl 2. Der Minuend auf der rechten Seite von (63) ist demnach für den Gitterpunkt

$$\begin{aligned} \sigma_1 = 1, \sigma_2 = 0, \dots, \sigma_{w_1} = 0, \sigma_{w_1+1} = 1, \dots, \sigma_{w_k+1} = 1, \\ \sigma_{w_k+2} = 0, \dots, \sigma_{s-1} = 0, \sigma_s = 2 \end{aligned} \quad (64)$$

zu bilden. Drückt man den Wert der Vierfarbenfunktion $\overset{i}{N}_{\sigma'}$ auf Grund der Formel²⁷⁾

$$\overset{i}{N}_{1,0,\dots,0,2} = 2 \overset{i}{N}_{1,0,\dots,0,0} + \overset{i}{N}_{1,0,\dots,0,1}$$

durch ihre Fundamentalwerte aus, so zeigt sich auf Grund von Überlegungen, die den unter 1) durchgeführten analog sind, für den Gitterpunkt (64):

27) VF § 3, Formel (18),

$$\begin{aligned}
& \dot{N}_{(+FF)(-FF')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{s-1}R_{s-1})}^i = \\
& = \dot{N}_{1,0, \dots, 0,2}^i = \\
& = 2 \cdot 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\
& \cdot (H) (-R_{s+1}X_{k+1}) \left| \overline{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_k R_{s+1}} \right| + \\
& + 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\
& \cdot (H) \left| \overline{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_k \times X_{k+1} R_{s+1}} \right|. \quad (65)
\end{aligned}$$

Bei der Aufstellung dieser Formel ist in Betracht gezogen, dass $(-PR_{s+1})$ stets von selbst erfüllt ist, dass daher

$$\begin{aligned}
& (-R_{s+1}R_{w_k}) (-R_{s+1}R_{w_k+2}) \dots (-R_{s+1}R_{w_{k+1}}) = \\
& = (-R_{s+1}X_{k+1})
\end{aligned}$$

gesetzt werden darf.

Auf Grund von (56) hat man:

$$\begin{aligned}
& (-R_{s+1}X_{k+1}) \left| \overline{X_1 \times \dots \times X_k R_{s+1}} \right| = \\
& = \left| \overline{X_1 \times \dots \times X_k \times X_{k+1}} \right| + \\
& - \left| \overline{X_1 \times \dots \times X_k \times X_{k+1} R_{s+1}} \right|;
\end{aligned}$$

wird dies in (65) eingeführt, so resultiert nach einigen Vereinfachungen, da $\overline{X_{k+1} R_{s+1}}$ mit $\overline{X_{k+1} X_{k+2}}$ gleichbedeutend ist:

$$\begin{aligned}
& \dot{N}_{(+FF)(-FF')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{s-1}R_{s-1})}^i = \\
& = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\
& \cdot (H) \left\{ 2 \left| \overline{X_1 \times \dots \times X_k \times X_{k+1}} \right| + \right. \\
& \left. - \left| \overline{X_1 \times \dots \times X_k \times X_{k+1} X_{k+2}} \right| \right\}. \quad (66)
\end{aligned}$$

Für den Subtrahenden in (63) findet man auf Grund ähnlicher Überlegungen:

$$\begin{aligned}
& \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{s-1}R_{s-1})(+F_sR_s)} = \\
& = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\
& \cdot (H) (-R_{w_{k+1}}P)(-R_{s+1}R_{w_{k+1}}) \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_k} \times \overline{X_{k+1}} \right|.
\end{aligned} \tag{67}$$

Setzt man die Ausdrücke (66) und (67) in (63) ein, so folgt:

$$\begin{aligned}
& \overset{i}{N}_{(+FF)(-F'F')(H)(-F_1R_1) \dots (-F_{s-1}R_{s-1})(-F_sR_s)} = \\
& = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\
& \cdot (H) \left\{ 2 \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \times \overline{X_{k+1}} \right| - \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \times \overline{X_{k+1}X_{k+2}} \right| + \right. \\
& \left. - (-PR_{w_{k+1}})(-R_{s+1}R_{w_{k+1}}) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \times \overline{X_{k+1}} \right| \right\} = \\
& = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\
& \cdot (H) \left\{ \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{k+1}} \right| \left[2E - E + (+PR_{w_{k+1}}) + \right. \right. \\
& \left. \left. + (+R_{s+1}R_{w_{k+1}}) \right] - \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \times \overline{X_{k+1}X_{k+2}} \right| \right\} = \\
& = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\
& \cdot (H) \left\{ \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_{k+1}} \right| \left| \overline{X_{k+2}} \right| + \right. \\
& \left. - \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \times \overline{X_{k+1}X_{k+2}} \right| \right\} = \\
& = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\
& \cdot (H) \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_k} \times \overline{X_{k+1}} \times \overline{X_{k+2}} \right|.
\end{aligned}$$

Damit ist (57) von k auf $k+1$ übertragen, unter der Annahme, dass X_{k+2} nicht mehr als 3 verschiedene Knoten enthält. Die Beweisführung ist offenbar unabhängig davon, ob $R_{w_{k+1}}$ mit R_{s+1} zusammenfällt oder nicht; X_{k+2} dürfte also eventuell auch nur 2 Knoten enthalten.

Nach 1) ist aber nun (57) auch für den Fall einer beliebigen Anzahl von Knoten in X_{k+2} richtig. Da (57) in dem einfachsten Falle $k=0$ auf die schon bewiesene Formel (20) zurückgeht, so ist hiermit die Richtigkeit von (57) allgemein sichergestellt.

8. Erweiterte Form des hypothetischen Diagonalsatzes.

Von der Einschränkung II des vorigen Paragraphen, die fordert, dass der Koordinatenwert 1 immer nur vereinzelt, zwischen Koordinatenwerten 0 eingelagert, auftreten darf, kann man sich sofort befreien. Im Falle $\sigma'_j = 0$ darf man stets F_{j-1} mit F_j zusammenfallend denken, weil dann ja die Forderung $(+FF)(-F_{j-1}R_{j-1})(-F_jR_j)$ infolge von $F_{j-1} \equiv F_j$ mit $(+FF)(-F_{j-1}R_{j-1})(-F_{j-1}R_j)$ gleichbedeutend ist. Tritt nun noch $R_{j-1} \equiv R_j$ hinzu, d. h. darf wegen (H) auch R_{j-1} als mit R_j identisch gefärbt angenommen werden, so reduziert sich die Forderung $(+FF)(H)(-F_{j-1}R_{j-1})(-F_jR_j)$ auf $(+FF)(H)(-F_{j-1}R_{j-1})$, und die Koordinate σ'_j fällt überhaupt fort. Auf diese Weise kann natürlich eine ganze Reihe aufeinanderfolgender 0-Koordinaten in Wegfall treten. Folgen nun zwei oder mehr 1-Koordinaten unmittelbar nacheinander, so kann man dies immer so auffassen, dass eine Reihe dazwischengelegener 0-Koordinaten durch Zusammenfallen der entsprechenden R_j zum Verschwinden gebracht worden ist. Die Funktion $\overset{i}{N}_{\sigma'}$ lässt sich dann offenbar immer noch auf Grund derselben Formel (57) berechnen, nur hat man dort eine gewisse Anzahl von Knoten R_j als zusammenfallend anzusehen und dementsprechend mehrfach zu zählen. Es bietet grundsätzlich keine Schwierigkeiten, das Prinzip in geschlossener Form für den Fall genau e aufeinanderfolgender 1-Koordinaten zu formulieren; da dies aber für den hier verfolgten Gedankengang keine wesentliche Bedeutung hat, so will ich davon absehen und mich mit der Feststellung begnügen, dass (57) auch dann anwendbar bleibt, wenn die Einschränkung II fortfällt.

Ist die Einschränkung I nicht erfüllt, so lässt sich mit Hilfe von (57) stets eine untere Schranke des Wertes von $\overset{i}{N}_{\sigma'}$ bilden. Ist nämlich $\sigma'_j = 0$, aber $R_{j-1} \equiv R_j$ durch (H) nicht gefordert, oder sogar verpönt, weil (H) explizite oder implizite $(-R_{j-1}R_j)$ enthält, so kann man zu den Forderungen $(-F_{j-1}R_{j-1})(-F_jR_j)$ jedenfalls widerspruchsfrei noch die Forderung $(-F_jR_{j-1})$ hinzufügen. Durch die Hinzunahme dieser neuen Forderung wird $\overset{i}{N}_{\sigma'}$ jedenfalls nicht grösser. Im solchermassen

erweiterten Bedingungskomplex ist aber die Einschränkung I an der Stelle R_{j-1} nun jedenfalls erfüllt. Durch vollständige Induktion erkennt man hieraus, dass ein Bedingungskomplex, welcher der Einschränkung I nicht Folge leistet, durch Hinzunahme neuer ergänzender widerspruchsfreier Bedingungen in einen Komplex umgewandelt werden kann, wo die Einschränkung I erfüllt ist, also (57) anwendbar wird. Da der Wert der Farbeninvarianten \dot{N}_σ bei der Hinzunahme neuer Bedingungen höchstens kleiner werden kann, so liefert nun (57) jedenfalls eine nichtnegative untere Schranke für den ursprünglichen Wert von \dot{N}_σ . Auf Grund der Schlussbemerkung des § 2 ist hiermit gleichzeitig stets eine nichtnegative untere Schranke für den Wert von \dot{N}_σ in jedem beliebigen Gitterpunkt (σ) gegeben.

Aus den Entwicklungen des vorigen Paragraphen, speziell aus der Identität (57), folgt zwingend

$$(H) \left| \overline{PR_0 R_1 \dots R_{w_1} \times PR_{w_1} \dots R_{w_2} \times \dots \times PR_{w_k} \dots R_{s+1}} \right| \geq 0. \quad (68)$$

Die auf der linken Seite von (68) auftretenden Teilkomplexe sind nicht ganz allgemeiner Natur, da sie allesamt einen gemeinsamen Knoten, nämlich P , enthalten. Die Diagonalen in der Fig. 3 müssen hier also alle in einer Ecke des Bildpolygons zusammenlaufen. Ausserdem enthält (68) scheinbar noch eine Einschränkung: im ersten und letzten Teilkomplex tritt sicher je ein Paar benachbarter Knoten auf, nämlich P, R_0 resp. P, R_{s+1} . Von dieser zuletzt genannten Einschränkung kann man sich aber mit Hilfe von (56) sofort befreien. Setzt man nämlich in (56) R_{s+1} für B , so folgt:

$$\begin{aligned} & (H) \left| \overline{PR_0 \dots R_{w_1} \times \dots \times PR_{w_k} \dots R_{s+1}} \right| = \\ & = (H) \left| \overline{PR_0 \dots R_{w_1} \times \dots \times PR_{w_k} \dots R_s} \right| + \\ & - (H) (-R_{s+1} P) (-R_{s+1} R_{w_k}) \dots (-R_{s+1} R_s) \\ & \left| \overline{PR_0 \dots R_{w_1} \times \dots \times PR_{w_{k-1}} \dots R_{w_k} R_{s+1}} \right|. \quad (69) \end{aligned}$$

Hierin ist nun nach (68) die linke Seite jedenfalls nichtnegativ, desgleichen ist der Subtrahend auf der rechten Seite sicher nichtnegativ, — es wird daher sicherlich auch der Minuend nichtnegativ. In diesem Minuenden ist aber der letzte Teilkomplex von der Einschränkung frei. Auf analoge Weise entfernt man auch die Einschränkung aus dem ersten Teilkomplex. Damit ist bewiesen:

Sind X_1, X_2, \dots, X_k Teilkomplexe mit einem gemeinsamen Knoten, so ist jedenfalls

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_k} \right| \geq 0, \quad (70)$$

wenn (H) mit der Knotenmenge $X_1 X_2 \dots X_k$ konform ist.

In den weiteren Betrachtungen werde ich die hier ausdrücklich erwähnte Forderung der Konformität für (H) als selbstverständlich ansehen und nicht mehr besonders erwähnen.

Enthält (H) einen Widerspruch, d. h. gilt $(H) = 0$, so ist in (70) sicher das Gleichheitszeichen richtig. Ist aber $(H) > 0$, so muss zugegeben werden, dass prinzipiell sowohl das Zeichen $>$, als auch das Zeichen $=$ in Betracht kommen könnte. Gehen wir von der Hypothese des allgemeinen Vierfarbensatzes aus, so folgt mit Hilfe von (57), (69) aber sofort, dass nur das Zeichen $>$ gelten kann. Der allgemeine Vierfarbensatz reduziert sich somit zwangsläufig auf die Behauptung:

Sind X_1, X_2, \dots, X_k Teilkomplexe mit einem allen gemeinsamen Knoten, und ist $(H) > 0$, so ist auch das formale Produkt

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \overline{X_2} \times \dots \times \overline{X_k} \right| > 0. \quad (71)$$

(70) ist bewiesen, (71) dagegen ist nur eine Vermutung.

Einige Konsequenzen aus (70) resp. (71) sollen gleich noch erwähnt werden.

Aus

$$(H) (\pm AB) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \right| = (H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \right| + \\ - (H) (\mp AB) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \right|$$

folgt wegen (70) mit Sicherheit:

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \right| \geq (H) (G) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \right|. \quad (72)$$

Wenn die Vermutung (71) richtig ist, so gilt in (72) bei $(H) > 0$ das Zeichen $>$, sobald (G) ein von (H) unabhängiges Paar²⁸⁾ enthält; widrigenfalls besteht natürlich das Zeichen $=$.

Aus (51) und (70) folgt sicher

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_j} \right| \left| \overline{X_{j+1}} \times \dots \times \overline{X_k} \right| \geq \\ \geq (H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \right| \geq 0. \quad (73)$$

Sollte (71) richtig sein, so gilt hier bei $(H) > 0$ das Zeichen $>$. Durch vollständige Induktion folgt aus (73) und (51) allgemeiner, bei $0 < a < b < \dots < t < k$:

$$(H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_a} \right| \left| \overline{X_{a+1}} \times \dots \times \overline{X_b} \right| \dots \left| \overline{X_{t+1}} \times \dots \times \overline{X_k} \right| \geq \\ \geq (H) \left| \overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_k} \right|. \quad (74)$$

Diese Lesart ist sicher richtig; besteht aber die Vermutung (71) zu Recht, so hat man in (74) bei $(H) > 0$ das Zeichen $>$.

Die Relationen (72), (73), (74) sind bewiesen unter der Voraussetzung, dass X_1, X_2, \dots, X_k alle einen gemeinsamen Knoten aufweisen. Ist aber für ein spezielles Netz, resp. für einen speziellen Netztypus (70) oder (71) auch ohne diese Beschränkung als richtig erkannt, so haben für das betreffende Netz, resp. für den betreffenden Netztypus die entsprechenden Folgerungen (72)–(74) auch unbeschränkte Gültigkeit.

Die Vermutung (71) bildet offenbar eine Verallgemeinerung des im § 4 ausgesprochenen speziellen Diagonalensatzes. Der allgemeine Vierfarbensatz ist in (71) als Spezialfall mit enthalten.

9. Diagonalaggregate in Netzen erster Ordnung.

Es soll nun gezeigt werden, wie sich die Werte der Diagonalaggregate für irreduzible Normalnetze erster Ordnung bestimmen lassen. Ich nehme hierbei für Netze erster Ordnung die Teilkomplexe X_1, X_2, \dots, X_k in allgemeiner Gestalt an, ohne die Existenz eines allen gemeinsamen Knotens P zu fordern.

28) Vgl. ALV § 12.

Die Gesamtheit der Teilkomplexe $X_1, X_2 \dots X_k$ bestimmt in zyklischer Anordnung die Menge der in ihnen enthaltenen Knoten A_1, A_2, \dots, A_p . Ausser diesen Knoten A_j können noch Knotenpaare $(+FF)(-F'F')$ auf dem Netzrand ausgezeichnet sein, jedoch so, dass die A_j durch diese Knotenpaare nicht untereinander getrennt werden. Es mögen die Bezeichnungen des § 5 beibehalten werden: jedem Randbogen $A_j A_{j+1}$ resp. $A_p A_1$ entspreche nach Berücksichtigung der Paare $(+FF)(-F'F')$ eine reduzierte Maschenzahl χ_j resp. χ_p und eine Charakteristik κ_j resp. κ_p ; die Summe $\chi_j + \kappa_j$ werde mit η_j bezeichnet. Berechnet man nach (5) die einzelnen Farbeninvarianten, in welche $(+FF)(-F'F') |X_1 \times \dots \times X_k|$ zerfällt, so erhält man eine Summe von Produkten vom Typus

$$2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot 2^s \cdot a_{\eta_a + \eta_{a'} + \dots - 1} \cdot a_{\eta_b + \eta_{b'} + \dots - 1} \cdot \dots \cdot a_{\eta_t + \eta_{t'} + \dots - 1}, \quad (75)$$

wobei unter $\eta_a, \eta_{a'}, \dots, \eta_b, \eta_{b'}, \dots, \eta_t, \eta_{t'}, \dots$ gewisse Permutationen der Zahlen $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p$ verstanden sind. Dies zeigt aber²⁹⁾, dass das formale Produkt $(+FF)(-F'F') |X_1 \times \dots \times X_k|$ hier jedenfalls eine Vierfarbenfunktion der Argumente $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p$ darstellt. Setzt man demnach für das Netz erster Ordnung

$$\begin{aligned} & (+FF)(-F'F') |X_1 \times \dots \times X_k| = \\ & = 2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot V_{\eta_1, \dots, \eta_p}, \end{aligned} \quad (76)$$

so genügt es die Fundamentalwerte von $V_{\eta_1, \dots, \eta_p}$ (abgekürzt V_η) kennen zu lernen. Die Aufgabe vereinfacht sich bedeutend, wenn man beachtet, dass es ausreichend ist, den Wert von V_η in derjenigen extremen Fundamentalecke zu bestimmen, wo sämtliche Koordinaten η_j gleich 1 sind. Kommt nämlich die Koordinate 0 vor, so ist in dem betreffenden Gitterpunkt sowohl die reduzierte Maschenzahl, als auch die Charakteristik des

29) VF § 2, Formeln (14), (15).

Bogens $A_j A_{j+1}$ gleich 0, d. h. es ist entweder A_j mit A_{j+1} identisch, oder aber (+FF) fordert $A_j \equiv A_{j+1}$; in beiden Fällen braucht man im Diagonalaggregat A_{j+1} nicht besonders zu erwähnen, — die Koordinate η_j kann also einfach fortgelassen werden.

Um die ferneren Entwicklungen kompakter zu schreiben, verwende ich ein zweiwertiges Symbol ζ_t . Es soll $\zeta_t = 1$ sein, wenn t ungerade, dagegen $\zeta_t = 0$, wenn t gerade ist. Bedeutet ε , wie schon früher, die Zahl -1 , so kann man demnach definieren³⁰⁾:

$$\zeta_t = \frac{1}{2}(1 + \varepsilon^{t-1}) = 1^{t-1} - 1^{t-2} + 1^{t-3} - \dots + \varepsilon^{t-1} 1^0. \quad (77)$$

Die Koordinaten η_j verteilen sich auf die einzelnen Teilkomplexe X_1, X_2, \dots, X_k so, dass η_j zum Teilkomplex X_a gehört, sobald A_j und A_{j+1} beide gleichzeitig X_a angehören. Es sei e_a die Anzahl der zum Teilkomplex X_a gehörigen Koordinaten η_j ; den Zahlenwert von V_{η_j} für diejenige Fundamentecke, wo jede Koordinate η_j gleich 1 ist, bezeichne ich durch das Symbol $\{e_1, e_2, \dots, e_k\}$. Enthält X_a genau q_a verschiedene Knoten, so ist im allgemeinen

$$e_a = q_a - n_a, \quad (78)$$

wenn n_a die Anzahl der mit X_a benachbarten Teilkomplexe bedeutet; es ist also $n_a = 0$ für das alleinstehende Diagonalpolynom, $n_a = 1$ für X_1 und X_k im Diagonalaggregat (76), endlich $n_a = 2$ für $1 < a < k$ dortselbst.

Im Falle eines alleinstehenden Diagonalpolynoms hat man nach (39) mit Hilfe des Symbols (77):

$$\{e\} = a_{e-1} + \zeta_{e-1}. \quad (79)$$

Hierbei ist e_1 durch e ersetzt.

Tritt im Symbol $\{e_1, e_2, \dots, e_k\}$ für e_a an einer gewissen Stelle s mal der Reihe nach der Wert 0 auf, so will ich dies nötigenfalls durch die abgekürzte Schreibweise 0^s an der entsprechenden Stelle andeuten, d. h. ich schreibe eventuell

30) Beachtenswert ist die Analogie zwischen der Definition von α_t und ζ_t

$$\begin{aligned} \{e_1, 0^0, e_2\} &\text{ statt } \{e_1, e_2\}, \\ \{e_1, 0^1, e_3\} &\text{ statt } \{e_1, 0, e_3\}, \\ \{e_1, 0^2, e_4\} &\text{ statt } \{e_1, 0, 0, e_4\}, \text{ usw.} \end{aligned}$$

Beim Gebrauch der Relation (78) ist auf eine Möglichkeit singulären Charakters achtzugeben: besteht X_a aus nur 2 Knoten, so können diese 2 Knoten eventuell auch zusammenfallen, d. h. es kann der Fall eintreten, dass $X_a = A_1$. Die Fig. 3 (§ 6) zeigt sofort, dass in solchem Falle notwendigerweise gleichzeitig entweder $X_1 = A_1, X_2 = A_1, \dots, X_{a-1} = A_1$, oder aber $X_{a+1} = A_1, X_{a+2}, \dots, X_k = A_1$ bestehen muss. Infolge von (52) sind diese beiden Annahmen nicht wesentlich verschieden, und man darf sich daher auf die letztgenannte beschränken. Bei $X_a = A_1$ ist nun e_a notwendigerweise gleich 0, unabhängig davon, ob $a = k$ oder aber $1 < a < k$ gilt. Ist X_{a-1} ein Teilkomplex mit wenigstens 2 verschiedenen Knoten, dagegen $X_a = A_1$, so ist bei der Berechnung von e_{a-1} der auf Grund der Vorschrift (78) gefundene Wert um mindestens eine Einheit zu vergrössern. Man erkennt die Ausartung daran, dass dann $e_1 = 0$ oder $e_k = 0$ ist, während in normalen Fällen $e_1 \geq 1, e_k \geq 1$ sein muss.

Es gelten die Formeln

$$\begin{aligned} \{e_1, e_2, \dots, e_a, 0^s, 1\} &= \{e_1, e_2, \dots, e_a + 1\} \\ \{e_1, e_2, \dots, e_a, 0^s\} &= 2^s \cdot \{e_1, e_2, \dots, e_a\}. \end{aligned} \quad (80)$$

Die erstere bezieht sich auf einen speziellen, jedoch normalen Fall, während die letztere den ausgearteten Fall betrifft. Man hat zu beachten, dass bei ein und derselben Knotenanzahl in X_a die zweite Formel für e_a einen um 1 grösseren Wert enthält, als die erste.

Die Richtigkeit der Formeln (80) liest man aus (53) und (54) ab, wenn man berücksichtigt, dass in der betreffenden Fundamentalecke $(+PQ) = 0$ gilt, sobald jeder der Teilkomplexe $X_{a+1}, X_{a+2}, \dots, X_k$ nur die zwei verschiedenen Knoten P, Q enthält.

Ich berechne nun $\{e_1, e_2, \dots, e_k\}$ auf rekurrentem Wege, indem ich annehme, dass bis zu einem gewissen k die Werte

des Symbols $\{e_1, \dots, e_k\}$ schon bekannt sind, — wie dies ja tatsächlich für $k=1$ der Fall ist, wo das Problem durch die Formel (79) erledigt wird.

Aus (80) ergeben sich zunächst die Spezialfälle $s=0$ resp. $s=1$:

$$\begin{aligned} \{e_1, e_2, \dots, e_k, 1\} &= \{e_1, e_2, \dots, e_k + 1\} \\ \{e_1, e_2, \dots, e_k, 0\} &= 2 \cdot \{e_1, e_2, \dots, e_k\}. \end{aligned} \quad (81)$$

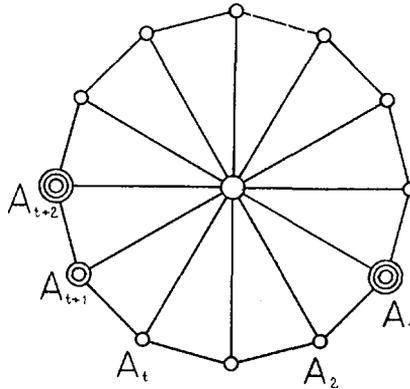


Fig. 4.

Es sei nun $\{e_1, e_2, \dots, e_k, t\}$ bei irgendeinem $t \geq 1$ bekannt und $\{e_1, e_2, \dots, e_k, t+1\}$ gesucht. Zur Erleichterung der Übersicht verweise ich auf die Fig. 4, wo $A_1, A_2, \dots, A_t, A_{t+1}, A_{t+2}$ den Komplex X_{k+1} darstellt (die Paare $(+FF)(-F'F')$ sind unwesentlich und daher fortgelassen). Setzt man in der Identität (56) A_{t+1} an Stelle von B , so folgt:

$$\begin{aligned} & (+FF)(-F'F') \overline{X_1 \times \dots \times X_k \times X_{k+1}} = \\ & = (+FF)(-F'F') \overline{X_1 \times \dots \times X_k \times A_1 A_2 \dots A_t A_{t+2}} + \\ & \quad - (+FE)(-F'F')(-A_{t+1} A_{t+2})(-A_{t+1} A_t) \dots \\ & \quad \dots (-A_{t+1} A_1) \overline{X_1 \times \dots \times X_k A_{t+1}}. \end{aligned} \quad (82)$$

Hierin ist in X_{k+1} für die Koordinaten η_j das Wertsystem $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_t = \eta_{t+1} = 1$ zu setzen. Im Teilkomplex

$A_1 A_2 \dots A_t A_{t+2}$ hat man dann das Wertsystem $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_{t-1} = 1$, $\eta_t = 2$. Im Subtrahenden auf der rechten Seite von (82) liefert der Bedingungskomplex $(-A_{t+1} A_{t+2})(-A_{t+1} A_t) \dots (-A_{t+1} A_1)$ als Beitrag den Faktor $a_1 \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_2 = 1$, während im Teilkomplex $X_k A_{t+1}$ dem Bogen $A_1 A_{t+1}$ die Koordinate $\eta_1 = 1$ und ebenso dem Bogen $A_{t+1} A_{t+2}$ die Koordinate $\eta_2 = 1$ entspricht. Alle übrigen Koordinaten in den Teilkomplexen X_1, X_2, \dots, X_k sind auch auf der rechten Seite von (82) unverändert gleich 1.

Nach der Grundeigenschaft der Vierfarbenfunktionen³¹⁾ berechnet sich der Wert für $\eta_t = 2$ als Summe des Wertes für $\eta_t = 1$ und des doppelten Wertes für $\eta_t = 0$. Letzteren erhält man aber, wenn man η_t einfach weglässt und A_t mit A_{t+2} zusammenfallend denkt.

Wird dies alles in Betracht gezogen, so kann man die Identität (82) nach Entfernung des gemeinsamen Faktors

$$2^f \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_u + \lambda_u - 1}$$

folgendermassen schreiben:

$$\begin{aligned} \{e_1, \dots, e_k, t+1\} &= 2 \{e_1, \dots, e_k, t-1\} + \\ &+ \{e_1, \dots, e_k, t\} - \{e_1, \dots, e_k, t+2\}. \end{aligned} \quad (83)$$

Von (81) ausgehend, findet man demnach:

$$\begin{aligned} \{e_1, \dots, e_k, 2\} &= 2 \cdot \{e_1, \dots, e_k, 0\} + \{e_1, \dots, e_k, 1\} + \\ - \{e_1, \dots, e_k, t+2\} &= 2^2 \cdot \{e_1, \dots, e_k\} + \{e_1, \dots, e_k, 1\} + \\ &- \{e_1, \dots, e_k, t+2\}, \\ \{e_1, \dots, e_k, 3\} &= 2^2 \cdot \{e_1, \dots, e_k\} + 3 \cdot \{e_1, \dots, e_k, 1\} + \\ &- 2 \cdot \{e_1, \dots, e_k, t+2\}, \\ \{e_1, \dots, e_k, 4\} &= 2^2 \cdot 3 \cdot \{e_1, \dots, e_k\} + \\ &+ 5 \cdot \{e_1, \dots, e_k, 1\} - 5 \cdot \{e_1, \dots, e_k, t+2\}. \end{aligned}$$

31) VF § 3, Formel (20).

Diese Ausdrücke, ebenso wie die Ausdrücke (81), genügen allesamt dem Gesetz

$$\begin{aligned} \{e_1, \dots, e_k, t\} &= 4 a_{t-1} \cdot \{e_1, \dots, e_k\} + \\ &+ a_t \cdot \{e_1, \dots, e_k + 1\} - (a_t - \zeta_t) \cdot \{e_1, \dots, e_k + 2\}. \end{aligned} \quad (84)$$

Durch vollständige Induktion folgt mittels (83) die allgemeine Gültigkeit des Bildungsgesetzes (84), denn es ist

$$\begin{aligned} 8 a_{t-2} + 4 a_{t-1} &= 4 a_{(t+1)-1} \quad , \\ 2 a_{t-1} + a_t &= a_{t+1} \\ 2(a_{t-1} - \zeta_{t-1}) + (a_t - \zeta_t) + 1 &= a_{t+1} - 2 \zeta_{t-1} - \zeta_t + 1 = \\ &= a_{t+1} - \zeta_{t+1} - \zeta_{t-1} - \zeta_t + 1 = a_{t+1} - \xi_{t+1} \quad . \end{aligned}$$

Mit Hilfe von (84) und (79) lässt sich der Fall $k=1$ leicht erledigen. Schreibt man s statt e_1 , so folgt:

$$\begin{aligned} \{s, t\} &= 4 a_{t-1} \cdot \{s\} + a_t \cdot \{s + 1\} - (a_t - \zeta_t) \cdot \{s + 2\} = \\ &= 4 a_{t-1} (a_{s-1} + \zeta_{s-1}) + a_t (a_s + \zeta_s) - (a_t - \zeta_t) (a_{s+1} + \zeta_{s+1}) = \\ &= 4 a_{t-1} a_{s-1} + 4 a_{t-1} \zeta_{s-1} + a_t a_s + a_t \zeta_s - a_t a_{s+1} - a_t \zeta_{s+1} + \\ &\quad + \zeta_t a_{s+1} + \zeta_t \zeta_{s+1}. \end{aligned}$$

Schreibt man weiterhin ε für -1 und benutzt die leicht zu verifizierenden Relationen

$$\zeta_{a+1} = \zeta_{a-1}, \quad \zeta_a + \zeta_{a-1} = 1, \quad \zeta_a - \zeta_{a-1} = \varepsilon^{a-1}, \quad \varepsilon^a + 2 \zeta_a = 1, \quad (85)$$

so folgt durch eine Kette von Umformungen:

$$\begin{aligned} \{s, t\} &= 4 a_{t-1} a_{s-1} + a_t (a_s - a_{s+1}) + a_t (\zeta_s - \zeta_{s-1}) + \\ &\quad + 2(a_t + \varepsilon^t) \zeta_{s-1} + \zeta_t (a_s + 2 a_{s-1}) + \varepsilon^{t-1} + \zeta_{t-1}) \zeta_{s-1} = \\ &= 4 a_{t-1} a_{s-1} - 2 a_t a_{s-1} + a_t \varepsilon^{s-1} + 2 a_t \zeta_{s-1} + \\ &\quad + 2 \varepsilon^t \zeta_{s-1} + \zeta_t a_s + 2 \zeta_t a_{s-1} + \varepsilon^{t-1} \zeta_{s-1} + \zeta_{t-1} \zeta_{s-1} = \\ &= 2 a_{s-1} (2 a_{t-1} - a_t) + a_t (\varepsilon^{s-1} + 2 \zeta_{s-1}) + \varepsilon^t \zeta_{s-1} + \\ &\quad + \zeta_t a_s + 2 \zeta_t a_{s-1} + \zeta_{t-1} \zeta_{s-1} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \varepsilon^t a_{s-1} + a_t + \zeta_t a_s + 2 \zeta_t a_{s-1} + \varepsilon^t \zeta_{s-1} + \zeta_{t-1} \zeta_{s-1} = \\
&= 2 a_{s-1} (\varepsilon^t + \zeta_t) + a_t + \zeta_t a_s + \varepsilon^t \zeta_{s-1} + \zeta_{t-1} \zeta_{s-1} = \\
&= 2 a_{s-1} \zeta_{t-1} + a_t + \zeta_t a_s + \varepsilon^t \zeta_{s-1} + \zeta_{t-1} \zeta_{s-1} = \\
&= (a_s + \varepsilon^s) \zeta_{t-1} + a_t + \zeta_t a_s + \varepsilon^t \zeta_{s-1} + \zeta_{t-1} \zeta_{s-1} = \\
&= a_s (\zeta_{t-1} + \zeta_t) + a_t + \zeta_{t-1} \varepsilon^s + \varepsilon^t \zeta_{s-1} + \zeta_{t-1} \zeta_{s-1} = \\
&= a_s + a_t + \zeta_{t-1} \varepsilon^s + \varepsilon^t \zeta_{s-1} + \zeta_{t-1} \zeta_{s-1} = \\
&= a_s + a_t + f_{s, t} .
\end{aligned} \tag{86}$$

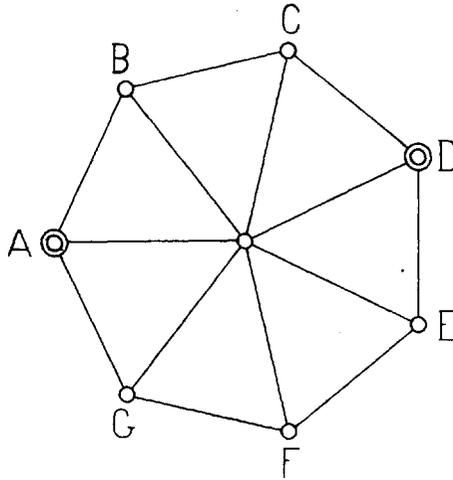


Fig. 5.

Hier ist $f_{s, t}$ dreiwertig, nämlich gleich 0, 3 oder -1 , je nachdem s, t beide ungerade, beide gerade, oder endlich inkongruent nach dem Modul 2 sind. Mit Hilfe von (77) findet man auch

$$f_{s, t} = \frac{1}{4} \cdot \left[1 + 3 (\varepsilon^s + \varepsilon^t) + 5 \varepsilon^{s+t} \right] . \tag{87}$$

Für das als Kontrollbeispiel gewählte, in der Fig. 5 dargestellte Netz ergibt sich aus (86):

$$|\overline{ABCD} \times \overline{DEFGA}| = \{ 3, 4 \} = a_3 + a_4 - 1 = 3 + 5 - 1 = 7 .$$

Andererseits ist nach der Definition (49):

$$\begin{aligned}
 \overline{ABCD \times DEFGA} &= [(+AC) + (+AD) + (+BD)] \\
 &[-E + (+DF) + (+DG) + (+DA) + (+EG) + (+EA) + \\
 &+ (+FA) - (+ADF)] - [-3E + (+AC) + (+AD) + \\
 &+ (+AE) + (+AF) + (+BD) + (+BE) + (+BF) + \\
 &+ (+BG) + (+CE) + (+CF) + (+CG) + (+DF) + \\
 &+ (+DG) + (+EG) - (+ACE) - (+ACF) - (+ADF) + \\
 &- (+BDF) - (+BDG) - (+BEG) - (+CEG)] = \\
 &= 3E - 2(+AC) - 2(+BD) - (+AD) - (+AE) + \\
 &- (+AF) - (+BE) - (+BF) - (+BG) - (+CE) + \\
 &- (+CF) - (+CG) - (+DF) - (+DG) - (+EG) + \\
 &+ 2(+ACE) + 2(+ACF) + 2(+ADF) + 2(+BDF) + \\
 &+ 2(+BDG) + (+BEG) + (+CEG) + (+AC)(+DF) + \\
 &+ (+AC)(+DG) + (+AC)(+EG) + (+AD)(+EG) + \\
 &+ (+BD)(+EG) + (+BD)(+EA) + (+BD)(+FA),
 \end{aligned}$$

wobei die mit Widersprüchen behafteten Farbeninvarianten schon fortgelassen sind. Berechnet man hier nun die einzelnen Summanden nach der Formel (5), so folgt:

$$\begin{aligned}
 \overline{ABCD \times DEFGA} &= 3a_6 - 2^2 a_1 a_4 - 2^2 a_1 a_4 - 2a_2 a_3 - 2a_2 a_3 + \\
 &- 2a_1 a_4 - 2a_2 a_3 - 2a_2 a_3 - 2a_1 a_4 - 2a_1 a_4 - 2a_2 a_3 - 2a_2 a_3 + \\
 &- 2a_1 a_4 - 2a_2 a_3 - 2a_1 a_4 + 2^3 a_1 a_1 a_2 + 2^3 a_1 a_1 a_2 + 2^3 a_1 a_1 a_2 + \\
 &+ 2^3 a_1 a_1 a_2 + 2^3 a_1 a_1 a_2 + 2^2 a_1 a_1 a_2 + 2^2 a_1 a_1 a_2 + 2^2 a_1 a_1 a_2 + \\
 &+ 2^2 a_1 a_1 a_2 + 2^2 a_1 a_1 a_2 = \\
 &= 3a_6 - 2 \cdot 2^2 a_1 a_4 - 5 \cdot 2 a_1 a_4 - 7 \cdot 2 a_2 a_3 + 5 \cdot 2^3 a_1 a_1 a_2 + \\
 &+ 9 \cdot 2^2 a_1 a_1 a_2 = 3 \cdot 21 - 8 \cdot 5 - 10 \cdot 5 - 14 \cdot 3 + 40 + 36 = \\
 &= 63 - 40 - 50 - 42 + 40 + 36 = 7,
 \end{aligned}$$

was vorher auf viel kürzerem Wege gefunden wurde.

Auf die Ausdrücke für die Fundamentalwerte der höheren Diagonalaggregate brauche ich nicht genauer einzugehen; ich

beschränke mich darauf, allgemein zu zeigen, dass sie positiv sind, sobald $(+FF)(-F'F')$ keinen Widerspruch enthält.

Aus (79) ist ersichtlich, dass $\{e\}$ in allen Fällen positiv ist, ausgenommen $e=1$. Da ein Netz erster Ordnung sicher mindestens 3 Maschen enthalten muss, so ist der Fundamentalwert $\{1\}$ überhaupt nur so denkbar, dass tatsächlich ein Bedingungskomplex $(+FF)(-F'F')$ auftritt, der vom Gesamtnetz nur eine Masche freilässt, wobei die Randknoten dieser Masche infolge von $(+FF)$ notwendig identisch gefärbt werden müssen, — das bedeutet aber einen Widerspruch, da diese beiden Randknoten benachbart sind.

Aus (86) folgt, dass $\{s, t\}$ positiv ist, ausgenommen die beiden Fälle $\{1, 0\}$ und $\{0, 1\}$. Wieder zeigt aber dieselbe Schlusskette, dass $(+FF)(-F'F')$ in diesem Falle notwendig existieren und dabei sicher einen Widerspruch enthalten muss. Dasselbe gilt für jeden Fundamentalwert vom Typus $\{0^a, 1, 0^b\}$.

Ich nehme nun an, es sei bewiesen, dass bis zu einem gewissen k der Fundamentalwert stets positiv ausfällt, ausgenommen den Fall, wo er vom Typus $\{0^a, 1, 0^b\}$ ist. Es lässt sich dann folgendermassen zeigen, dass auch für $k+1$ dieselbe Eigenschaft besteht:

Man beachte zunächst die Beziehungen

$$\begin{aligned} 4a_{t-1} - 2(a_t - \zeta_t) &= 2(2a_{t-1} - a_t) + 2\zeta_t = \\ &= 2(\varepsilon^t + \zeta_t) = 2\zeta_{t-1} \geq 0, \end{aligned}$$

also

$$4a_{t-1} \geq 2(a_t - \zeta_t),$$

und (bei nichtnegativem t)

$$a_t \geq a_t - \zeta_t \geq 0.$$

Weil nun

$$\{e_1, \dots, e_k\}, \{e_1, \dots, e_k + 1\}, \{e_1, \dots, e_k + 2\}$$

nach der Voraussetzung nichtnegative Zahlen bedeuten, so ist

$$\begin{aligned} \{e_1, \dots, e_k, t\} &= 4a_{t-1} \{e_1, \dots, e_k\} + \\ &+ a_t \{e_1, \dots, e_k + 1\} - (a_t - \zeta_t) \{e_1, \dots, e_k + 2\} \geq \\ &\geq (a_t - \zeta_t) \left[2\{e_1, \dots, e_k\} + \{e_1, \dots, e_k + 1\} + \right. \\ &\quad \left. - \{e_1, \dots, e_k + 2\} \right]. \end{aligned} \tag{88}$$

Hierin ist die eckige Klammer sicher positiv, da dieselbe Formel (84) ergibt:

$$\begin{aligned}
 & 2 \{ e_1, \dots, e_k \} + \{ e_1, \dots, e_k + 1 \} - \{ e_1, \dots, e_k + 2 \} = \\
 & = 8 a_{e_k - 1} \{ e_1, \dots, e_{k-1} \} + 2 a_{e_k} \{ e_1, \dots, e_{k-1} + 1 \} + \\
 & \quad - 2 (a_{e_k} - \xi_{e_k}) \{ e_1, \dots, e_{k-1} + 2 \} + \\
 & \quad + 4 a_{e_k} \{ e_1, \dots, e_{k-1} \} + a_{e_k + 1} \{ e_1, \dots, e_{k-1} + 1 \} + \\
 & \quad - (a_{e_k + 1} - \xi_{e_k + 1}) \{ e_1, \dots, e_{k-1} + 2 \} + \\
 & - 4 a_{e_k + 1} \{ e_1, \dots, e_{k-1} \} - a_{e_k + 2} \{ e_1, \dots, e_{k-1} + 1 \} + \\
 & \quad + (a_{e_k + 2} - \xi_{e_k + 2}) \{ e_1, \dots, e_{k-1} + 2 \} = \\
 & = (2 \xi_{e_k} + \xi_{e_k - 1} - \xi_{e_k}) \{ e_1, \dots, e_{k-1} + 2 \} = \\
 & = \{ e_1, \dots, e_{k-1} + 2 \} > 0,
 \end{aligned}$$

denn $\{ e_1, \dots, e_{k-1} + 2 \}$ ist sicher nicht vom Typus $\{ 0^a, 1, 0^b \}$. Aus (88) folgt somit, dass bei $t > 1$ der Fundamentalwert $\{ e_1, \dots, e_k, t \}$ positiv ist, denn für $t > 1$ ist der Faktor $(a_t - \xi_t)$ positiv.

Es bleiben noch die zweifelhaften Fälle $t = 0$ und $t = 1$ zu untersuchen. Hier entscheiden sofort die Relationen (81):

Ist $\{ e_1, \dots, e_k \}$ vom Typus $\{ 0^a, 1, 0^b \}$, so gehört sicher auch $\{ e_1, \dots, e_k, 0 \}$ zu demselben Typus, und nach (81) sind beide Fundamentalwerte gleichzeitig 0; ist aber $\{ e_1, \dots, e_k \}$ von diesem Typus verschieden, so gilt dasselbe für $\{ e_1, \dots, e_k, 0 \}$, und beide Fundamentalwerte sind wegen (81) sicherlich positiv. Ist ferner $\{ e_1, \dots, e_k + 1 \}$ zum Typus $\{ 0^a, 1, 0^b \}$ gehörig, so muss $e_1 = e_2 = \dots = e_k = 0$ sein, und $\{ e_1, \dots, e_k, 1 \}$ ist vom Typus $\{ 0^a, 1 \}$; nach (81) ist zugleich $\{ e_1, \dots, e_k, 1 \} = 0$. Ist aber $\{ e_1, \dots, e_k + 1 \}$ vom Typus $\{ 0^a, 1, 0^b \}$ verschieden, so ist auch $\{ e_1, \dots, e_k, 1 \}$ nicht zu

diesem Typus gehörig, und nach (81) sind beide Fundamentalwerte dann positiv. Damit ist die Behauptung bewiesen.

Hieraus folgt nun aber sofort, dass für jedes irreduzible Normalnetz erster Ordnung die im § 8 formulierte Verallgemeinerung (71) des speziellen Diagonalsatzes richtig ist, und zwar sogar dann noch, wenn von den Teilkomplexen nicht die Existenz eines allen gemeinsamen Knotens P gefordert ist, denn eine solche Einschränkung ist im vorliegenden § 9 nicht gestellt.

Ist nämlich $(H) = (+FF)(-F'F')$ widerspruchsfrei, so kommt nur ein Gitterpunkt (η) in Betracht, der von einer Fundamentalecke vom Typus $\{0^a, 1, 0^b\}$ verschieden ist. Drückt man also $V_{\eta_1}, \dots, \eta_p$ in (76) durch die Fundamentalwerte aus³²⁾, so lässt sich bei $\eta_1 > 1$ jedenfalls eine solche Kombination a, b, c, \dots finden, dass $\alpha_{\eta_2-1} \dots \alpha_{\eta_{a-1}-1} \alpha_{\eta_a} \alpha_{\eta_{a+1}-1} \dots \alpha_{\eta_b} \dots \alpha_{\eta_c} \dots \alpha_{\eta_p-1}$ positiv wird; dann verschwinden sicher nicht die Koeffizienten

$$2^q \alpha_{\eta_1-1} \alpha_{\eta_2-1} \dots \alpha_{\eta_a} \dots \alpha_{\eta_b} \dots \alpha_{\eta_c} \dots \alpha_{\eta_p-1},$$

$$2^{q-1} \alpha_{\eta_1} \alpha_{\eta_2-1} \dots \alpha_{\eta_a} \dots \alpha_{\eta_b} \dots \alpha_{\eta_c} \dots \alpha_{\eta_p-1}$$

in der Darstellung der genannten Vierfarbenfunktion. Da die Fundamentalwerte, mit denen diese Koeffizienten entsprechend zu multiplizieren sind, nicht beide gleichzeitig zum Typus $\{0^a, 1, 0^b\}$ gehören können, so liefert in der Darstellung mindestens eines der beiden entsprechenden Glieder einen positiven Beitrag, während negative Beiträge überhaupt nicht vorkommen. V_η ist daher positiv. Lässt sich aber die Annahme $\eta_1 > 1$ nicht machen, so hat man es mit einer Fundamentalecke zu tun, und dieser Fall ist durch die früheren Betrachtungen schon erledigt. Da ein Faktor $\alpha_{\psi_u + \tau_u}$ resp. $\alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1}$ in (76) nur dann verschwindet, wenn $(+FF)(-F'F')$ einen Widerspruch enthält, so ist die Verallgemeinerung des speziellen Diagonalsatzes hier jedenfalls richtig.

32) VF § 3, Formel (18).

10. Reduktion der Farbeninvariante im allgemeinen Falle.

Es bietet nun prinzipiell keine Schwierigkeiten, nichtnegative untere Schranken für $N_{(L)}^i(-FR)$ auch dann anzugeben, wenn (L) nicht nur, wie im § 2, ausschliesslich Forderungen $(+FF)(-F'F')(+RR)(-R'R')$, sondern auch noch solche vom Typus $(+FR)$ enthält.

Es möge $(+FR)$ aus den Paaren $(+F_1R_1), (+F_2R_2), \dots, \dots, (+F_pR_p)$ bestehen. Die negativen Paare sollen mit Hilfe

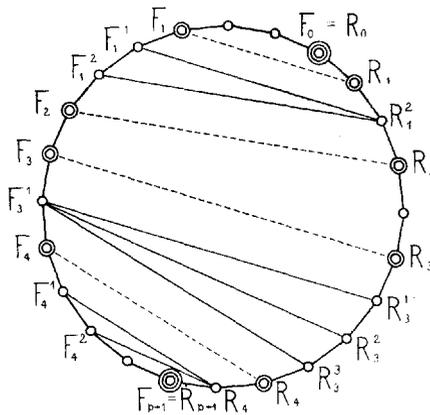


Fig. 6.

zweier Indizes k, j als $(-F_j^k R_j^k)$ bezeichnet werden, und zwar so, dass F_j^k zum Fächerbogen $F_j F_{j+1}$, und R_j^k zum Residuumrandbogen $R_j R_{j+1}$ gehört³³⁾. $F_0 = R_0$ und $F_{p+1} = R_{p+1}$ seien die beiden Knoten, wo Fächer und Residuumrand aneinanderstossen. Man darf annehmen, dass F_j^k von F_j und von F_{j+1} verschieden ist, desgleichen, dass R_j^k von R_j und von R_{j+1} verschieden ist, da widrigenfalls $(-F_j^k R_j^k)$ durch eine Bedingung vom Typus $(-F'F')$ resp. $(-R'R')$ ersetzt werden dürfte. Wohl aber kann F_j^k mit F_j^{k+1} , oder auch R_j^k mit R_j^{k+1} zusammenfallen.

Zur besseren Übersicht der Lagenverhältnisse denke man sich den Netzrand auf ein Bildpolygon abgebildet und die Bindungen zu Paaren durch Diagonalen angedeutet. In der Fig. 6

33) Vgl. VF § 8.

sind positive Bedingungen durch punktierte Diagonalen, negative Bedingungen durch ausgezogene Diagonalen dargestellt, Da ich mich immer nur auf Auslesen³⁴⁾ von Paaren beschränke, so dürfen keine zwei Diagonalen im Bilde sich kreuzen. In der Fig. 6 sind Bedingungen vom Typus $(+FF)(-F'F')(+RR)(-R'R')$ als unwesentlich angesehen und daher nicht angedeutet; im allgemeinen Falle hätte man aber auch solche Bedingungen zu berücksichtigen. Für Diagonalen FR kämen dann nur diejenigen Endpunkte in Betracht, die nicht „unerreichbar“, d. h. nicht von Paaren $(+FF)(-F'F')(+RR)(-R'R')$ überdeckt sind. Redet man entsprechend von „freien“ und „verdeckten“ Knoten, so erscheint es zweckmässig, auch die Knoten $F_0, F_1, F_2, \dots, F_p, F_{p+1}, R_0, R_1, R_2, \dots, R_{p+1}$ als verdeckt anzusehen.

Es kann vorkommen, dass freie Knoten vorhanden sind, die zu neuen Diagonalen vom Typus FR Anlass geben; diese neuen Diagonalen dürfen natürlich die schon vorhandenen nicht kreuzen. Sind jedoch solche freie Knoten nicht zur Verfügung, so sage ich, der Bedingungskomplex sei ein „gesättigter“. Sind passende freie Knoten vorhanden, so lässt sich der beliebig gegebene Komplex durch Hinzunahme neuer Bindungen FR allemal in einen gesättigten verwandeln. Da bei der Hinzunahme neuer Bedingungen der Zahlenwert der Farbeninvariante jedenfalls nicht grösser wird, so liefert der Übergang zu einem gesättigten Bedingungskomplex stets eine nichtnegative untere Schranke für den Wert der ursprünglichen Farbeninvariante $N_{(L)}(-FR)$. Beschränkt man sich beim Sättigungsprozess auf die Hinzunahme neuer ausschliesslich negativer Bedingungen, so kann im gesättigten Bedingungskomplex kein Widerspruch auftreten, der nicht schon im ursprünglichen, ungesättigten Komplex da wäre. Ein Widerspruch könnte nämlich durch neu hinzukommende Diagonalbindungen nur dann entstehen, wenn zwei punktiert verbundene Knoten infolge der neuen Bindungen auch noch durch ausgezogene Diagonalen verbunden erscheinen; da aber die Enden punktierte Diagonalen, der oben getroffenen Übereinkunft gemäss, den verdeckten Knoten zugezählt wurden, so kann eine neue ausgezogene Diagonale FR überhaupt nicht dort münden, wo schon eine punktierte mündet.

34) Vgl. ALV § 12.

Bei der Sättigung mit ausgezogenen Diagonalen kann man sich auch auf einzelne Teilpolygone $F_j R_j R_{j+1} F_{j+1}$ beschränken.

Die Berechnung einer unteren Schranke für $\dot{N}_{(L)}^i(-FR)$ vollzieht sich nun nach folgenden Schema:

Ich nehme zunächst an, dass nur ein einziges Teilpolygon $F_j R_j R_{j+1} F_{j+1}$ überhaupt „negative“ (also ausgezogene) Diagonalen FR enthält. Man sättige dieses einzige Teilpolygon mit negativen Diagonalen FR und wende hierauf die Formeln (8) und (4) an. Dadurch erscheint dann $\dot{N}_{(L)}^i(-FR)$ als eine Summe solcher Glieder dargestellt, die allesamt formal den gemeinsamen Faktor

$$2^f \cdot \prod_u a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod_v a_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\ \cdot (H) \prod_{j=1}^p (-PR_j) \prod_{w=1}^j \{ 2 a_{\varrho_w + \mu_w - 1} (+R_{w-1} R_w) + \\ + a_{\varrho_w + \mu_w} (-R_{w-1} R_w) \} \\ \prod_{w=j+2}^{p+1} \{ 2 a_{\varrho_w + \mu_w - 1} (+R_{w-1} R_w) + a_{\varrho_w + \mu_w} (-R_{w-1} R_w) \} \quad (89)$$

enthalten. Dieser Komplex ist mit einem gewissen Polynom Q_{j+1} zu multiplizieren, in welchem jedes Glied noch mit dem Faktor $(-PR_j)(-PR_{j+1})$ versehen werden darf, weil letzterer schon in (89) auftritt. Die Berechnung von Q_{j+1} lässt sich genau nach den Methoden der vorhergehenden Paragraphen durchführen, nur ist R_0 jetzt durch R_j , und R_{s+1} durch R_{j+1} zu ersetzen. Die im § 7 implicite benutzten Forderungen $(-PR_0)(-PR_{s+1})$, die dort identisch erfüllt waren, sind hier infolge des explicite auftretenden Faktors $(-PR_j)(-PR_{j+1})$ entsprechenderweise erfüllt. Da es sich um einen gesättigten Bedingungskomplex handelt, hat man es mit einer Fundamentecke zu tun, wenn man sich nötigenfalls eine genügende Anzahl von Bedingungen $(+FF)(-F'F')$ auf dem Fächerbogen $F_j F_{j+1}$ hinzugenommen denkt, jedoch so, dass dadurch in die früheren Bedingungen kein Widerspruch hineingetragen wird. Es ist daher Q_{j+1} gleich einem gewissen, aus dem Knotenkomplex $P, R_j, R_j^1, R_j^2, \dots, R_{j+1}$ konstituierten Diagonalaggregat:

$$Q_{j+1} = \left| \overline{X_{j+1}^1} \times \overline{X_{j+1}^2} \times \dots \times \overline{X_{j+1}^k} \right|. \quad (90)$$

Die untere Schranke für $N_{(L)(-FR)}^i$ ist gleich dem formalen Produkt des Ausdrucks (89) mit dem Diagonalaggregat (90).

Nehme ich nun einen Komplex $(L)(-FR)$, wo genau 2 Teilpolygone „negative“ Diagonalbindungen aufweisen, so kann ich mir diese beiden Teilpolygone gesättigt denken und im übrigen analog verfahren. Mit Hilfe von (8) folgt dann, dass ein Diagonalaggregat vom Typus (90) sicher überall als gemeinsamer Faktor auftritt, während das übrigbleibende Polynom einem neuen Diagonalaggregat gleichwertig ist.

Durch vollständige Induktion gelangt man zu der Erkenntnis, dass eine nichtnegative untere Schranke für $N_{(L)(-FR)}^i$ erhalten wird, wenn man in dem Ausdruck (4) für

$$N_{(L)}^i = N_{(+FF')(-F'F')(+RR)(-R'R')(+F_1R_1)(+F_2R_2)\dots(+F_pR_p)}^i$$

jede Klammer

$$\left\{ 2 \alpha_{\varrho_w + \mu_w - 1} (+R_{w-1}R_w) + \alpha_{\varrho_w + \mu_w} (-R_{w-1}R_w) \right\}$$

durch je ein gewisses Diagonalaggregat ersetzt, sobald das betreffende Teilpolygon $F_{w-1}R_{w-1}R_wF_w$ überhaupt negative Diagonalen FR aufzunehmen imstande ist. Die betreffende Schleifenklammer wird also sozusagen in ein Diagonalaggregat „aufgelöst“. Eine solche „Auflösung“ ist aber nur dann möglich, wenn für das bezügliche Teilpolygon $\varrho_w + \mu_w > 1$ gilt, denn sonst ständen auf dem Fächerbogen $F_{w-1}F_w$ keine „freien“ Knoten für negative Diagonalbindungen FR zur Verfügung. Die Annahme $\varrho_w + \mu_w = 0$ bietet kein Interesse, da eine der beiden Forderungen $(+F_jR_j)$, $(+F_{j-1}R_{j-1})$ dann in eine Forderung vom Typus $(+RR)$ umgeformt werden kann. Bei der Annahme $\varrho_w + \mu_w = 1$ reduziert sich die Schleifenklammer auf die Forderung $(-R_{w-1}R_w)$. In den Fällen $\varrho_w + \mu_w > 1$, wo dennoch keine negative Diagonalbindung im Teilpolygon möglich ist (weil freie R -Knoten nicht vorhanden sind), gilt sicher

$$\begin{aligned} (-R_{w-1}R_w) &\leq 2 \alpha_{\varrho_w + \mu_w - 1} (+R_{w-1}R_w) + \\ &+ \alpha_{\varrho_w + \mu_w} (-R_{w-1}R_w) \end{aligned}$$

Die untere Schranke wird dann jedenfalls erniedrigt, wenn man die Schleifenklammer durch $(-R_{w-1}R_w)$ ersetzt; nach dem Vo-

rigen ist diese Schranke demnach immer noch nichtnegativ, da sie der Annahme $\varrho_w + \mu_w = 1$ entspricht.

Fasst man alles Gesagte zusammen, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \dot{N}_{(L)(-FR)}^i &= 2^f \cdot \prod \alpha_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod \alpha_{\varphi_v + \lambda_v - 1} \cdot \\ &\cdot (H) \prod_{j=1}^p (-PR_j) \prod_{j=1}^{p+1} |X_j^1 \times \dots \times X_j^{k_j}|. \end{aligned} \quad (91)$$

Hierbei kann für gewisse j auch $k_j = 0$ sein, das Diagonalaggregat also in Wegfall kommen. In den Bedingungskomplex (H) geht dann für jede solche Stelle die Forderung $(-R_{j-1}R_j)$ ein.

Es ist nun in (91) zu beachten, dass der Bedingungskomplex $(H) \prod (-PR_j)$ Paare enthält, welche die Knoten des Komplexes $X_1^1 X_1^2 \dots X_j^h \dots X_{p+1}^{k_{p+1}}$ untereinander trennen. Diese Trennung ist aber eine derartige, dass $X_j^1 X_j^2 \dots X_j^{k_j}$ bei jedem j stets nur untereinander nicht getrennte Knoten enthält. Man erkennt daher, dass nach Ausführung der formalen Multiplikation nirgends Farbeninvarianten mit sich „kreuzenden“ Bedingungs-paaren auftreten. In diesem Sinne ist also dennoch der Bedingungskomplex $(H) \prod (-PR_j)$ mit dem in (91) auftretenden Produkt aus Diagonalaggregaten „konform“.

Sämtliche Teilkomplexe $X_1^1, X_1^2, \dots, X_j^h, \dots, X_{p+1}^{k_{p+1}}$ in (91) besitzen offenbar einen gemeinsamen Knoten, nämlich P .

Aus (91) folgt nun

$$(H) (-PR_1) (-PR_2) \dots (-PR_p) \prod_{j=1}^{p+1} |X_j^1 \times \dots \times X_j^{k_j}| \geq 0, \quad (92)$$

da der links stehende Ausdruck eine gewisse Farbeninvariante im Netz nächsthöherer Ordnung darstellt. $(H) (-PR_1) \dots (-PR_p)$ muss hierbei in der beschriebenen Weise mit den einzelnen Diagonalaggregaten des formalen Produktes konform sein; die Teilkomplexe X_j^h müssen allesamt P als gemeinsamen Knoten besitzen; der Teilkomplex X_j^1 muss die Knoten P und R_{j-1} , der Teilkomplex $X_j^{k_j}$ die Knoten P und R_j enthalten. Als Spezialfall $p = 0$ ist in (92) die Relation (70) mitenthalten. (92) bildet eine weitgehende, wenn auch nicht die weiteste, Verallgemeinerung des speziellen Diagonalensatzes, wenn man die Hypothese hin-

zugefügt, dass das Gleichheitszeichen nur dann Geltung hat, falls $(H)(-PR_1)(-PR_2) \dots (PR_p)$ für sich alleinstehend schon einen Widerspruch enthält. Diese Verallgemeinerung ergibt sich zwingend aus der Hypothese des allgemeinen Vierfarbensatzes.

11. Kontrollbeispiel.

Zur Verdeutlichung und Kontrolle der abgeleiteten Relationen gebe ich eine Tabelle der Vierfarbenbezeichnungen des in der Fig. 7 dargestellten Netzes zweiter Ordnung. Auf Grund der

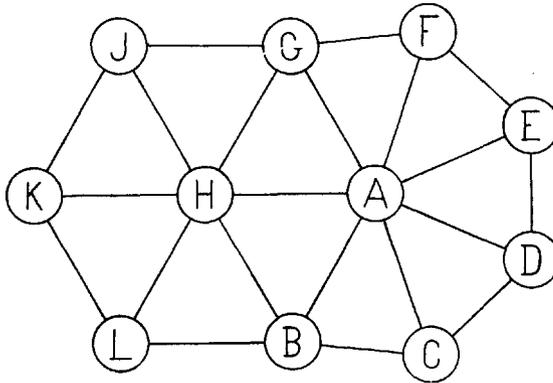


Fig. 7.

Formeln (4) und (5) ist die Gesamtzahl dieser Vierfarbenbezeichnungen gleich $4 a_3 a_4 + a_4 a_5 = 115$.

Das Netz kann auf doppelte Weise in Fächer und Residuum gespalten werden: nimmt man (H) als Zentrum, $GJKLBH$ als Fächer, so haben wir die Zerlegung, die ich abgekürzt als „Fächer links“ bezeichnen werde; A als Zentrum, $GFEDCBA$ als Fächer, liefert die Zerlegung „Fächer rechts“. Jede Berechnung kann sowohl der einen, als auch der anderen Zerlegungsart entsprechend durchgeführt werden; die Endresultate müssen natürlich übereinstimmen. Dieses Prinzip, das ein gutes Mittel zur Kontrolle sämtlicher Rechnungen enthält, gestattet vielleicht, bei entsprechendem Ausbau, das arithmetische Vierfarbenproblem einer gruppentheoretischen Analyse zu unterwerfen, da die Funktionen in den Formeln sich stets gegenüber gewissen Vertauschungen der Argumente invariant verhalten müssen.

Tabelle der Vierfarbenbezeichnungen für
das Netz Fig. 7.

ABCD EFGH JKL			ABCD EFGH JKL			ABCD EFGH JKL					
1.	<i>abcb</i>	<i>cbcd</i>	<i>aba</i>	41.	<i>abcb</i>	<i>debc</i>	<i>dad</i>	81.	<i>abcd</i>	<i>bdbd</i>	<i>cac</i>
2.	<i>abcb</i>	<i>cbcd</i>	<i>abc</i>	42.	<i>abcb</i>	<i>debc</i>	<i>dba</i>	82.	<i>abcd</i>	<i>bdbd</i>	<i>cba</i>
3.	<i>abcb</i>	<i>cbcd</i>	<i>aca</i>	43.	<i>abcb</i>	<i>debc</i>	<i>dbd</i>	83.	<i>abcd</i>	<i>bdbd</i>	<i>cbe</i>
4.	<i>abcb</i>	<i>cbcd</i>	<i>bac</i>	44.	<i>abcb</i>	<i>debd</i>	<i>aba</i>	84.	<i>abcd</i>	<i>bded</i>	<i>aba</i>
5.	<i>abcb</i>	<i>cbcd</i>	<i>bca</i>	45.	<i>abcb</i>	<i>debd</i>	<i>abc</i>	85.	<i>abcd</i>	<i>bded</i>	<i>abc</i>
6.	<i>abcb</i>	<i>cbdc</i>	<i>aba</i>	46.	<i>abcb</i>	<i>debd</i>	<i>aca</i>	86.	<i>abcd</i>	<i>bded</i>	<i>aca</i>
7.	<i>abcb</i>	<i>cbdc</i>	<i>abd</i>	47.	<i>abcb</i>	<i>debd</i>	<i>cac</i>	87.	<i>abcd</i>	<i>bded</i>	<i>bac</i>
8.	<i>abcb</i>	<i>cbdc</i>	<i>ada</i>	48.	<i>abcb</i>	<i>debd</i>	<i>cba</i>	88.	<i>abcd</i>	<i>bded</i>	<i>bca</i>
9.	<i>abcb</i>	<i>cbdc</i>	<i>bad</i>	49.	<i>abcb</i>	<i>debd</i>	<i>cbe</i>	89.	<i>abcd</i>	<i>cbcd</i>	<i>aba</i>
10.	<i>abcb</i>	<i>cbdc</i>	<i>bda</i>	50.	<i>abcb</i>	<i>dedc</i>	<i>aba</i>	90.	<i>abcd</i>	<i>cbcd</i>	<i>abc</i>
11.	<i>abcb</i>	<i>cdbe</i>	<i>aba</i>	51.	<i>abcb</i>	<i>dedc</i>	<i>abd</i>	91.	<i>abcd</i>	<i>cbcd</i>	<i>aca</i>
12.	<i>abcb</i>	<i>cdbe</i>	<i>abd</i>	52.	<i>abcb</i>	<i>dedc</i>	<i>ada</i>	92.	<i>abcd</i>	<i>cbcd</i>	<i>bac</i>
13.	<i>abcb</i>	<i>cdbe</i>	<i>ada</i>	53.	<i>abcb</i>	<i>dedc</i>	<i>bad</i>	93.	<i>abcd</i>	<i>cbcd</i>	<i>bca</i>
14.	<i>abcb</i>	<i>cdbe</i>	<i>dad</i>	54.	<i>abcb</i>	<i>dedc</i>	<i>bda</i>	94.	<i>abcd</i>	<i>cbdc</i>	<i>aba</i>
15.	<i>abcb</i>	<i>cdbe</i>	<i>dba</i>	55.	<i>abcd</i>	<i>bcbc</i>	<i>aba</i>	95.	<i>abcd</i>	<i>cbdc</i>	<i>abd</i>
16.	<i>abcb</i>	<i>cdbe</i>	<i>dbd</i>	56.	<i>abcd</i>	<i>bcbc</i>	<i>abd</i>	96.	<i>abcd</i>	<i>cbdc</i>	<i>ada</i>
17.	<i>abcb</i>	<i>cdbd</i>	<i>aba</i>	57.	<i>abcd</i>	<i>bcbc</i>	<i>ada</i>	97.	<i>abcd</i>	<i>cbdc</i>	<i>bad</i>
18.	<i>abcb</i>	<i>cdbd</i>	<i>abc</i>	58.	<i>abcd</i>	<i>bcbc</i>	<i>dad</i>	98.	<i>abcd</i>	<i>cbdc</i>	<i>bda</i>
19.	<i>abcb</i>	<i>cdbd</i>	<i>aca</i>	59.	<i>abcd</i>	<i>bcbc</i>	<i>dba</i>	99.	<i>abcd</i>	<i>cdbe</i>	<i>aba</i>
20.	<i>abcb</i>	<i>cdbd</i>	<i>cac</i>	60.	<i>abcd</i>	<i>bcbc</i>	<i>dbd</i>	100.	<i>abcd</i>	<i>cdbe</i>	<i>abd</i>
21.	<i>abcb</i>	<i>cdbd</i>	<i>cba</i>	61.	<i>abcd</i>	<i>bcbd</i>	<i>aba</i>	101.	<i>abcd</i>	<i>cdbe</i>	<i>ada</i>
22.	<i>abcb</i>	<i>cdbd</i>	<i>cbe</i>	62.	<i>abcd</i>	<i>bcbd</i>	<i>abe</i>	102.	<i>abcd</i>	<i>cdbe</i>	<i>dad</i>
23.	<i>abcb</i>	<i>cdcd</i>	<i>aba</i>	63.	<i>abcd</i>	<i>bcbd</i>	<i>aca</i>	103.	<i>abcd</i>	<i>cdbe</i>	<i>dba</i>
24.	<i>abcb</i>	<i>cdcd</i>	<i>abc</i>	64.	<i>abcd</i>	<i>bcbd</i>	<i>cac</i>	104.	<i>abcd</i>	<i>cdbe</i>	<i>dbd</i>
25.	<i>abcb</i>	<i>cdcd</i>	<i>aca</i>	65.	<i>abcd</i>	<i>bcbd</i>	<i>cba</i>	105.	<i>abcd</i>	<i>cdbd</i>	<i>aba</i>
26.	<i>abcb</i>	<i>cdcd</i>	<i>bac</i>	66.	<i>abcd</i>	<i>bcbd</i>	<i>cbe</i>	106.	<i>abcd</i>	<i>cdbd</i>	<i>abc</i>
27.	<i>abcb</i>	<i>cdcd</i>	<i>bca</i>	67.	<i>abcd</i>	<i>bcdc</i>	<i>aba</i>	107.	<i>abcd</i>	<i>cdbd</i>	<i>aca</i>
28.	<i>abcb</i>	<i>dbcd</i>	<i>aba</i>	68.	<i>abcd</i>	<i>bcdc</i>	<i>abd</i>	108.	<i>abcd</i>	<i>cdbd</i>	<i>cac</i>
29.	<i>abcb</i>	<i>dbcd</i>	<i>abc</i>	69.	<i>abcd</i>	<i>bcdc</i>	<i>ada</i>	109.	<i>abcd</i>	<i>cdbd</i>	<i>cba</i>
30.	<i>abcb</i>	<i>dbcd</i>	<i>aca</i>	70.	<i>abcd</i>	<i>bcdc</i>	<i>bad</i>	110.	<i>abcd</i>	<i>cdbd</i>	<i>cbe</i>
31.	<i>abcb</i>	<i>dbcd</i>	<i>bac</i>	71.	<i>abcd</i>	<i>bcdc</i>	<i>bda</i>	111.	<i>abcd</i>	<i>cdcd</i>	<i>aba</i>
32.	<i>abcb</i>	<i>dbcd</i>	<i>bca</i>	72.	<i>abcd</i>	<i>bdbe</i>	<i>aba</i>	112.	<i>abcd</i>	<i>cdcd</i>	<i>abc</i>
33.	<i>abcb</i>	<i>dbdc</i>	<i>aba</i>	73.	<i>abcd</i>	<i>bdbe</i>	<i>abd</i>	113.	<i>abcd</i>	<i>cdcd</i>	<i>aca</i>
34.	<i>abcb</i>	<i>dbdc</i>	<i>abd</i>	74.	<i>abcd</i>	<i>bdbe</i>	<i>ada</i>	114.	<i>abcd</i>	<i>cdcd</i>	<i>bac</i>
35.	<i>abcb</i>	<i>dbdc</i>	<i>ada</i>	75.	<i>abcd</i>	<i>bdbe</i>	<i>dad</i>	115.	<i>abcd</i>	<i>cdcd</i>	<i>bca</i>
36.	<i>abcb</i>	<i>dbdc</i>	<i>bad</i>	76.	<i>abcd</i>	<i>bdbe</i>	<i>dba</i>				
37.	<i>abcb</i>	<i>dbdc</i>	<i>bda</i>	77.	<i>abcd</i>	<i>bdbe</i>	<i>dbd</i>				
38.	<i>abcb</i>	<i>debc</i>	<i>aba</i>	78.	<i>abcd</i>	<i>bdbd</i>	<i>aba</i>				
39.	<i>abcb</i>	<i>debc</i>	<i>abd</i>	79.	<i>abcd</i>	<i>bdbd</i>	<i>abc</i>				
40.	<i>abcb</i>	<i>debc</i>	<i>ada</i>	80.	<i>abcd</i>	<i>bdbd</i>	<i>aca</i>				

In der Tabelle bedeuten a, b, c, d die 4 Farben. Die Bezeichnungsarten sind in 115 Zeilen gegeben und entsprechend durchnummeriert. Als Ausgangsmasche mit fixierter Bezeichnung³⁵⁾ dient ABC .

Ich greife einige Beispiele heraus.

Erstes Beispiel:

$$\overset{2}{N}_{(- GK)(- KF)(- KE)(- LE)(- LD)(- LC)}.$$

Nimmt man den Fächer links, so ist nach (57) diese Zahl gleich

$$a_2 \cdot \left| \overline{HGFE} \times \overline{HEDCB} \right|,$$

also nach (86) gleich

$$a_2(a_3 + a_4 - 1) = 7.$$

In der Tat genügen den Forderungen $(- GK)(- KF)(- KE)(- LE)(- LD)(- LC)$ nur die Zeilen

$$9, 14, 23, 50, 57, 80, 111$$

der Tabelle.

Nimmt man den Fächer rechts, so ergibt sich für die gesuchte Farbeninvariante die Reduktion

$$(- GK) \left| \overline{ABL} \times \overline{AL} \times \overline{ALK} \times \overline{AKG} \right|.$$

Hierin bezieht sich das Diagonalaggregat auf den Fundamentalwert $\{2, 0, 1, 2\}$ (in der Symbolik des § 9). Nach (84) ist dieser Fundamentalwert aber gleich

$$\begin{aligned} \{2, 0, 1, 2\} &= 4 \cdot \{2, 0, 1\} + \{2, 0, 2\} - \{2, 0, 3\} = \\ &= 4 \cdot \{2, 1\} + 4 \cdot \{2, 0\} + \{2, 1\} - \{2, 2\} + \\ &\quad - 4 \cdot \{2, 0\} - 3 \cdot \{2, 1\} + 2 \cdot \{2, 2\} = \\ &= 2 \cdot \{2, 1\} + \{2, 2\} = \\ &= 2(a_2 + a_1 - 1) + (a_2 + a_2 + 3) = 7, \end{aligned}$$

wie zu erwarten war.

Zweites Beispiel:

$$\overset{2}{N}_{(+ KE)(- JF)(- LD)(- LC)}.$$

35) A.I.V. § 2.

Nimmt man den Fächer links, so ergibt sich hierfür nach (91) die Reduktion

$$\dot{N}_{(+KE)(-JF)(-LD)(-LC)} = (-HE) \overline{HGFE} \overline{HEDCB}.$$

Dieses formale Produkt lässt sich in eine Summe von Diagonalaggregaten transformieren. Ich will diese Transformation sofort in etwas allgemeinerer Gestalt durchführen. Es sei

$$\overline{X_1 \times \dots \times X_a} (-PR) \overline{Y_1 \times \dots \times Y_b}$$

zu transformieren, wobei P und R die beiden den Teilkomplexen X_a und Y_1 gemeinsamen Knoten bedeuten. Mit Hilfe der Relation

$$(-PR) = 3E - \overline{PR} \quad (93)$$

findet man, unter Verwendung von (51):

$$\begin{aligned} & \overline{X_1 \times \dots \times X_a} (-PR) \overline{Y_1 \times \dots \times Y_b} = \\ & = 3 \overline{X_1 \times \dots \times X_a} \overline{Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & - \overline{X_1 \times \dots \times X_a} \overline{PR} \overline{Y_1 \times \dots \times Y_b} = \\ & = 3 \overline{X_1 \times \dots \times X_a \times Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & + 3 \overline{X_1 \times \dots \times X_a Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & - \overline{X_1 \times \dots \times X_a} \overline{PR \times Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & - \overline{X_1 \times \dots \times X_a} \overline{Y_1 \times \dots \times Y_b} = \\ & = 2 \overline{X_1 \times \dots \times X_a \times Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & + 2 \overline{X_1 \times \dots \times X_a Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & - \overline{X_1 \times \dots \times X_a \times PR \times Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & - \overline{X_1 \times \dots \times X_a \times Y_1 \times \dots \times Y_b} = \\ & = 2 \overline{X_1 \times \dots \times X_a Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & + \overline{X_1 \times \dots \times X_a \times Y_1 \times \dots \times Y_b} + \\ & - \overline{X_1 \times \dots \times X_a \times PR \times Y_1 \times \dots \times Y_b} . \quad (94) \end{aligned}$$

Als Spezialfall von (94) ergibt sich nun:

$$\begin{aligned} & (-HE) \overline{HGFE} \overline{HEDCB} = \\ & = 2 \overline{HGFEDCB} + \overline{HGFE \times HEDCB} + \\ & \quad - \overline{HGFE \times HE \times HEDCB}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe von (79), (86) und (84) folgt hiernach:

$$\begin{aligned} & (-HE) \overline{HGFE} \overline{HEDCB} = 2 a_6 + (a_3 + a_4 - 1) + \\ & - \left[4 a_3 (a_3 + a_0 - 1) + a_4 (a_3 + a_1) - a_4 (a_3 + a_2 - 1) \right] = \\ & \quad = 42 + 7 - 29 = 20. \end{aligned}$$

Die Tabelle zeigt tatsächlich genau 20 Zeilen, die der Forderung $(+KE) (-JF) (-LD) (-LC)$ genügen, nämlich

$$\begin{aligned} & 3, 19, 25, 27, 35, \quad 40, 52, 54, 55, 59, \quad 61, 67, 72, 78, 82, \\ & \quad 84, 91, 107, 113, 115. \end{aligned}$$

Wird der Fächer rechts gewählt, so folgt nach (91), (95), (84), (86):

$$\begin{aligned} & \overset{2}{N}_{(+KE)(-JF)(-LD)(-LC)} = (-AK) \overline{AGJK} \overline{AKL \times ALB} = \\ & = 2 \overline{AGJKL \times ALB} + \overline{AGJK \times AKL \times ALB} + \\ & \quad - \overline{AGJK \times AK \times AKL \times ALB} = \\ & = 2(a_4 + a_2 + 3) + \left[4 a_1 (a_3 + a_1) + a_2 (a_3 + a_2 - 1) - a_2 (a_3 + a_3) \right] + \\ & - \left[4 a_1 (a_3 + a_1) + a_2 \left(4 a_1 (a_3 + a_0 - 1) + a_2 (a_3 + a_1) - a_2 (a_3 + a_2 - 1) \right) + \right. \\ & \left. - a_2 \left(4 a_2 (a_3 + a_0 - 1) + a_3 (a_3 + a_1) - (a_3 - 1) (a_3 + a_2 - 1) \right) \right] = \\ & \quad = 18 + 13 - 11 = 20. \end{aligned}$$

Dieses Resultat stimmt naturgemäss mit dem früher gefundenen überein.

Drittes Beispiel:

$$\overset{2}{N}_{(+JF)(+LE)(-EC)}.$$

Nimmt man den Fächer links, so ist nach (4) und (5), da $(+FE) = 0$,

$$\begin{aligned}
 & \overset{i}{N}_{(+JF)(+LE)(-EC)} = \\
 & = (-EC)(-HF)(-HE)(-GF)(-FE)(-EB) = \\
 & = a_2 \cdot a_2 \cdot a_2 \cdot a_1 \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_2 = 1.
 \end{aligned}$$

Tatsächlich existiert nur eine Vierfarbenbezeichnung, die der Forderung $(+JF)(+LE)(-EC)$ Folge leistet, nämlich Zeile 36.

Für den Fächer rechts hat man

$$\begin{aligned}
 & \overset{2}{N}_{(+JF)(+LE)(-EC)} = \\
 & = a_2 \cdot (-AJ)(-AL)(-GJ)(-JL)(-LB) = \\
 & = a_2 \cdot a_2 \cdot a_2 \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_1 \cdot a_2 = 1,
 \end{aligned}$$

wie früher.

Viertes Beispiel:

$$\overset{2}{N}_{(+KD)(-JF)(-LC)}.$$

Wird der Fächer links genommen, so folgt:

$$\begin{aligned}
 & \overset{2}{N}_{(+KD)(-JF)(-LC)} = (-HD) \overline{HGFD} \overline{HDCB} = \\
 & = 2 \overline{HGFD} \overline{HDCB} + \overline{HGFD} \times \overline{HDCB} - \overline{HGFD} \times \overline{HD} \times \overline{HDCB}.
 \end{aligned}$$

Der Fall liegt hier insofern komplizierter, als die Diagonalaggregate sich nicht mehr auf eine Fundamentalecke beziehen. Auf Grund der Fundamenteigenschaft der Vierfarbenfunktionen³⁶⁾ findet man:

$$\begin{aligned}
 \overline{HGFD} \overline{HDCB} & = 2 \cdot \{5\} + \{6\} = 2 a_4 + (a_5 + 1) = 22, \\
 \overline{HGFD} \times \overline{HDCB} & = 2 \cdot \{2, 3\} - \{3, 3\} = \\
 & = 2 (a_2 + a_3 - 1) + (a_3 + a_3) = 12, \\
 \overline{HGFD} \times \overline{HD} \times \overline{HDCB} & = 2 \cdot \{2, 0, 3\} + \{3, 0, 3\} = \\
 & = 2 \cdot [4 a_1 \{0, 3\} + a_2 \{1, 3\} - a_2 \{2, 3\}] + \\
 & + [4 a_2 \{0, 3\} + a_3 \{1, 3\} - (a_3 - 1) \{2, 3\}] = \\
 & = 12 (a_0 + a_3 - 1) + 5 (a_1 + a_3) - 4 (a_2 + a_3 - 1) = 32.
 \end{aligned}$$

36) VF § 3, Formel (18).

Mithin ist

$$N_{(+KD)(-JF)(-LC)}^2 = 2 \cdot 22 + 12 - 32 = 24.$$

Diese 24 Vierfarbenbezeichnungen entsprechen den Zeilen

1, 6, 7, 11, 12, 17, 21, 23, 28, 33, 34, 38, 39, 42, 43, 44, 50, 51,
57, 69, 71, 74, 96, 101

der Tabelle.

Wählt man den Fächer rechts, so folgt auf Grund ähnlicher Überlegungen:

$$\begin{aligned} N_{(+KD)(-JF)(-LC)}^2 &= 2(-AK)(-KG) \left| \overline{AKLB} \right| + \\ &\quad + (-AK) \left| \overline{AGJK} \right| \left| \overline{AKLB} \right| = \\ &= 2(-AK)(-KG) \left| \overline{AKLB} \right| + 2 \left| \overline{AGJKLB} \right| + \\ &\quad + \left| \overline{AGJK} \times \overline{AKLB} \right| - \left| \overline{AGJK} \times \overline{AK} \times \overline{AKLB} \right| = \\ &= 2 a_2 a_2 (a_3 + 1) + 2 (a_5 + 1) + (a_3 + a_3) + \\ &- \left[4 a_2 (a_3 + a_0 - 1) + a_3 (a_3 + a_1) - (a_3 - 1) (a_3 + a_2 - 1) \right] = \\ &= 8 + 24 + 6 - 14 = 24, \end{aligned}$$

im Einklang mit dem früheren.

12. Der allgemeine Diagonalensatz für Netze erster Ordnung.

Ich will nun zeigen, dass für irreduzible Normalnetze erster Ordnung eine ganz allgemeine Formulation des Diagonalensatzes sicher Geltung hat.

Zur deutlicheren Veranschaulichung der Lagenverhältnisse denke ich mir den Rand des irreduziblen Normalnetzes erster Ordnung auf ein Bildpolygon abgebildet (Fig. 8). Dieses Bildpolygon sei durch eine Folge sich nicht kreuzender Diagonalen P_1R_1, P_2R_2, \dots in eine Folge von Teilpolygonen zerlegt (in der Figur sind hierzu ausgezogene Diagonalen verwendet und die entstandenen Teilpolygone römisch numeriert). Jede solche

Diagonale $P_s R_s$ möge eine Forderung ($-P_s R_s$) im Netze verständlichen. Die Numeration der Teilpolygone soll der natürlichen Reihenfolge entsprechen, so dass die Nummer $j+1$ dem Teilpolygon $P_j R_j R_{j+1} P_{j+1}$ zukommt. Ein jedes Teilpolygon wird im allgemeinen an der Begrenzung zwei getrennte Randbogenstücke des Bildpolygons aufweisen. In die einzelnen Teilpolygone seien nun noch neue, punktierte Diagonale eingezeichnet, jedoch so, dass die beiden Enden einer jeden solchen punktierten Diagonale auf verschiedenen Randbogenstücken des Teil-

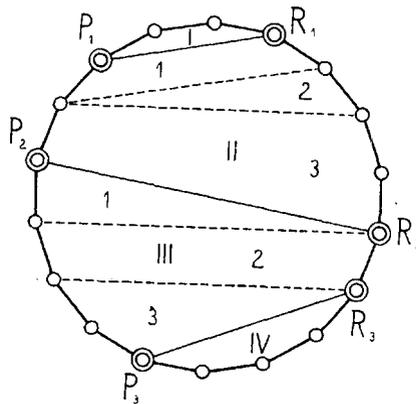


Fig. 8.

polygons zu liegen kommen; auch dürfen keine zwei Diagonalen sich kreuzen. Die ursprünglichen, primären Teilpolygone zerfallen nach Hinzunahme der punktierten Diagonalen in sekundäre Teilpolygone, die sich auf natürliche Weise, in demselben Sinne wie die primären, numerieren lassen (in der Figur ist für die sekundären Teilpolygone die arabische Numeration benutzt).

Jedem sekundären Teilpolygon entsprechend sei ein Teilkomplex X_j^s von Randknoten gewählt, wobei j die Nummer des primären, s die Nummer des in ihm enthaltenen sekundären Teilpolygons bedeuten möge; es soll X_j^s ausschliesslich aus solchen Knoten bestehen, welche zum Rande des betreffenden sekundären Teilpolygons gehören, — sämtliche Enden der beiden begrenzenden Diagonalen sollen aber notwendig in X_j^s eingehen,

sobald dieser Teilkomplex überhaupt einen Knoten enthält. Das Diagonalaggregat

$$\overline{X_j^1 \times X_j^2 \times \dots \times X_j^{k_j}},$$

wo k_j die Anzahl der im j -ten primären Teilpolygon enthaltenen sekundären Teilpolygone bedeutet, ist dann gewissermassen in das j -te primäre Teilpolygon „eingespannt“. Es kann speziell k_j gleich 1 oder gleich 0 sein; im ersteren Falle sind im betreffenden primären Teilpolygon überhaupt keine punktierten Diagonalen gezogen, und an die Stelle des Diagonalaggregats tritt ein Diagonalpolynom; im zweiten Falle ist auch ein Diagonalpolynom nicht in das Teilpolygon eingespannt, — ich sage dann, das betreffende Teilpolygon sei von Diagonalaggregaten „frei“. Nichtfreie Teilpolygone sind „besetzt“. Unter den besetzten Teilpolygonen hat eines die kleinste, ein anderes die grösste Nummer; diesen 2 primären Teilpolygonen entsprechen die „Rand-Diagonalaggregate“, den übrigen dagegen „innere“ Diagonalaggregate. In jedem der Rand-Diagonalaggregate lässt sich je ein Teilkomplex als „Rand-Teilkomplex“ auszeichnen: sind

$$\overline{X_a^1 \times \dots \times X_a^{k_a}} \quad \text{und} \quad \overline{X_b^1 \times \dots \times X_b^{k_b}}$$

die Rand-Diagonalaggregate ($a < b$), so bedeuten X_a^1 und $X_b^{k_b}$ die beiden Rand-Teilkomplexe. Alle übrigen Teilkomplexe sind „innere“.

Es möge (H) irgendeinen Bedingungskomplex darstellen, dessen Paare weder die Knoten der Teilkomplexe, noch die Knoten $P_1, P_2, \dots, R_1, R_2, \dots$ untereinander trennen. Nach Hinzunahme von (H) ergibt sich im Netz erster Ordnung in jedem Teilkomplex ein System von Koordinaten η_t , von denen jede gleich ist einer Summe aus reduzierter Maschenzahl und Charakteristik, genau wie im § 9. Ausserdem gehört auch noch zu jedem frei gebliebenen Teilpolygon eine Summe π_j aus reduzierter Maschenzahl und Charakteristik (j ist hierbei die Nummer des betreffenden primären Teilpolygons). Es brauchen hierbei aber nur „innere“ freie Teilpolygone berücksichtigt zu werden, d. h. nur solche, wo man bei einer genügenden Vergrösserung, und ebenso bei einer genügenden Verkleinerung der Nummer, sicher auf mindestens je ein besetztes primäres Teilpoly-

gon stösst. Die übrigen freien Teilpolygone liegen „ausserhalb“ der Besetzung; alle auf ausserhalb liegende Teilpolygone bezüglichen Bedingungen können in (H) aufgenommen werden.

Ich berechne nun zunächst

$$(H) (-P_1 R_1) (-P_2 R_2) \dots (-P_j R_j) \dots \\ \dots \prod_j \left| \overline{X_j^1} \times \overline{X_j^2} \times \dots \times \overline{X_j^{k_j}} \right|. \quad (95)$$

Zerlegt man dieses formale Produkt in diejenige Summe von Farbeninvarianten, die es ja eigentlich abkürzend symbolisiert, so zeigt sich bei Anwendung von (5) auf jede einzelne dieser Farbeninvarianten zufolge (H) in jedem Summanden ein gemeinschaftlicher Faktor

$$2^f \cdot \prod a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod a_{\varphi_v + \lambda_v - 1}.$$

Hebt man diesen Faktor heraus, so verbleibt noch eine Summe $W_{\eta, \pi}$, die, wie man auf Grund von Überlegungen, wie sie am Anfang des § 9 durchgeführt sind, erkennt, sich als eine Vierfarbennfunktion der Argumente η_t, π_j erweist. Man braucht daher $W_{\eta, \pi}$ nur für die Fundamentalecken des Gitters (η, π) zu berechnen.

Denkt man sich die Koordinate π_j gewissermassen der Diagonale $P_j R_j$ zugeordnet, so erscheint es als zweckmässig, eine solche Koordinate jeder Diagonale $P_j R_j$ entsprechen zu lassen, wobei aber im Falle, wo das Teilpolygon $P_j R_j R_{j+1} P_{j+1}$ besetzt ist, das betreffende π_j gleich 0 angenommen werden muss. Hierdurch wird eine einheitliche Auffassung erzielt, deren Bedeutung zu Tage tritt, sobald man sich an die Berechnung der Fundamentalwerte von $W_{\eta, \pi}$ macht. Ist nämlich in irgendeiner Fundamentalecke $\pi_j = 1$, so hat man entweder $(+R_j R_{j+1}) = 0$, $(-P_j P_{j+1}) = 0$, oder aber $(-R_j R_{j+1}) = 0$, $(+P_j P_{j+1}) = 0$, mithin

$$\text{entweder: } (-P_j R_j) (-P_{j+1} R_{j+1}) (-R_j R_{j+1}) = \\ = (-P_j R_j) (-P_j R_{j+1}) \left[\overline{P_j R_j R_{j+1}} \right], \\ \text{oder: } (-P_j R_j) (-P_{j+1} R_{j+1}) (-P_j P_{j+1}) = \\ = (-P_j R_j) (-P_{j+1} R_j) \left[\overline{R_j P_{j+1} P_j} \right].$$

Führt man dies in (95) ein, so erscheint nun das $(j+1)$ -te primäre Teilpolygon, das vorhin als frei vorausgesetzt war, jetzt von einem Diagonalpolynom, nämlich $\overline{P_j R_j R_{j+1} P_{j+1}}$, was mit $\overline{P_j R_j R_{j+1}}$ resp. $\overline{R_j P_{j+1} P_j}$ gleichbedeutend ist, besetzt. Durch diesen Kunstgriff können sämtliche freie Teilpolygone eliminiert werden, — damit erreicht man $\pi_j = 0$ bei jedem j . M. a. W., es genügt die Berechnung der Fundamentalwerte bei der Annahme, dass sämtliche $\pi_j = 0$. Für die η_t genügt es $\eta_t = 1$ anzunehmen (vgl. § 9).

Ich beginne nun mit dem einfachen Spezialfall, wo nur zwei besetzte Teilpolygone auftreten. Es sei also, in einer passend modifizierten Bezeichnung, der Wert von

$$\overline{X_1 \times \dots \times X_a} \quad (-PR) \quad \overline{Y_1 \times \dots \times Y_b}$$

in der Fundamentalecke $\eta_t = 1$, $\pi_j = 0$ gesucht. Ich halte mich an die Symbolik des § 9, verwende aber statt der dort benutzten Zeichen e_1, e_2, \dots die Zeichen $x_1, x_2, \dots, x_a, y_1, y_2, \dots, y_b$, entsprechend den Teilkomplexen $X_1, X_2, \dots, X_a, Y_1, Y_2, \dots, Y_b$. Es bedeutet x_s die Anzahl der zum Teilkomplex X_s gehörigen Koordinaten η_t , wenn $\overline{X_1 \times X_2 \times \dots \times X_a}$ allein stehend ist; analog ist die Bedeutung von y_s .

Die arithmetische Multiplikation der Fundamentalwerte zweier Diagonalaggregate soll durch einen Punkt angedeutet werden, dagegen will ich zur Kennzeichnung der formalen Multiplikation mit zu berücksichtigender „Zwischenbedingung“ $(-PR)$ das Symbol $\times 0 \times$ verwenden. Ich schreibe also $\{x_1, \dots, x_a\} \times 0 \times \{y_1, \dots, y_b\}$ im Sinne von $\overline{X_1 \times \dots \times X_a} \quad (-PR) \quad \overline{Y_1 \times \dots \times Y_b}$ für die Fundamentalecke.

Nach (94) und (78) ist nun

$$\begin{aligned} & \{x_1, \dots, x_a\} \times 0 \times \{y_1, \dots, y_b\} = \\ & = 2 \cdot \{x_1, \dots, x_{a-1}, x_a + y_1 - 2, y_2, \dots, y_b\} + \\ & + \{x_1, \dots, x_{a-1}, x_a - 1, y_1 - 1, y_2, \dots, y_b\} + \\ & - \{x_1, \dots, x_{a-1}, x_a - 1, 0, y_1 - 1, y_2, \dots, y_b\}. \quad (96) \end{aligned}$$

Bedeutet s_1, s_2, \dots, s_p eine beliebige Menge nichtnegativer ganzer Zahlen, so folgt durch wiederholte Anwendung der Reduktion (84):

$$\begin{aligned} & \{ s_1, \dots, s_p, y_2, y_3, \dots, y_b \} = \\ & = K_0 \cdot \{ s_1, \dots, s_p \} + K_1 \cdot \{ s_1, \dots, s_p + 1 \} + \\ & \quad + K_2 \cdot \{ s_1, \dots, s_p + 2 \}, \end{aligned} \quad (97)$$

wobei K_0, K_1, K_2 gewisse Koeffizienten darstellen. Ferner folgt aus (83) durch vollständige Induktion:

$$\begin{aligned} & \{ s_1, \dots, s_p, t + u - 2 \} = \\ & 2 \cdot (\zeta_{u-2} - a_{u-2}) \cdot \{ s_1, \dots, s_p, t - 1 \} + \zeta_{u-1} \cdot \{ s_1, \dots, s_p, t \} + \\ & \quad + (a_{u-1} - \zeta_{u-1}) \cdot \{ s_1, \dots, s_p, t + 1 \}. \end{aligned} \quad (98)$$

Zur Vereinfachung der Rechnung verwende ich die Abkürzungen

$$\begin{aligned} K_0 a_s + K_1 a_{s+1} + K_2 a_{s+2} &= \sum_t K_t a_{s+t} = A_s \\ K_0 \zeta_s + K_1 \zeta_{s+1} + K_2 \zeta_{s+2} &= \sum_t K_t \zeta_{s+t} = Z_s. \end{aligned} \quad (99)$$

Mit Hilfe von (97), (98), (99) findet man dann:

$$\begin{aligned} & \{ x_1, \dots, x_{a-1}, x_a + y_1 - 2, y_2, \dots, y_b \} = \\ & = K_0 \cdot \{ x_1, \dots, x_a + y_1 - 2 \} + K_1 \cdot \{ x_1, \dots, x_a + y_1 - 1 \} + \\ & \quad + K_2 \cdot \{ x_1, \dots, x_a + y_1 \} = \\ & = K_0 \cdot \left[2 \cdot (\zeta_{y_1-2} - a_{y_1-2}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + \right. \\ & \quad \left. + \zeta_{y_1-1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a \} + (a_{y_1-1} - \zeta_{y_1-1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a + 1 \} \right] + \\ & \quad + K_1 \cdot \left[2 \cdot (\zeta_{y_1-1} - a_{y_1-1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + \zeta_{y_1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a \} + \right. \\ & \quad \left. + (a_{y_1} - \zeta_{y_1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a + 1 \} \right] + \\ & \quad + K_2 \cdot \left[2 \cdot (\zeta_{y_1} - a_{y_1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + \right. \\ & \quad \left. + \zeta_{y_1+1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a \} + (a_{y_1+1} - \zeta_{y_1+1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a + 1 \} \right] = \\ & = 2 \cdot (Z_{y_1-2} - A_{y_1-2}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + \\ & \quad + Z_{y_1-1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a \} + (A_{y_1-1} - Z_{y_1-1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a + 1 \}. \end{aligned}$$

Analog findet man mit Hilfe von (84):

$$\begin{aligned}
 & \{ x_1, \dots, x_{a-1}, x_a - 1, y_1 - 1, y_2, \dots, y_b \} = \\
 & = K_0 \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1, y_1 - 1 \} + K_1 \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1, y_1 \} + \\
 & \quad + K_2 \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1, y_1 + 1 \} = \\
 & = K_0 \cdot [4 a_{y_1-2} \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + a_{y_1-1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a \} + \\
 & \quad + (a_{y_1-1} - \xi_{y_1-1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a + 1 \}] + \\
 & \quad + \dots = \\
 & = 4 A_{y_1-2} \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + A_{y_1-1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a \} + \\
 & \quad - (A_{y_1-1} - Z_{y_1-1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a + 1 \},
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 & \{ x_1, \dots, x_{a-1}, x_a - 1, 0, y_1 - 1, y_2, \dots, y_b \} = \\
 & = 4 A_{y_1-2} \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1, 0 \} + A_{y_1-1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1, 1 \} + \\
 & \quad - (A_{y_1-1} - Z_{y_1-1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1, 2 \} = \\
 & = 8 A_{y_1-2} \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + A_{y_1-1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a \} + \\
 & \quad - (A_{y_1-1} - Z_{y_1-1}) \cdot [4 \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + \\
 & \quad + \{ x_1, \dots, x_a \} - \{ x_1, \dots, x_a + 1 \}] = \\
 & = 4 \cdot (2 A_{y_1-2} - A_{y_1-1} + Z_{y_1-1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a - 1 \} + \\
 & + Z_{y_1-1} \cdot \{ x_1, \dots, x_a \} + (A_{y_1-1} - Z_{y_1-1}) \cdot \{ x_1, \dots, x_a + 1 \}.
 \end{aligned}$$

Der zuletzt gefundene Ausdruck lässt sich einfacher schreiben, da wegen (85)

$$\begin{aligned}
 & 2 A_{y_1-2} - A_{y_1-1} + Z_{y_1-1} = \\
 & = \sum_t K_t (2 a_{y_1+t-2} - a_{y_1+t-1} + \xi_{y_1+t-1}) = \\
 & = \sum_t K_t (e^{y_1+t-1} + \xi_{y_1+t-1}) = \\
 & = \sum_t K_t \xi_{y_1+t-2} = Z_{y_1-2}.
 \end{aligned}$$

Es ist demnach

$$\begin{aligned} & \{x_1, \dots, x_{a-1}, x_a - 1, 0, y_1 - 1, y_2, \dots, y_b\} = \\ & = 4 Z_{y_1-2} \cdot \{x_1, \dots, x_a - 1\} + Z_{y_1-1} \cdot \{x_1, \dots, x_a\} + \\ & \quad - (Z_{y_1-1} - A_{y_1-1}) \cdot \{x_1, \dots, x_a + 1\}, \end{aligned}$$

d. h. es entsteht

$$\{x_1, \dots, x_a - 1, 0, y_1 - 1, \dots, y_b\}$$

aus

$$\{x_1, \dots, x_a - 1, y_1 - 1, \dots, y_b\}$$

durch Vertauschung von A mit Z .

Werden die gefundenen Ausdrücke nun in (96) eingeführt, so folgt:

$$\begin{aligned} & \{x_1, \dots, x_a\} \times 0 \times \{y_1, \dots, y_b\} = \\ & \left[4 Z_{y_1-2} - 4 A_{y_1-2} + 4 A_{y_1-2} - 4 Z_{y_1-2} \right] \cdot \{x_1, \dots, x_a - 1\} + \\ & \quad + \left[2 Z_{y_1-1} + A_{y_1-1} - Z_{y_1-1} \right] \cdot \{x_1, \dots, x_a\} + \\ & \quad + \left[2 A_{y_1-1} - 2 Z_{y_1-1} - A_{y_1-1} + Z_{y_1-1} - A_{y_1-1} + Z_{y_1-1} \right] \cdot \\ & \quad \cdot \{x_1, \dots, x_a + 1\} = \\ & = (A_{y_1-1} + Z_{y_1-1}) \cdot \{x_1, \dots, x_a\}. \end{aligned} \tag{100}$$

Nun ist aber nach (97) und (79):

$$\begin{aligned} \{y_1, \dots, y_b\} & = K_0 \cdot \{y_1\} + K_1 \cdot \{y_1 + 1\} + K_2 \cdot \{y_1 + 2\} = \\ & = K_0 \cdot (a_{y_1-1} + \xi_{y_1-1}) + K_1 \cdot (a_{y_1} + \xi_{y_1}) + \\ & \quad + K_2 \cdot (a_{y_1+1} + \xi_{y_1+1}) = A_{y_1-1} + Z_{y_1-1}; \end{aligned}$$

es folgt demnach aus (100):

$$\begin{aligned} & \{x_1, \dots, x_a\} \times 0 \times \{y_1, \dots, y_b\} = \\ & = \{x_1, \dots, x_a\} \cdot \{y_1, \dots, y_b\}, \end{aligned} \tag{101}$$

m. a. W., die Symbole $\times 0 \times$ und \cdot sind gleichwertig.

Die Identität (101) lässt sich sofort für den Fall beliebig vieler Faktoren verallgemeinern. Man findet für den Fundamentalwert von

$$\begin{aligned} & \left[\overline{X_1^1} \times \dots \times \overline{X_1^a} \right] (-P_1 R_1) \left[\overline{X_2^1} \times \dots \times \overline{X_2^b} \right] \\ & (-P_2 R_2) \left[\overline{X_3^1} \times \dots \times \overline{X_3^c} \right] \end{aligned}$$

mit Hilfe von (101) und (96), in leicht verständlicher Bezeichnung,

$$\begin{aligned} & \{x_1^1, \dots, x_1^a\} \times 0 \times \{x_2^1, \dots, x_2^b\} \times 0 \times \{x_3^1, \dots, x_3^c\} = \\ & = \{x_1^1, \dots, x_1^a\} \cdot \{x_2^1, \dots, x_2^b\} \cdot \{x_3^1, \dots, x_3^c\}, \end{aligned}$$

und durch vollständige Induktion endlich

$$\begin{aligned} & \{x_1^1, \dots, x_1^{k_1}\} \times 0 \times \{x_2^1, \dots, x_2^{k_2}\} \times 0 \times \dots \times 0 \times \{x_p^1, \dots, x_p^{k_p}\} = \\ & = \{x_1^1, \dots, x_1^{k_1}\} \cdot \{x_2^1, \dots, x_2^{k_2}\} \cdot \dots \cdot \{x_p^1, \dots, x_p^{k_p}\}. \quad (102) \end{aligned}$$

Durch (102) ist das Problem der Berechnung des Ausdrucks (95) gelöst.

Geht man nun einen Schritt weiter und betrachtet Ausdrücke, die in der Struktur (95) analog sind, mit dem einzigen Unterschied, dass anstatt $(-P_s R_s)$ stellenweise oder auch überall $(+P_s R_s)$ auftritt, so bereitet die Berechnung der Fundamentalwerte nach allen getroffenen Vorbereitungen keine wesentlichen Schwierigkeiten mehr. Aus (51) und (94) ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \left[\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_a} \right] (+PR) \left[\overline{Y_1} \times \dots \times \overline{Y_b} \right] = \\ & = \left[\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_b} \right] \left[\overline{Y_1} \times \dots \times \overline{Y_b} \right] + \\ & - \left[\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_a} \right] (-PR) \left[\overline{Y_1} \times \dots \times \overline{Y_b} \right] = \\ & = \left[\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_a} \times PR \times \overline{Y_1} \times \dots \times \overline{Y_b} \right] + \\ & - \left[\overline{X_1} \times \dots \times \overline{X_a} \overline{Y_1} \times \dots \times \overline{Y_b} \right]. \quad (103) \end{aligned}$$

Deutet das Symbol $\times 1 \times$ die formale Multiplikation der Fundamentalwerte unter Berücksichtigung der Zwischenbedingung $(+PR)$ an, so folgt hiernach:

$$\begin{aligned}
& \{x_1, \dots, x_a\} \times 1 \times \{y_1, \dots, y_b\} = \\
& = \{x_1, \dots, x_a - 1, 0, y_1 - 1, \dots, y_b\} + \\
& - \{x_1, \dots, x_a + y_1 - 2, \dots, y_b\} = \\
& = \{4Z_{y_1-2} \cdot \{x_1, \dots, x_a - 1\} + Z_{y_1-1} \cdot \{x_1, \dots, x_a\} + \\
& - (Z_{y_1-1} - A_{y_1-1}) \cdot \{x_1, \dots, x_a + 1\} + \\
& - 2(Z_{y_1-2} - A_{y_1-2}) \cdot \{x_1, \dots, x_a - 1\} + \\
& - Z_{y_1-1} \cdot \{x_1, \dots, x_a\} - (A_{y_1-1} - Z_{y_1-1}) \cdot \{x_1, \dots, x_a + 1\} = \\
& = 2(A_{y_1-2} + Z_{y_1-2}) \cdot \{x_1, \dots, x_a - 1\} = \\
& = 2 \cdot \{x_1, \dots, x_a - 1\} \cdot \{y_1 - 1, \dots, y_b\}. \quad 104
\end{aligned}$$

Durch vollständige Induktion ergibt sich hieraus

$$\begin{aligned}
& \{x_1^1, \dots, x_1^{k_1}\} \times 1 \times \{x_2^1, \dots, x_2^{k_2}\} \times 1 \times \dots \times 1 \times \{x_p^1, \dots, x_p^{k_p}\} = \\
& = 2^{p-1} \cdot \{x_1^1, \dots, x_1^{k_1} - 1\} \cdot \{x_2^1 - 1, \dots, x_2^{k_2} - 1\} \dots \\
& \dots \{x_p^1 - 1, \dots, x_p^{k_p}\}. \quad (105)
\end{aligned}$$

Es lässt sich (105) mit (102) kombinieren. Versteht man unter $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{p-1}$ Symbole, die unabhängig voneinander die Werte 0 oder 1 haben, und setzt $\sigma_0 = \sigma_p = 0$, so folgt mittels vollständiger Induktion aus (105) und (102):

$$\begin{aligned}
& \{x_1^1, \dots, x_1^{k_1}\} \times \sigma_1 \times \{x_2^1, \dots, x_2^{k_2}\} \times \sigma_2 \times \dots \quad (106) \\
& \dots \times \sigma_{p-1} \times \{x_p^1, \dots, x_p^{k_p}\} = \\
& = 2^{\zeta\sigma_1 + \zeta\sigma_2 + \dots + \zeta\sigma_{p-1}} \cdot \prod_{w=1}^p \{x_w^1 - \zeta\sigma_{w-1}, x_w^2, \dots, x_w^{k_w-1}, x_w^{k_w} - \zeta\sigma_w\}.
\end{aligned}$$

Hätte man hier die linke Seite noch formal mit einem Bedingungskomplex (H) zu multiplizieren, so wäre rechts der entsprechende arithmetische Faktor

$$\prod_u a_{\psi_u + \tau_u} \cdot \prod_v a_{\varphi_v + \lambda_v - 1}$$

hinzuzunehmen.

Die arithmetischen Faktoren auf der rechten Seite von (106) sind allesamt jedenfalls nichtnegative Zahlen. Verschwindet ein $\alpha_{\psi u} + \tau_u$ oder ein $\alpha_{\varphi v} + \lambda_v - 1$, so enthält (H) sicher einen Widerspruch, wodurch dann das Nullwerden des Gesamtprodukts im Einklang mit dem allgemeinen Vierfarbensatz erklärlich wird. Ein Faktor $\{x_w^1 - \xi_{\sigma_w-1}, \dots, x_w^{k_w} - \xi_{\sigma_w}\}$ ist nach § 9 nur dann gleich 0, wenn er zum Typus $\{0^a, 1, 0^b\}$ gehört. Dass in einem solchen Falle der Bedingungskomplex (H) $(\pm P_1 R_1) (\pm P_2 R_2) \dots$ notwendigerweise einen Widerspruch enthält, ist unschwer zu erkennen. Entspricht nämlich $\{x_s^1, \dots, x_s^{k_s}\}$ einem „inneren“ Diagonalaggregat, so ist jedenfalls $x_s^1 \geq 1, x_s^{k_s} \geq 1$, weil P_{s-1} von R_{s-1} , desgleichen P_s von R_s verschieden ist. Ein innerer Faktor vom Typus $\{x_s^1, \dots, x_s^{k_s}\}$ kann also nicht 0 sein. Ist aber $\{x_s^1 - 1, \dots, x_s^{k_s}\}$ oder $\{x_s^1 - 1, \dots, x_s^{k_s} - 1\}$ gleich 0, so entspricht im ersten Falle dem Paar $P_s R_s$ der Koordinatenwert $\eta = 1$, während die übrigen η alle gleich 0 sind, wodurch $P_s \equiv R_s$ bedingt ist, während doch $(-P_s R_s)$ gefordert war; im zweiten Falle müsste die einzige Koordinate 1 einem auf dem Randbogen $R_{s-1} R_s$ oder $P_{s-1} P_s$ gelegenen Knotenpaar entsprechen, — man hätte daher notwendig für die Paare R_{s-1}, R_s , resp. P_{s-1}, P_s eine verschiedene Färbung, während doch, infolge des Nullwerdens der übrigen Koordinaten, im Diagonalaggregat $R_{s-1} \equiv R_s$ resp. $P_{s-1} \equiv P_s$ gelten müsste. Analoges gilt, wenn man einen „Randfaktor“ fixiert.

Diese Schlussfolgerungen beziehen sich zunächst nur auf Fundamentalwerte; sie lassen sich aber auf dem im § 9 S. 53 angedeuteten Wege sofort auch auf beliebige Gitterpunkte übertragen. Es ist demnach im irreduziblen Normalnetz erster Ordnung stets

$$(H) (\pm P_1 R_1) (\pm P_2 R_2) \dots \prod_j \overline{|X_j^1 \times \dots \times X_j^{k_j}|} > 0,$$

sofern $(H) (\pm P_1 R_1) (\pm P_2 R_2) \dots > 0$.

Da

$$E = (+P_s R_s) + (-P_s R_s), \quad (107)$$

so kann man noch einen Schritt weiter gehen, und die Resultate auch auf diejenigen Fälle anwenden, wo einige der Bedingungen $(\pm P_s R_s)$, oder alle überhaupt in Wegfall treten. Ein Nullwerden des formalen Produktes wäre zufolge (107) nur dann denkbar, wenn $(H)(+P_s R_s) = 0$ und zugleich $(H)(-P_s R_s) = 0$, also auch $(H)(+P_s R_s) + (H)(-P_s R_s) = (H) = 0$. Bezeichnet man einen Bedingungskomplex $(H)(\pm P_1 R_1)(\pm P_2 R_2) \dots$, wo vielleicht nicht alle, möglicherweise sogar überhaupt keine $(\pm P_s R_s)$ genannt sind, mit (M) , so gelangt man zu dem für irreduzible Normalnetze erster Ordnung sicher richtigen Satz:

Bedeutet (M) eine derartige widerspruchsfreie Auslese, dass die in (M) genannten Paare keine zwei Knoten eines Diagonalaggregats $\overline{X_j^i \times \dots \times X_j^{k_j}}$ untereinander trennen, so ist

$$(M) \prod_j \overline{X_j^i \times \dots \times X_j^{k_j}} > 0. \quad (108)$$

Diesen Satz möchte ich als den allgemeinen Diagonalensatz bezeichnen. Für Netze höherer Ordnungen hat dieser allgemeine Diagonalensatz vorläufig nur den Wert einer Vermutung. Der allgemeine Vierfarbensatz ist in dieser Vermutung als Spezialfall mitenthalten.

Eine direkte Konsequenz der Gültigkeit des allgemeinen Diagonalensatzes für Netze erster Ordnung ist die Gültigkeit des allgemeinen Vierfarbensatzes für Netze zweiter Ordnung. Hieraus folgt dann weiter, dass noch in jedem Netz fünfter Ordnung der spezielle Vierfarbensatz, d. h. die Behauptung $E > 0$, gültig ist. Wenn nämlich $E > 0$ im Netz fünfter Ordnung richtig sein soll, so ist hierzu die Richtigkeit von $(-AB) > 0$ (wo A, B beliebige verschiedene Randknoten bedeuten) im Netz vierter Ordnung hinreichend. Letztere Forderung ist sicher erfüllt, wenn im Netz dritter Ordnung $\overline{CDBF} > 0$ richtig ist; weil aber $\overline{CDBF} \geq (+CB)$, so genügt $(+CB) > 0$. Reduziert man $(+CB)$ mit Hilfe der

Vierfarbenformel, so ergibt sich hierfür eine Farbeninvariante im Netz zweiter Ordnung; da im letzteren Netz der allgemeine Vierfarbensatz gilt, so ist die Behauptung bewiesen.

Es sei übrigens bemerkt, dass auch im Netz sechster Ordnung $E > 0$ sicher gilt; auf den Beweis will ich hier nicht eingehen.

Noch einige Betrachtungen seien hinzugefügt:

Bezeichnet das Symbol \times die formale Multiplikation zweier Fundamentalwerte ohne Zwischenbedingung, so ist, wegen (101) und (105):

$$\{x_1, \dots, x_a\} \times \{y_1, \dots, y_b\} = \{x_1, \dots, x_a\} \cdot \{y_1, \dots, y_b\} + 2 \cdot \{x_1, \dots, x_a - 1\} \cdot \{y_1 - 1, \dots, y_b\}. \quad (109)$$

Mit Hilfe von (51) und (109) erhält man eine neue, manchmal bequemere Möglichkeit zur Berechnung der Fundamentalwerte von Diagonalaggregaten in Netzen erster Ordnung. So folgt z. B. mittels

$$\begin{aligned} \{a, b, c\} &= \{a, b + 1\} \times \{c + 1\} - \{a, b + c\} = \\ &= \{a, b + 1\} \cdot \{c + 1\} + 2 \cdot \{a, b\} \cdot \{c\} - \{a, b + c\} \end{aligned}$$

auf Grund von (86) und (79), nach einigen Vereinfachungen:

$$\begin{aligned} \{a, b, c\} &= 2(a_a a_c + a_b) + a_a \xi_c + a_c \xi_a + 2 \varepsilon^a \zeta_{b-1} \zeta_{c-1} + \\ &+ 2 \zeta_{a-1} \varepsilon^b \zeta_{c-1} + 2 \zeta_{a-1} \zeta_{b-1} \varepsilon^c + \zeta_a \xi_b \zeta_c, \end{aligned} \quad (110)$$

wo

$$\varepsilon = -1, \quad \xi_t = \varepsilon^t + \zeta_{t-1}.$$

Es wird ξ_t gleich $+2$ oder -1 , je nachdem t gerade oder ungerade ist. Die 4 letzten Summanden in (110) ergeben zusammen einen fünfwertigen Ausdruck $f_{a,b,c}$, der gleich ist

- 1, wenn a, b, c alle ungerade;
- +6, wenn a, b, c alle gerade;
- 2, wenn zwei der Zahlen a, b, c gerade, die dritte ungerade;
- +2, wenn b gerade, während a und c ungerade;
- 0, wenn a oder c gerade, während beide andere ungerade.

Wie schon aus (110) ersichtlich ist, werden die Ausdrücke für die Fundamentalwerte beim Übergang zu höheren Stufen rasch recht kompliziert.

Wendet man (101) auf die im § 11 behandelten Beispiele an, so zeigt sich für das zweite Beispiel:

$$\begin{aligned} \overset{2}{N}_{(+KE)(-JF)(-LD)(-LC)} &= \\ &= (-HE) \overline{HGFE} \overline{HEDCB} = \{4\} \times 0 \times \{5\} = \\ &= \{4\} \cdot \{5\} = (a_3 + 1) a_4 = 20, \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} &= (-AK) \overline{AGJK} \overline{AKL \times ALB} = \\ &= \{4\} \times 0 \times \{2, 2\} = \{4\} \cdot \{2, 2\} = \\ &= (a_3 + 1)(a_1 + a_1 + 3) = 20. \end{aligned}$$

Analog findet man im komplizierteren vierten Beispiel, wenn man $(-HD) \overline{HGFD} \overline{HDCB}$ auf die Fundamentalwerte zurückführt:

$$\begin{aligned} \overset{2}{N}_{(+KD)(-JF)(-LC)} &= \\ &= 2 \cdot [\{3\} \times 0 \times \{4\}] + \{4\} \times 0 \times \{4\} = \\ &= 2 \cdot \{3\} \cdot \{4\} + \{4\} \cdot \{4\} = \\ &= 2 a_2 (a_3 + 1) + (a_3 + 1)^2 = 8 + 16 = 24. \end{aligned}$$

Aus der zweiten Darstellung dieser Farbeninvariante resultiert im Einklang hiermit

$$\overset{2}{N}_{(+KD)(-JF)(-LC)} = 2(a_3 + 1) + (a_3 + 1)^2 = 24.$$

13. Übersicht.

Die prinzipiellen Resultate der vorliegenden Untersuchung möchte ich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Vierfarbenformel führt zwangsläufig von der Betrachtung der Farbeninvarianten zum Studium höherer, aus Farbeninvarianten zusammengesetzter Komplexe, der Diagonalaggregate.

2. Die Diagonalaggregate sind, wenigstens dann, wenn die konstituierenden Teilkomplexe alle einen gemeinsamen Knoten enthalten, dem Zahlenwerte nach gleich gewissen Farbeninvarianten von Netzen höherer Ordnung. Aus diesem Grunde zeigen diese Diagonalaggregate in ihrem Verhalten eine Analogie mit Farbeninvarianten, die sich u. a. darin äussert, dass die Diagonalaggregate nicht negativ werden.

3. Die eigenartige Struktur der Diagonalaggregate ist zwangsläufig durch die Vierfarbenformel bedingt. Es ist evident, dass die Gesamtheit der Farbeninvarianten eines Netzes schon die Gesamtheit der Farbeninvarianten derjenigen höheren Netze mitbestimmt, die aus dem gegebenen Netz durch Anheften von Maschen entstehen. Einen genauen Einblick, resp. eine genaue arithmetische Formulierung der hierbei waltenden Gesetze ermöglicht aber erst das in der Vierfarbenformel präzierte Entwicklungsprinzip.

4. Jedes Netz höherer Ordnung lässt sich ausgehend von einem irreduziblen Normalnetz erster Ordnung aufbauen. Das Vierfarbenproblem ist daher gleichbedeutend mit der Frage, wie die Gesamtheit der Farbeninvarianten der irreduziblen Normalnetze erster Ordnung beschaffen ist, insbesondere, welche überhaupt noch mögliche Werte für Farbeninvarianten höherer Netze durch diese Gesamtheit potentiell bedingt sind. Das Vierfarbenproblem bildet also eine spezielle Frage aus der Theorie der Vierfarbennoeffizienten.

5. Vom Standpunkt der formalen Multiplikation ist das Vierfarbenproblem gleichbedeutend mit der Frage nach den notwendigen Bedingungen, unter denen ein formales Produkt den Wert 0 annimmt. Die hierbei geforderte Konformität der Faktoren ist ein modifizierter Ausdruck für die Zusammenhangsverhältnisse der Kugelfläche.

6. Für irreduzible Normalnetze erster Ordnung gilt der allgemeine Diagonalensatz:

„Ein konformes formales Produkt aus Diagonalaggregaten und Farbeninvarianten ist im allgemeinen positiv; es verschwindet nur dann, wenn das Produkt der Farbeninvarianten für sich allein schon einen Widerspruch enthält.“

Gilt dieser Satz für Netze von der Ordnung i , so ist der Vierfarbensatz in spezieller Fassung für Netze von der Ordnung $i + 4$ noch richtig.

7. Ist der Vierfarbensatz nicht für jedes i richtig, so existiert eine kleinste Ordnungszahl $i > 1$, für welche der allgemeine Diagonalensatz nicht mehr gilt. Der Weg für weitere Untersuchungen ist vorgezeichnet: man hat mit Hilfe der Vierfarbenformel die Reduktion des allgemeinen formalen Produktes durchzuführen. Sollten bei dieser Reduktion nur Produkte aus Diagonalaggregaten und Farbeninvarianten entstehen (wie dies in den einfachsten Fällen, soweit ich zur Zeit übersehe, tatsächlich der Fall ist), so wird die Entscheidung leicht. Widrigenfalls ist nach weiteren Verallgemeinerungen zu suchen.

Inhalt.

1. Formale Multiplikation der Farbeninvarianten	3
2. Reduktion bei speziellen negativen Bedingungen	6
3. Diagonalpolynome	9
4. Eigenschaften der Diagonalpolynome	14
5. Diagonalpolynome der Netze erster Ordnung	20
6. Diagonalaggregate	27
7. Diagonalaggregate als Fundamentalwerte	31
8. Erweiterte Form des hypothetischen Diagonalsatzes	39
9. Diagonalaggregate in Netzen erster Ordnung	42
10. Reduktion der Farbeninvariante im allgemeinen Falle	54
11. Kontrollbeispiel	59
12. Der allgemeine Diagonalsatz für Netze erster Ordnung	65
13. Übersicht	78

DORPATS BEDEUTUNG FÜR DIE PHARMAKOLOGIE

ANTRITTSREDE AM 13. NOVEMBER 1929
ANLÄSSLICH DER ÜBERNAHME DES LEHRSTUHL'S DER PHARMAKOLOGIE
AN DER UNIVERSITÄT TARTU-DORPAT (ESTLAND)

VON

PROFESSOR DR. MED. **GEORG BARKAN**

DORPAT 1930

Es ist eine alte Gepflogenheit, dass die Übernahme eines akademischen Lehramtes mit einer öffentlichen Antrittsrede ihren offiziellen Ausdruck findet. Da der neue Hochschullehrer mit einer solchen Rede sich den Angehörigen der Hochschule und jenen Kreisen vorzustellen hat, die der Hochschule nahe stehen, so sind zwei Forderungen zu erfüllen. Das Thema soll dem Gebiet des Faches entnommen sein, das der Redner an der Universität zu vertreten hat, und es soll nach Möglichkeit allgemeinverständlich sein, jedenfalls über den Kreis der eigenen Fakultät hinausgehen.

Beiden Forderungen glaubte ich nicht besser gerecht werden zu können als durch die Wahl eines historischen Themas.

Als es beschlossene Sache war, dass ich das hiesige Ordinariat der Pharmakologie übernehmen sollte, beglückwünschte mich einer meiner Fachgenossen in der Heimat mit den Worten: „Sie bekommen das Institut mit einer Ahnenreihe, wie sie kein anderes pharmakologisches Institut aufzuweisen hat“.

Wenn ich Ihnen heute, sehr verehrte Anwesende, von dieser „Ahnenreihe“ eine ganz flüchtige Skizze zu entwerfen suche, so ist meine Absicht, Ihnen zu zeigen, in welcher Weise die Entwicklung meines Faches mit dieser Stadt, mit dieser Universität und mit jenem Institut verknüpft ist, dessen Leitung ich als zehnter in der Reihe meiner Vorgänger vor kurzem übernommen habe.

Man hat mit Recht diese Stadt als „die Wiege der Pharmakologie“ bezeichnet. Denn hier wurde die Pharmakologie als experimentelle Wissenschaft und damit als Wissenschaft überhaupt zum Leben erweckt. Der Mann, dessen Wirken das zu verdanken ist, war Rudolf Buchheim. Im Jahre 1846/47

hierher berufen als Professor für „Heilmittellehre, Diätetik, Geschichte der Medizin und medizinische Literatur“ ist er der Gründer des ersten pharmakologischen Institutes der Welt. Anfangs diente ein Kellerraum seiner Privatwohnung dazu, aus eigenen Mitteln ein pharmakologisches Forschungs- und Unterrichtslaboratorium einzurichten. Später, im Jahre 1860, wurde das Institut, das inzwischen von der Universität übernommen war, in einem Anbau des „alten Anatomikum“ auf dem Domberge nach Buchheims Plänen errichtet, wesentlich in den gleichen Räumen, die es noch heute nach rund 70 Jahren innehat. Buchheims Institut blieb lange Zeit fast das einzige seiner Art.

Die Pharmakologie befand sich damals in einem recht sonderbaren Zustand. „Was zu jener Zeit“, schrieb später Schmiedeberg¹⁾, „unter dem Namen Arzneimittellehre als medizinische Disziplin bestand, konnte kaum auf eine Wissenschaft Anspruch machen. Ihren Inhalt bildeten eine mässige Summe von Erfahrungen und von ausführlichen Empfehlungen und Vorschriften über die Anwendung einer Unzahl von Arzneimitteln und Arzneipräparaten, deren Wirkungen und Nutzen in Krankheiten auf Anschauungen und Annahmen begründet wurden, welche naturphilosophischen Dogmen ihren Ursprung verdankten.“ Schon Österlen, der vor Buchheim 1846 in Dorpat kurze Zeit „Arzneimittellehre“ las, hatte in sehr kritischer Weise auf den doktrinären Charakter der bisherigen Pharmakologie hingewiesen. Buchheims Kritik an den damaligen Zuständen war nicht weniger scharf und treffend. 1849 schreibt er „Über die Aufgaben der Arzneimittellehre“: „Zum Glück für den Patienten schneidet sich der Chirurg, wenn er das Messer verkehrt aufsetzt, leicht selbst in den Finger; fände sich ein ähnliches Verhältnis auch bei den Arzneimitteln, gewiss wir würden schon längst die sorgfältigsten Untersuchungen derselben haben...“ Skeptisch schliesst er seine Abhandlung mit den Worten: „Aber es ist vielleicht noch manches *Ceterum censeo* nötig, um die Pharmakologie aus ihrem Schlummer zu erwecken. Ein natürlicher Schlaf ist dies übrigens nicht, denn sie hat wenigstens in ihren bisherigen Leistungen keinen Grund müde zu sein“. — In

1) Das hier über Buchheim Gesagte schliesst sich wesentlich, teilweise im wörtlichen Zitat, an Schmiedebergs Buchheim-Biographie an (Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 67, S. 1 ff. 1912). Man vergleiche auch S. Loewe: Von der Wiege der Pharmakologie. Ebenda Bd. 104, S. 1. 1924.

den Jahren 1854—56 erschien in einzelnen Lieferungen die erste Auflage seines „Lehrbuches der Arzneimittellehre“. Schwer entschloss er sich auf Drängen des Verlegers zu diesem Titel, der ihm zu anspruchsvoll klang. Bescheiden erwähnt er im Vorwort, dass das Buch „Entwurf einer wissenschaftlichen Arzneimittellehre“ heissen sollte. Denn naturgemäss konnte es anstelle des vielen unbrauchbaren Alten, das kritisiert wurde und fallen sollte, als Ersatz nur ein Programm zu neuer Forschung bringen. Besonders die Praktiker waren damit sehr unzufrieden. Und wenn Buchheim in kluger Einsicht die Arzneimittellehre eine theoretische d. h. mit seinen eigenen Worten eine erklärende Wissenschaft nannte, so scheute man sich nicht, ihn mit dem banalen Gegensatz zwischen Theorie und Praxis zu bekämpfen. — Dabei bestritt Buchheim gar nicht die Erfahrungen der Praktiker, sondern er wandte sich nur gegen solche Meinungen, denen offensichtlich die wissenschaftliche Grundlage fehlte. In einer Abhandlung „Über pharmakologische Untersuchungen“ (1857) erhebt Buchheim fordernd seine Stimme. „Warum“, so fragt, er, „soll die Pharmakologie nicht dem Beispiel folgen, welches ihr Anatomie, Physiologie, Pathologie gegeben haben; warum soll sie nicht den Weg betreten, der diese Disziplinen so rasch vorwärts geführt hat!“

Buchheim stand hier im ständigen Gedankenaustausch mit Physiologie und physiologischer Chemie, die in Friedrich Bidder und Carl Schmidt, letzterer der naturwissenschaftlichen Fakultät angehörend, ihre ausgezeichneten und fruchtbaren Vertreter hatten. Waren es die geistigen Einflüsse dieser Männer, die den jungen Buchheim, der schon mit physiologischer Orientierung hierher kam, ganz in ihren Bann gezogen hatten, so stand die Physiologie auch Pate, als es galt, die junge Schwesterwissenschaft, die Pharmakologie, aus der Taufe zu heben. Sagte doch der Physiologe Vierordt anlässlich einer sehr günstigen Besprechung des Buchheim'schen Lehrbuches, wie ich wiederum der Darstellung Schmiedeberg's entnehme: „In der Tat, die Arzneimittellehre ist ein Stück Physiologie, wenn sie in die rechte Hand kommt, und sie verliert bei dieser Richtung wahrlich nichts an praktischer Brauchbarkeit, wie so mancher Praktiker meint, welcher die echte Methode nicht zu unterscheiden weiss von leeren, mit usurpierten physiologischen Ausdrücken gespickten Phrasen“.

Buchheim erkannte klar, dass es nicht genügen konnte, die Wirkungen der Arzneimittel zu beschreiben — das hatte man so oft und mit so zweifelhaftem Erfolge schon früher getan —, sondern dass es vor allen Dingen nötig war, sie zu erklären. Hierfür galt es, die chemischen Eigenschaften der Arzneimittel und ihr Schicksal im Organismus sowie das Verhalten der Organe unter ihrem Einfluss zu erforschen. So finden wir vorwiegend chemisch-pharmakologische Themen, die er durch Schüler und Doktoranden bearbeiten liess.

Zwanzig Jahre wirkte Buchheim hier und an die 100 sorgfältige Arbeiten von ihm und seinen Schülern zeugen von jener ersten Zeit der wissenschaftlichen Arzneimittellehre. Noch heute bewundern wir die Prägnanz der Sätze in Buchheimschen Schriften, besonders in seinem Lehrbuch, dessen allgemeiner Teil selbstverständlicher Besitz der heutigen Pharmakologie ist. Buchheims Art zu denken und zu forschen war richtunggebend und blieb es lange Zeit; man kann sagen, dass sein Einfluss bis auf den heutigen Tag unverkennbar ist. Verdankt man doch ihm die Schaffung eines natürlichen und ausbaufähigen Systems der Arzneimittellehre, dem sich in allem wesentlichen noch die modernsten Lehrbücher anschliessen¹⁾.

Als Buchheim einer Berufung nach Giessen folgte, wurde ihm in seinem Schüler Oswald Schmiedeberg ein würdiger Nachfolger. Auch dieser war hier im damaligen Dorpat durch Carl Schmidt zu intensiver chemischer Ausbildung angeregt und von Buchheim in die Pharmakologie eingeführt. Seine Doktordissertation zielt die Bibliothek unseres Institutes, dessen Direktor Schmiedeberg bis zum Jahre 1872 blieb. Aus jener Zeit seien zwei Entdeckungen erwähnt.

1869 berichtete Schmiedeberg in einer Arbeit gemeinsam mit R. Koppe über die erstmalige Reindarstellung des Muskarins, der wirksamen Substanz aus dem Fliegenpilz. Damals entdeckte er, dass dieses Gift am Froschherzen einen dauernden Stillstand hervorruft. Er erkannte auch bereits die Ursache dieses Stillstandes in einer erhöhten Erregung der im Herzen gelegenen Hemmungsapparate. Gleichzeitig aber wurde

1) Wer sich für die eigenartige Methode des Pharmakologieunterrichts zu Beginn des 19. Jahrhunderts interessiert, dem sei die Darstellung S. 175 ff. in der Selbstbiographie von Karl Ernst v. Baer empfohlen (herausgegeben v. der Ritterschaft in Ebstland, St. Petersburg 1865).

festgestellt, dass nach vorausgehender Behandlung mit Atropin jene auffallende Erscheinung der Muskarinvergiftung nicht zustande kommt, und dass auch die Wirkung an anderen Organen durch Atropin verhindert wird. Auch die Analogie der Muskarinwirkung mit der Calabarvergiftung wurde festgestellt. Mit diesen Untersuchungen wurden mit die wichtigsten Grundlagen geschaffen für die moderne Lehre vom „autonomen“ Nervensystem, die später durch die Arbeiten des Engländers Langley um die Jahrhundertwende entstand. Die Wichtigkeit des Gegenstandes und damit auch jener Schmiedeberg'schen Arbeit geht am besten daraus hervor, dass nach unserer jetzigen medizinischen Auffassung das gesamte Funktionieren des menschlichen Organismus unter der Herrschaft dieses vegetativen Nervensystems, wie wir es jetzt nennen, steht, und zwar sowohl in seinen physikalischen als auch chemischen Leistungen. Die moderne Stoffwechsellhre, die Lehre von den Hormonen und die gesamte Konstitutionsforschung haben sich mit diesen Dingen zu beschäftigen.

Die zweite hier zu erwähnende Beobachtung Schmiedeberg's aus jener Zeit stammt aus dem Jahre 1871, die Beobachtung nämlich an Katzen, dass ins Blut eingespritztes Ammoniak den Harn nicht alkalisch macht. Dies brachte Schmiedeberg auf den Gedanken, dass im Organismus aus Ammoniak Harnstoff gebildet wird, „ein Gedanke“, so schreibt später Naunyn, „für den noch jede in bewusst logischem Denken verwertbare Grundlage fehlte, der aber später zu einer der wichtigsten Leistungen seiner Schule führte, dem Nachweis, dass der Harnstoff in der Leber aus Ammoniak entsteht“.

Mit Schmiedeberg's Fortgang nach Strassburg, wohin er 1873 einem Rufe an die neugegründete Universität folgte, verlor zwar das hiesige pharmakologische Institut seinen hochbegabten Leiter, aber dafür wurde die junge Pharmakologie hinausgeführt in weite Räume und entwickelte sich unter Schmiedeberg's geistiger Führung zu nie geahnter Blüte.

Schmiedeberg's wissenschaftliche Bedeutung zu würdigen, ist hier nicht am Platze. Aber wenn ich Ihnen berichte, dass Schmiedeberg fast 50 Jahre dem Strassburger Institut vorstand, dass ein internationaler Kreis von Forschern sich um ihn scharte, dass jahrzehntelang jeder angehende Pharmakologe durch Schmiedeberg's Institut ging und dass bis vor kurzem noch

fast jeder Pharmakologieprofessor ein direkter oder indirekter Schmiedeberg'schüler war, so erwähne ich dies alles nur, weil Schmiedeberg das geistige Kind dieser Stadt war.

Auch in einer anderen Hinsicht blieb das damalige Dorpat an der Förderung der Pharmakologie, die sich mit Schmiedebergs Namen verknüpft, nicht ganz unbeteiligt.

Schmiedeberg hatte hier, wenn auch nur kurz, zusammen mit dem Kliniker Naunyn gewirkt. Die gleiche Sitzung des „Generalconseil“ hatte ihnen beiden die Bestätigung auf ihrem Lehrstuhl gebracht. Die beiden Männer kamen sich geistig und persönlich nahe und standen in regem wissenschaftlichem Meinungsaustausch. Hier bereits reifte die Idee, die sofort nach Schmiedebergs Übersiedlung nach Strassburg oder sogar während der Reise dorthin zur Ausführung kam, die Idee zur Schaffung einer Zeitschrift, die der experimentellen Pathologie, jener Wissenschaft also, die die Grundlage für klinisch-wissenschaftliches Arbeiten wurde, und der Pharmakologie ein gemeinsames Publikationsorgan sein sollte. Im Jahre 1873 erschien der 1. Band des Archivs für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Gerade die Schaffung dieser Zeitschrift, des Schmiedeberg'schen Archivs, oder wie es jetzt zum Andenken an seinen Mitbegründer und langjährigen Herausgeber heisst, des Naunyn-Schmiedeberg'schen Archivs, war von nicht leicht zu überschätzendem Einfluss auf die pharmakologische Wissenschaft. Man darf nicht vergessen, worauf Naunyn im Nachruf auf Schmiedeberg hinwies, dass dieses Archiv damals und für lange Zeit die einzige Pharmakologenzeitschrift in der ganzen Kulturwelt war.

In der langen Reihe von 145 Bänden des Archivs findet sich, wenn man die Kriegszeit und die Zeit unmittelbar nach dem Kriege abrechnet, durchschnittlich in jedem 2. bis 3. Bande das hiesige Institut mit einer Arbeit vertreten, trotz Benutzung zahlreicher anderer indessen entstandener Publikationsmöglichkeiten. Es ist dies ein Hinweis darauf, dass auch weiterhin die experimentelle Pharmakologie hier in Dorpat sehr produktiv gefördert wurde.

Gleich der 1. Band des Archivs im Jahre 1873 enthält eine wichtige Arbeit von Rudolph Boehm, dem Nachfolger Schmiedebergs auf dem hiesigen Pharmakologielehrstuhl, über das Aconitin, eine auf die Atmung in charakte-

ristischer Weise wirkende Substanz. Wenn ich im neuesten Heft des 145. Bandes eine Untersuchung gleichfalls über das Aconitin finde, die an die Untersuchungen Boehms anknüpfen kann, so spricht das gewiss für die Güte jener alten Arbeit und für die Exaktheit der Beobachtungen.

In den acht Jahren, als Boehm das Fach als Institutsdirektor und Ordinarius vertrat, erschienen 46 Arbeiten aus dem hiesigen Institut, die alle Gebiete der experimentellen Pharmakologie betrafen, und die entweder von Boehm persönlich stammen oder unter seiner Leitung entstanden sind. — Ich möchte nur noch zwei andere Themen erwähnen, die mir recht wichtig zu sein scheinen und charakteristisch für die Denk- und Arbeitsmethoden der Pharmakologie.

Boehm liess über die Arsenikvergiftung Untersuchungen anstellen (Dissertation Unterberger 1873). Das auffallendste Symptom bei der Arsenvergiftung ist die hochgradige Blutdrucksenkung. Diese konnte bedingt sein durch ein Nachlassen des Herzens oder aber durch zentrale oder periphere Gefässwirkung. Die Tatsache, dass Kompression der Bauchorta nach eingetretener Blutdrucksenkung zum Wiederanstieg des Blutdruckes führte, brachte schliesslich das Resultat, „dass nur die Annahme einer kompletten Lähmung der Gefässe des Splanchnicusgebietes das Phaenomen des durch arsenige Säure verminderten Blutdruckes erklären lässt“. Mit diesem Nachweis war zum ersten Male das Wesen der Arsenvergiftung richtig erkannt. Die Wirkung auf die feinsten Arterien und Kapillaren ist für das Zustandekommen des akuten Vergiftungsbildes durchaus wesentlich. Vermutlich beruht auch ein Teil der therapeutischen Wirkungen des Arsens, speziell diejenigen in der Dermatologie, auf derartigen Einflüssen auf die feinsten Blutgefässe.

Der 14. Band des Archivs enthält aus Boehms Zeit eine interessante Arbeit von Koch über die Oxalatvergiftung. Die genaue Analyse des Wirkungsbildes deutete darauf hin, dass die Oxalatvergiftung in mehrfacher Hinsicht grosse Ähnlichkeit mit der Kaliumvergiftung zeige. Diese Beobachtung ist deswegen von besonderem Interesse, weil sie völlig zu unseren modernsten Anschauungen passt. Wir wissen heute, dass der Gehalt an bestimmten Ionen: K-, Ca-, Na-Ionen und anderen von grosser Bedeutung ist für den Ablauf gewisser vitaler Vorgänge im Organismus und auch für das Zustandekommen von Arzneiwirkun-

gen. Wir wissen, dass beispielsweise in Nährlösungen oder Injektionsflüssigkeiten es nicht nur auf den osmotischen Druck allein ankommt und dass eine isotonische Lösung noch keine physiologische Lösung ist, sondern dass erst das Vorhandensein gewisser Ionen in bestimmter Konzentration eine solche Lösung biologisch brauchbar macht. Während man aber lange Zeit glaubte annehmen zu sollen, dass jede Einzelkonzentration von Bedeutung ist, weiss man jetzt, dass die betreffenden Ionen — meist paarweise — gegeneinander ausbalanciert sein müssen. Es kommt also gar nicht so sehr auf die Konzentration des einzelnen Salzanteils an, als vielmehr darauf, dass zu einer gegebenen Konzentration beispielsweise von Kalium-Ionen auch ein bestimmter Bestand an Calcium-Ionen gehört. Die eine Ionenart kann nicht ohne Schaden für den normalen Ablauf der biologischen Prozesse und des normalen Wirkens vieler Arzneimittel vermindert oder erhöht werden, wenn nicht gleichzeitig der andere Partner in entsprechender Weise variiert wird. Kalium- und Calciumionen beispielsweise wirken entgegengesetzt und halten sich gegenseitig in Schach; überwiegt die eine von beiden Ionenarten abweichend vom normalen Konzentrationsverhältnis, so erhalten wir je nachdem das Bild der Vergiftung mit Kalium- oder Calciumionen. Es ist aber offenbar, dass Verminderung der Ca-Ionen im Effekt gleichbedeutend sein muss mit einer Vermehrung der K-Ionen. Vermindert man also durch Ausfällung die Ca-Ionen, wie das bei der Oxalatswirkung der Fall ist, so werden die K-Ionen überwiegen. Jene alte Beobachtung unter Boehm entspricht also völlig dem Wesen der Dinge, wie sie im Lichte neuerer Erkenntnis zutage treten.

Aus der Zeit von Hans Horst Meyer, dem jetzigen betagten hochberühmten Wiener Pharmakologen, der nach Boehm nur 3 Jahre den hiesigen Lehrstuhl innehatte (1882—85), sei eine Arbeit aus dem Jahre 1883 erwähnt, die so bedeutsam wie modern ist: „Studien über die Alkaleszenz des Blutes“¹⁾. H. H. Meyer weist darauf hin, dass man die Alkaleszenz nicht durch Titration bestimmen dürfe, da diese unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Werte ergebe, z. B. abhängig sei von der Natur des gewählten Indikators. Der einzige Massstab für die Alkaleszenz des Blutes ist, so schreibt er schon damals, die ge-

1) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 17, S. 304. 1883.

bundene Kohlensäure. Mit dieser Forderung wurde in unserm pharmakologischen Institut der Weg beschritten, den die modernste Zeit so erfolgreich geht. Die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure ist die jetzige Methode der Alkaleszenzbestimmung des Blutes, die Messung der „Alkalireserve“ ist mit einer der wichtigsten Methoden der klinischen und theoretischen Laboratorien geworden.

Mit der Zeit, in der Rudolf Kobert am Institut wirkte (von 1886 an), beginnt für die meisten hier bereits die Erinnerung; hier hätte also eine geschichtliche Übersicht eigentlich zu enden.

Damit soll aber nicht gesagt sein, dass diese Ära nicht ebenfalls grosse historische Bedeutung für das Institut und für das Fach der Pharmakologie hat. Eine Fülle von Schriften, die in einer Reihe von 13 stattlichen Bänden erschienen sind, als „Arbeiten des Pharmakologischen Instituts zu Dorpat“, zeugt von der in jener Zeit geleisteten wertvollen Arbeit.

Dem Umstande fernerhin, dass in früherer Zeit mit dem Lehrstuhl der Pharmakologie auch derjenige der Geschichte der Medizin verbunden war, ist die Entstehung der 5 Bände zu verdanken, die unter dem Titel „Historische Studien aus dem Pharmakologischen Institute der Kaiserlichen Universität Dorpat“ grosses Interesse fanden und gerade in der letzten Zeit sehr begehrt sind.

Die Themata der experimentellen Arbeiten waren sehr mannigfach; besonders wurden auch toxikologische Fragen behandelt, wie überhaupt in dieser Zeit die toxikologische Seite der Pharmakologie am Institut erhöhte Beachtung fand. Das bekannte Lehrbuch der Intoxikationen von Kobert, das aus kleinen Anfängen und Vorläufern hervorgegangen, 1893 in erster Auflage erschien, blieb bis zum vergangenen Jahr das einzige überhaupt brauchbare Nachschlagewerk über Toxikologie. Erst jetzt wurde es durch einige neuere Bücher überholt.

Von den vielen Arbeiten aus Koberts Zeit möchte ich nur erwähnen die gründliche experimentelle Bearbeitung, die die Fragen des Eisenstoffwechsels und der Eisentherapie fanden, ferner die Untersuchungen über die Mutterkornwirkung und die Arbeiten zur Methodik der überlebenden Organe.

Besonders erwähnen möchte ich schliesslich, wieder wegen

ihrer Bedeutung für modernes pharmakotherapeutisches Handeln, eine Arbeit Koberts aus dem Jahre 1887 über die Hyoscinwirkung. Mit „Hyoscin“ bezeichnete er damals jenen Teil der Hyoscyamus-Alkaloide, der jetzt als „Scopolamin“ bekannt ist. Der Unterschied in der Wirkung des Gesamtdrogenextraktes von derjenigen des Atropins bzw. Hyoscyamins war Anlass zu der Untersuchung. Kobert konnte zeigen, dass dem Scopolamin, bei peripher gleichartigem Angriff wie Atropin, zentrale Beruhigung zukommt, im Gegensatz zu der zentralen Erregung des Atropins. Diese merkwürdige Eigenschaft von Atropin und Scopolamin in einem Teil ihrer Wirkungen sich gegenseitig zu verstärken, in einem anderen sich aufzuheben oder abzuschwächen, ist in der allerneusten Zeit praktisch verwendet worden bei der erfolgreichen modernen Behandlung einer sehr alten Krankheit, der Seekrankheit.

Die Seekrankheit, die ja bekanntlich nicht nur zur See, sondern auch zu Lande und in der Luft dazu disponierte Menschen befällt, beruht auf einer durch die eigenartigen Fahrzeugbewegungen verursachten gesteigerten Erregbarkeit des vegetativen parasympathischen Nervensystems. Man hat infolgedessen schon lange versucht, durch Behandlung mit Atropin, das die peripheren Endapparate des Parasympathikus lähmt, die Seekrankheit zu bekämpfen. Die Versuche scheiterten grossenteils daran, dass die reflektorisch bedingte zentrale Erregung bei der Seekrankheit, die sich beispielsweise in Erbrechen zeigt, durch Atropin nicht gedämpft, sondern eher gesteigert wird. Die Kombination des dem Atropin entsprechend wirkenden Hyoscyamins mit dem Scopolamin, dessen Wirkung Kobert aufklärte, brachte in Form des bekannt gewordenen Seekrankheitsmittels „Vasano“ eine für den gewünschten Heileffekt höchst zweckmässige Mischarznei.

Von den Zeiten des Pharmakologischen Institutes unter Tschirwinsky und Lawrow kann ich nicht eingehender sprechen, hauptsächlich deshalb nicht, weil mir ein grosser Teil der Arbeiten sprachlich nicht zugänglich war. Immerhin stehen einige dickleibige Bände aus jener Zeit in der Institutsbibliothek. Von den deutsch geschriebenen Arbeiten möchte ich erwähnen aus Tschirwinskys Zeit diejenigen über die Frage der Magendarmfüllung im Hungerzustand und von Lawrow bzw. seinen Schülern diejenigen aus dem Gebiet der Eiweissche-

mie und Eiweissverdauung sowie besonders diejenigen über Entgiftungsvorgänge im tierischen Organismus und über natürliche Giftresistenz. Auch eine ausgezeichnete Experimentaluntersuchung aus der damaligen Zeit über die Rolle der Leber im Zuckerstoffwechsel von Ernst Masing bleibe nicht unerwähnt.

Die 8 Jahre schliesslich, während deren, nach kurzem Wirken Paul Trendelenburgs, mein Vorgänger S. Loewe den Pharmakologie-Lehrstuhl innehatte, bedeuten für Dorpat's pharmakologisches Institut eine neue Zeit kraftvollen Aufschwungs, nachdem Kriegs- und Nachkriegszeit dem Institut eine unerwünschte und seiner Tradition nicht adäquate Ruhe aufgezwungen hatten. Rund hundert, teilweise sehr bekannt gewordene Arbeiten stammen aus dieser Zeit, eine um so bemerkenswertere Leistung, als die neuartigen Arbeitsgebiete besonders umfangreiche Versuche erforderlich machten. Mit solcher Produktivität reihen sich die letzten Jahre qualitativ und quantitativ würdig den viel früheren an.

Habe ich bis jetzt von der wissenschaftlichen Bedeutung des hiesigen Institutes für die Pharmakologie gesprochen, so bleiben mir noch wenige Worte zur Frage übrig: Was bedeutet die Pharmakologie, insbesondere das hiesige pharmakologische Institut für die Stadt Dorpat? Eine sehr eindrucksvolle Antwort auf diese Frage gibt vielleicht eine Zahl. Von 21 Mitgliedern der jetzigen medizinischen Fakultät sind es 8, die teilweise als Doktoranden und Praktikanten, teilweise als wissenschaftliche Mitarbeiter das pharmakologische Institut im „alten Anatomikum“ passiert haben, darunter die drei Direktoren der hiesigen medizinischen Kliniken.

Von jeher und zu den frühesten Zeiten scheinen übrigens solche junge Männer im Institut gewirkt zu haben, die sich später die Qualifikation zu den höchsten akademischen Würden erwarben. So sehen wir gleich den Verfasser der ersten Doktor-dissertation, die im Jahre 1848 unter Buchheims Leitung entstand, 19 Jahre später als Dekan der medizinischen Fakultät und dann als Rektor der Universität fungieren (G. von Oettingen).

Auch im Auslande sah und sieht man manche frühere Mitarbeiter des Institutes im akademischen Amte. Nicht unwesentlich trägt so das pharmakologische Institut zum Ruhme Dorpat's

bei, das ja seinen Ruf wesentlich seiner Hochschule und ihren Teilen verdankt.

Als ich vor wenigen Monaten in Kanada weilte und in der bekannten Universitätsstadt Toronto, der „Wiege des Insulins“, den dortigen Vertreter der Pharmakologie Professor Henderson sprach, sagte er mir, als er erfuhr, dass ich hierher ginge, es sei schon lange sein sehnlicher Wunsch, einmal nach Dorpat zu kommen, wo die Pharmakologie geboren wurde und so viele berühmte Männer unser Fach vertreten haben. Ich lud ihn freundlichst zum Besuche ein.

Mein hoffnungsfroher Wunsch, mit dem ich diese historische Skizze schliessen möchte, geht nun dahin, man möge in der Lage sein, diesem Gelehrten, wenn er etwa zur 300-Jahr-Feier unserer Universität (1932) als Abgesandter der kanadischen Universität Toronto kommt, und den vielen anderen, die dann hierher eilen werden, ein pharmakologisches Institut zu zeigen, das in seinen Einrichtungen und in seinen Leistungen die grosse Bedeutung zum Ausdruck bringt, die unserem Fach seit Buchheims und Schmiedebergs Tagen zukommt, weiter zum Ruhme dieser alten Stadt und ihrer ehrwürdigen Alma Mater.

**VANADUSE JA SURMA MÕISTETEST
AJAKOHASTE BIOLOOGILISTE
ANDMETE ALUSEL**

PROF. K. SCHLOSSMANN

ÜLIKOOI 10. AASTAPÄEVAL 1. XII 1929 AULAS
PIDULIKUL KOOSOLEKUL PEETUD KÕNE

MIT EINEM REFERAT:
ÜBER DIE BEGRIFFE ALTER UND TOD
AUF GRUND DER MODERNEN BIOLOGISCHEN
FORSCHUNG

TARTU 1930

Organismi kui terviku välimisi funktsioone tunti juba kaugeil möödunud aegadel. Need on avaldused, mis järgnevad peamiselt organismi ja välisilma vahekorrast ja on iseloomulikud igale loomaliigile või koguni igale indiviidile. Organismi seesmised funktsioonid on universaalsed, nad on jaotatud kõikide elusate rakkude vahel. Need funktsioonid jäid vaatlejale kauemaks ajaks saladuseks ja ainult moodne teadus on suutnud oma keeruliste uurimismeetodite abil teid rajada, mis viivad meid ligemale raku bioloogia saladustele. Viimaste tundmine on möödapääsemata tarvidus eluprobleemide mõistmiseks. Vastasel korral osutuksime otsijaiks pimedas labürindis, kus vaid juhuslikult võib tabada otsitavat suunda.

Kui võrdleme endiste aegade arvamusi vananemise ja surma kohta, siis näeme, et need on rajatud peamiselt nähtavaile eluavalduksile. Säärased õpetused kujutavad loogiliselt mõtleva inimese intellekti produkti, mida suudab tõeks pidada ajale vastav mõistus. Olgu mainitud, et kõige geniaalsema mõttetarga intellekt ei küüni täiuseni, seepärast ei taba ka intellekti produkt sageli peitunud loodusesaladusi. Üldiselt keerlevad vanemate filosoofide õpetused arvamuse ümber, et vananemine ja surm on elusate organismide möödapääsemata saatus ja nad esinevad igas tingimuses. Vananemine ja surm on elusa substantsi kausaalsed tingimused. Konservatiivsed filosoofilised süsteemid stabiliseerisid oma õpetuse kõrgema võimu poolt elusatele olevustele ettemääratud saatusetunnustamisega, mida peab uskuma, arvestamata areneva teaduse tulemusi.

Vabama lennuga filosoofia kasutas oma õpetuste loomisel küll kogemusi ja üksikute teaduseharude saavutatud andmeid, kuid need olid algul liiga puudulikud organismi seesmiste funktsioonide mõistmiseks. Seepärast on ka need õpetused vananemise ja surma suhtes pigemini suggereerivalt mõjuvate ilusate sõnadega väljendatud mõtlemisprodukt, väljendised, mis sageli üksteisele otse vastu käivad. Koguni uuemal ajal katsus Schelling'i ja tema õpilaste poolt loodud natuurfilosoofia mõtlemise abil seletada loo-

duse tõde. Natuurfilosoofia asus seisukohale, et vaimuelu alistub samadele seadustele kui looduski, ja tahtis mõtlemise abil luua neid seadusi, mida on võimalik järeldada ainult eksperimentide tulemusist. Vananemine ja surm on aga bioloogilised fenomenid ja nende seletus peab olema kooskõlas hästi kontrollitud katsete tulemusiga. *Leibig* tähendas natuurfilosoofia kohta: Ma elasin üle selle ajajärgu, mis oli rikas sõnadest ja ilusatest ideedest, kuid vaene tõsisest teadusest ja selle õppimisest. See maksis kaks aastat minu elust ja raske on kirjeldada seda õudsusetunnet, mis valdas mind, kui ärkasin joovastusest ja minus tärkas mõistus.

Alles XIX sajandi keskelt alates tunnustas enamik filosoofe eksperimentide tulemuste tähtsust eluprobleemide seletamisel ja filosoofilise süsteemi loomisel. *Ostwald* nõudis, et hästi kontrollitud katsete tulemused ei tohi olla lahkkelis mõtlemise abil tehtud järeldustega. Säärasele alusele rajatud filosoofilised süstemed on täielikult vastuvõetavad bioloogile, ja peab ainult kahetsema, et osa moodsaist bioloogest pea sugugi või ainult puudulikus viatuses tutvub filosoofiaga. Samuti võib mainida, et osa filosoofe ja filosoofia käsitlejaid vähe jälgib ning kasutab kiiresti areneva bioloogia saavutusi. Mainitud puuduste vältimine ja koostöötamine tooks kahtlemata kasu mõlematele pooltele. Vahest kaoksid siis üle 2000 a. kestnud vastuolud ja teinekord teravad võitlused üksikute filosoofiliste süsteemide vahel. Samuti muutuksid loogilisemaks ning stabiilsemaks bioloogide poolt loodud hüpoteesid ja teooriad, mis omakord soodustaksid uurimiste arenemist ja kiirendaksid hästi põhjendatud tulemuste saamist.

Kui jälgime vana- ja keskaja bioloogide, eeskätt aga arstide arvamusi vananemise ja surma kohta, siis paistab, et ka need on rajatud peamiselt organismi välimiste funktsioonide vaatlusele. Vanadus on haigus, mis möödapääsematult lõpeb elusa olevuse surmaga. Hinge lahkumisele ihust järgneb surm; viimane on elusa substantsi kausaalne tingimus. Renessansiaja anatoomiline kool uskus ainult seda, mida suutis seletada dissektsioon, kuid säärane uurimismetod ei võimalda tutvumist organismi seesmistele funktsioonidega. Looduse saladustega tutvumise alguseks võiksime pidada XVII sajandit, kus bioloogid toimetasid oma vaatlusi suurendusklaasidega varustatud silmaga. Peab mainima, et XVII ja ka suurem osa järgnevast XVIII sajandist on rikkad elusate olevuste morfoloogilist uurimust, kuna nende füsioloogiliste protsesside kohta

korda on läinud vaid pealiskaudseid andmeid koguda. Viimaste uurimine arenes kiiresti XIX sajandi jooksul, kus suremata kuulusega Claude Bernard ja Brown-Séguard, uurides normaalse organismi füsioloogilisi funktsioone, konstateerisid terve rea sääraseid füsioloogilisi protsesse, mis eraldavad vananenud organismi noorest. Samal ajal tärkasid ka esimesed teaduslikult põhjendatud noorendamiskatsed, kus kustuvate funktsioonide elustamiseks süstiti vananenud organismi mitmekesiseist elundeist valmistatud ekstrakte. Virchow oma suure hulga õpilastega avastas väga mitmekesiseid patoloogilisi muutusi, mis esinevad vananenud organismi kudedes ja rakkudes. Leitud muutuste ligemate põhjuste üle oli aga raske otsustada, sest tol ajal toimetati uurimisi surnud ja mitmekesiste tehniliste manipulatsioonide tagajärjel tugevasti muutunud kudede ja rakkude kallal. Sel teel saadud andmed ei paku sageli õiget pilti sellest, mis toimus elusas rakus. Kliiniliste uurimiste abil fikseeriti hulk haiguseprotsesse, mis esinevad vananenud organismis ühel või teisel määral ja põhjustavad viimase nõndanimetatud loomulikku surma. Kõik ülalmainitud pika aja jooksul kogutud andmed on kahtlemata suure väärtusega, aga nad ei suuda tabada vananemise ja surma algpõhjusi.

Vananemise ja surma mõistete selgitamiseks avitas märksa kaasa üherakuliste autonoomsete, taime- ja loomariiki kuuluvate elusate olevuste uurimine. Pasteuri, Bütschli', Weismanni ja paljude teiste bioloogide uurimised bakterite ja algloomade kallal näitasid, et üherakuliste organismide vananemine ja surm ei ole nende seesmine tarvidus, nende kausaalne tingimus või möödapääsematu saatus. Vananemine ja surm on tingitud väljaspool raku asuvaist faktoreist. Võrdlemisi lihtsate katsete abil läks korda tõestada, et miljöö on peafaktoriks, millest olenevad üherakuliste organismide funktsioonid. Kui miljöö ei vasta täielikult autonoomse raku elunõuetele, siis esinevad rakus varem või hiljem mitmekesised degeneratsiooni tunnused, mis on omased vananenud rakkudele. Eeskätt kustub palju mainitud olevuste funktsioone (liikumine, sigimine jne.), siis esinevad mitmekesised morfoloogilised muutused (eoste ja tsüstide tekkimine jne.) ja autonoomse raku elu muutub latentseks, püsides seesugusena aastaid või koguni aastakümneid, enne kui järgneb surm. Asetame latentse elu kandja organismi soodsasse miljöösse, siis algab ta

uuesti vegetatiivset elukäiku. Teatud üherakuliste organismide liigid vajavad oma vegetatiivse elukäigu alalhoidmiseks lihtsustatud sugulisi protsesse. Kuigi need ei ole tarvilikud igas generatsioonis, siis vähemalt mitme generatsiooni järele. Varemalt arvati, et suguline protsess on säärase üherakuliste organismide möödapääsematu seesmine tarvidus, kuid uuemal ajal selgus, et ka see tarvidus on seotud suurel määral välimiste faktorite mõjuga. Vastavate miljöö muutustega on võimalik kas märksa pikendada või koguni ära hoida sugulise protsessi tekkimist. Paljude bakterite juures ei tunta tänini sugulisi protsesse ja me teame, et kunstlikes söötmeis kultiveeritavad bakterid võivad piiritult sigida pooldu-mise teel. Selleks on vaja, et nad viibiksid konstantset elunõuetele vastavas miljöös. Kui me loome autonoomsete üherakuliste organismide elunõuetele täielikult vastava miljöo, siis võivad nad selles piiritult elada ja sigida, sest nad on potentsiaalselt surematud.

Kõrgemal arenemisastmel seisvate metazoiliste elusate olevuste vananemise ja surma fenomenide selgitamiseks ei jätku organismi kui terviku funktsioonide uurimisest, vaid selleks peab toimetama üksikute kudede ja eriliselt üksikute rakkude uurimisi. Juba Weismann avaldas arvamist, et ainult somaatilised rakud on määratud vananemisele ja surmale, kuna sugurakud võivad piiritult sigida ja nende vitaalsed protsessid ei kahane soodsais elutingimuis. Kõik rakud, mis võivad takistamatult sigida, ei vanane ega sure. Vananemine ja surm on organismi kui terviku möödapääsematu saatus, mis oleneb miljöo mõjust. Metchnikoff uuris miljöo mõju organismi kudedesse ja rakkudesse ja nägi vananemise põhjust fermentide puuduses. Ka katsus ta kõrvaldada mainitud puudust, andes vananenud organismile vajalikke fermente (hormoone). Positiivsed resultaadid olid märgatavad, kuid püüsid vaid lühikest aega, sest organismi kui rakkude süsteemi miljöo korrigeerimine osutus palju keerulisemaks kui üherakuliste olevuste kunstlikul kultiveerimisel.

Eriliselt huvitavaid andmeid organismi vananemise ja surma põhjuste selgitamiseks on saadud käesoleva sajandi vältel. Need uurimised arenevad kahes suunas: 1) kudede ja koemahlade kolloidkeemilised uurimised ja 2) kudede kultiveerimine kunstlikus miljöös. Kolloidkeemilised uurimised on senini tõestanud, et nendes rakkudes ja rakkude kogudes, mis võivad takistamatult vahet

pidamata uueneda ning värskeneda sigimise teel, ei esine konstateeritavad vananemistunnused. Siia kuuluvad peamiselt vähe differentseerunud rakud. Mida rohkem on rakud differentseerunud, seda aeglasemad on nende sigimisprotsessid ja seda silmapaistvamad on neis muutused, mis annavad tunnistust raku ja elusa substantsi vananemisest ning lähenemisest surmale.

M ü h l m a n n'i uurimused näitasid, et vananemine ei esine inimesel kõigis organites ühel ajal. Näiteks kasvab soolte kaal kuni 50. eluaastani ja kahaneb siis aeg-ajalt. Südame ja kopsu kaal kasvab kuni surmani. Peaaju kaal kasvab kuni 20. a. ja hakkab siis kahanema. Samuti hakkavad ka ajukoos pikapeale esinema mikroskoopilised muutused, mida võib tõlgendada kui vananemistunnuseid. Teatavaks indikaatoriks rakkude ja kudede vananemise suhtes võib pidada nendes leiduva vee hulka. Rakkude ja kudede vananemisega käib käsikäs nende veehulga kahanemine (dehüdratatsioon). Vastavate uurimustega on kindlaks määratud, et viimane protsess algab juba intrauteriinses arenemise vältel. Nii sisaldab inimese loode 3. fötaalkuul 94% vett, ajaldi sündinud lapse organismis leidub sündimise silmapilgul 69—66% vett, kuna täiskasvanud inimese organismis leidub seda 58% või veel vähem. Nii loomade kui ka taimede vananemine põhjustab nende kudede tursumisvõime kahanemist. Veehulga vähenemise tõttu kahaneb ka rakkude difusiooni kiirus, protoplasma elastsus ja muutuvad valkude disperssus ja viskoossus. Kudedes sadestuvad mitmekesised soolad, nagu seda võib konstateerida vanadel ja teatud haigusi põdevatel inimestel. Vananenud organismis kahaneb elusa substantsi vastuvõtlikkus fermentidele ja selle tõttu muutuvad aeglasemaks mitmekesised olulise tähtsusega fermentidest sõltuvad katalüütilised reaktsioonid. Samuti kahanevad vanas organismis oksüdatsiooni ja rakkude toitmisprotsessid. Organismi kui terviku rakkude kogud viibivad miljöös, mis muutub vananemisega kord-korralt vähem soodsaks üksikute rakkude elunõuetele. Organismi seesmised bioloogilised regulaatorid ei suuda enam tarvilikus ulatuses korrigeerida mainitud miljööd ja rakkudes esinevad seesmise struktuuri ja differentseerumise muutused. Differentseerumine on aga teatavas mõttes rakkude lähenemine vananemisele ja surmale. Mitmekesised katsed miljöö parandamiseks ja vananenud organismi rakkude vitaalsuse tõstmiseks vastavate hormoonide tarvitamise ja näärmete külgepookimise abil on senini suutnud pakkuda võrdlemisi vähe lootustäratavaid tulemusi.

Vananemise ja surma mõistete selgitamiseks on senini saadud väärtuslikke andmeid kudede ja koerakkude kultiveerimisega kunstlikel söötmeil, mida võiks lugeda käesoleva sajandi suuremaks edusammuks bioloogia alal. Juba ammu oli teada, et organismi kui terviku surm ei põhjusta veel üksikute kudede ja rakkude silmapilkset surma. Kudede ja rakkude süsteem võib tervikuna surra, kuid selle süsteemi üksikud osad võivad võrdlemisi kaua alal hoida oma funktsioone ja eluvõimet. 1907. a. tõestas Harrison oma katsetega, et surmatud loomast väljalõigatud koefragmente võib vastavas miljöös mitte ainult kauema aja vältel elus hoida, vaid neid võib ka kunstlikult kasvatada. Burrows, Carrel ja teised lihtsustasid oma uurimistega sedavõrt kudede kultiveerimist *in vitro*, et käesoleval ajal on võimalik seda toimetada igas enam-vähem korralikus laboratooriumis.

Kui eraldame elusast organismist niisuguse koefragmendi, kus *in vivo* esineb äärmiselt aeglane rakkude sigimine või seda ei ole üldse märgata, ja asetame selle vastavasse miljöösse *in vitro*, siis algab rakkude kiire sigimine, mis annab tunnistust rakkude proliferatsiooni aktiivsuse elustamisest uutes tingimustes. Organismi kui terviku arenemisel on paljudes kudedes rakkude sigimisvõime ainult alla surutud, kuid ta ei ole surmavalt vigastatud. Sigimisvõime võib püsida kauemat aega latentstes olekus ja muutub kiiresti aktiivseks, kui on eemaldatud sigimist takistavad faktorid. Kunstlikku keskkonda asetatud koefragmendid on lahutatud kogu organismi funktsionaalseist ja morfoloogilisist korrelatsioonist ja rakkudes elustuvad piiratud proliferatsioonifenomenid, mis näitavad, et rakud võivad oma elu jätkata piirilt. Mainitud asjaolu on võrdlemisi kerge tõestada embrüonaalsete kudede kultuuridega, sest nende kasvatamine on märksa lihtsam kui täiskasvanud organismist eraldatud kudede kasvatamine. Carrel'il on juba korda läinud üle 15 a. elus hoida ja permanentselt edasi kultiveerida ühest kanaembrüonist saadud rakke (fibroblaste). Mida rohkem on rakud differentseerunud ja mida kauemini on nad viibinud latentstes olekus, seda raskem on elustada nende proliferatsiooni aktiivsust kunstlikus miljöös. Sellel alusel on vanast organismist eraldatud koefragmentide kasvatamine sageli äärmiselt raske ja nõuab kasvatamistehnika peensuste täitmist. Olgu mainitud, et kudede kultiveerimise tehnika seisab alles arenemisastmel ja vajab mitmekülgset täiendust.

Koekultuuride abil saadud tulemuste alusel võib mainida, et nii inimese kui ka loomade organismi rakud on potentsiaalselt surematud. Vananemine ja surm ei ole elusa raku möödapääsematu saatus ega elusa substantsi kausaalne tingimus. Rakkude vananemine ja surm on organismis kui tervikus esinevate mitesoodsate faktorite mõju tagajärg. Need faktorid asuvad väljaspool rakke ja on tingitud organiseerumisest. Kultiveerides organismist lahutatud rakkude gruppe kunstlikus miljöös, kus on võimalik enam-vähem täielikult kõrvaldada väljaspool rakke viibivaid kahjulikke faktoreid, võib kaitsta rakke vananemise ja surma eest.

Koekultuuride abil on võimalik ligemalt uurida neid põhjusi, millest on tingitud rakkude vananemine ja surm, samuti ka neid põhjusi, mis soodustavad rakkude proliferatsiooni. Kultiveerimisel asetatakse koerakud enam-vähem kindlalt determineeritud süsteemi, kus on võimalik vabatahtlikult uurida üksikute faktorite toimet. Muutes mitmekesiselt kasvutingimusi võime jälgida rakkude proliferatsiooni kiirust ja rakkudes esinevaid mikroskoopilisi muutusi. Samuti võib kasvu tagajärjel miljöös ilmunud kvalitatiivsete ja kvantitatiivsete muutuste alusel otsustada kultiveeritavate rakkude vitaalsete protsesside üle. Sääraseist katseist järgnes, et väga mitmekesised ained kiirendavad rakkude proliferatsiooni kunstlikes söötmeis. Neid nimetatakse hormoonideks, plastiinideks ehk kasvuaineteks. *Haberlandt* arvab, et koefragmendi väljalõikamisel eraldavad vigastatud rakud ja koed substantsi, mis kiirendab teiste rakkude proliferatsiooni (haavahormoonid). Üldiselt on tuntud, et embrüonaalsest koest välja pressitud mahla lisamine kunstlikule miljöole kiirendab rakkude sigimist ja garanteerib koekultuuri kestvat kasvu. Sarnast toimet avaldavad ka täiskasvanud organismi kudetest saadud mahlad, kuid nende mõju on märksa nõrgem. Silmapaistvamalt kiirendab kultiveeritavate rakkude proliferatsiooni nendest kudetest saadud mahl, kus esineb kiire rakkude sigimine (luuüdi). Me teame, et paha loomuga kasvajas (carcinoma ja sarcoma) esineb äärmiselt kiire rakkude proliferatsioon, ja katsed näitavad, et nendest välja pressitud mahla lisamine miljöole kiirendab koekultuuri kasvu. Organismi kui terviku vananemisega rauevad kord-korralt paljud eluprotsessid, kuid esijoones kahaneb rakkude proliferatsiooni aktiivsus. *Carrel'i* ja teiste uurimused näitavad, et organismi rakkude sigimise aktiivsuse takistused on tingitud veres ja koemahlades leiduvaist substantsist. Organismi vananemisega kaovad verest

kasvu aktiveerijad ained ja ilmuvad kasvu takistajad ained. Üldse peab mainima, et ka noortelt inimestelt ja loomadelt saadud vereplasma ei ole kaugeltki soodsaks miljööks koerakkude kultiveerimiseks *in vitro*, aga vanade inimeste ja loomade vereplasma on selleks pea täielikult kõlbmatu.

Ammu oli teada, et elusad rakud produtseerivad kiirguvat energiat, ent uuemad uurimused näitavad, et säärane energia etendab tähtsat osa bioloogias. Gurwitsch'i, Reiter'i, Gábro ja Politzer'i katsete alusel võib oletada, et noored kiiresti proliferatuurivad taimerakud saadavad välja teatava laine-pikkusega elektromagneetilisi kiiri, mis stimuleerivad nende piirkonnas viibiva teise taimerakke kiiremale proliferatsioonile. Koe-kultuuride abil on võimalik demonstreerida, et ka loomade koerakud avaldavad sama toimet. Asetame kunstlikule söötmele ligistikku mitmekesisid koefragmente, tehes seda ometi nii, et vastav diafragma takistaks kasvuainete pääsemist miljöö kaudu ühest fragmendist teise, siis näeme, kuidas rakkude proliferatsioon ning fragmendi kasv tungib kiiremalt sinna poole, kus viibib plastilise energia emanatsiooni allikas. Niisuguse energia allikana on juba tuntud embrüonaalkoed, paha loomuga kasvaja (carcinoma ja sarcoma) koed, üksikud normaalsed koed, kiirelt proliferatuurivad taimerakud, bakterid ja pärmseened. Sarnane omadus puudub hea loomuga kasvaja ja enamikul täiskasvanud organismi kudedest. Uuemad uurimused tõendavad, et plastilise energia emanatsiooni allikaks võivad olla ka embrüonaalkoest ja paha loomuga kasvajaist välja pressitud mahl. On juba teada, et vastava laine-pikkusega monokromaatilised kiired võivad neutraliseerida kasvukiirte toimet, mis hellitab lootust, et kord võimalus avaneb kunstlikude kiirte abil patoloogilise kasvu takistamiseks ja kasvaja ravimiseks. Nagu teada, võib röntgenikiirtega takistada rakkude sigimist, kuid nende toime kohta puuduvad lõplikud andmed.

Täiskasvanud inimese ja looma normaalsed koerakud on organiseeritud elule sedavõrt adapteerunud, et üksik teistest isoleeritud rakk ei proliferatuur kunstlikus söötmes ja sureb võrdlemisi kiirelt. Rakkude sigimine algab ainult siis, kui asetame söötmele koetükikese, mis sisaldab teatava hulga rakke. Seejuures võivad kõik rakud kuuluda ühte liiki ja me saame koe puhta kultuuri. Paistab, et mainitud sümbioos on tarvilik rakkudevaheliseks toidu edasi-

andmiseks. — Katsed näitavad, et patoloogiliste kasvajate (carcinoma, sarcoma j. t.) rakud ka siis kiiresti proliferatsioonid, kui asetame vastavasse kunstlikku miljöösse ainult ühe isoleeritud raku. Seejuures hoiavad nad alal piiritul generatsioonide vältel kõik oma spetsiifilised omadused. Sama asjaolu on tuntud paljude mikroorganismide juures. C h a m p y toonitab, et koe differentseerunud rakud kaotavad kasvades kunstlikus miljöös oma individuaalsed omadused ja arenevad progressiivselt indifferentseiks rakkeks — primaarseks tüübiks. Täiendavad põhjalikud uurimused (M a x i m o w) tõestasid, et ka differentseerunud ja organiseeritud rakud hoiavad kultuures alal oma iseloomulikud spetsiifilised omadused. Nii võime näha, kuidas kunstlikus söötmes kasvavais südamelihastes esinevad rütmilised kontraktsioonid.

Kokku võttes võime mainida, et nii taime kui ka looma rakud on potentsiaalselt surematud ja et nad surevad põhjustel, mis leiuvad väljaspool raku. Ekstratsellulaarsete faktorite kogumõju (miljöö) on see, mis juhib rakkude vitaalseid protsesse ja põhjustab raku seesmiste faktorite toime kvalitatiivseid ja kvantitatiivseid muutusi. Miljööst oleneb koe rakkude proliferatsiooni aktiivsus, miljöö kutsub rakkudes esile mikrokoopilisi muutusi ja viib rakud vananemisele ja surmale. Üherakulised autonoomsed elusad olevused ei või piiritult sigida looduses, sest looduse süsteem on nii reguleeritud, et miljöö muutub regulaarselt ühes või teises suunas ja kui see osutub küllalt kahjulikuks mainitud olevustele, siis kahaneb nende vitaalsus ja nad liginevad surmale.

Organismis on mitmeti differentseerunud rakud asetatud vastavasse kindlasse süsteemi. Organismi kui terviku bioloogilised regulaatorid hoolitsevad järjekindlalt selle eest, et üksikute kudede ja organite rakud viibiks neile soodsas miljöös, kuid see regulatsioon ei ole siiski küllalt täielik. Organismi arenemisega muutub miljöö rakkudele kord-korralt vähem soodsaks; nendes esinevad vananemishäired ja lõpuks sureb süsteem kui tervik loomulikku surma, kuna mainitud süsteemi üksikud osad võivad võrdlemisi kaua alal hoida oma eluvõimet ja jätkata proliferatsiooni vastavas kunstlikus miljöös. Peale selle viibib organism kui tervik keskkonnas, mida moodustavad mitmekesised välised faktorid. Selle kohta võiksime lühidalt mainida, et soodus miljöö on see, mis kosutab ja noorendab meie ihu ja hinge, stimuleerides meid võimalisele ja füüsilisele tööle. Mittesoodus miljöö võib aga halvavalt

mõjuda meie ihule ja hingele, mille tõttu rauged aktiivsus. Elusa organismi vananemine ja surma paratamatus on tingitud miljööst, kuid mitte organismi seesmisest tarvidusest. Võib hellitada lootust, et ligema tuleviku uurimused kiiresti täiendavad meie teadmusi miljöo mitmekesiste mõjude kohta.

Me näeme käesoleval ajal vaid eemalt vilkuvat väikest tulekest, millele liginemine on seotud suurte raskustega. Eesmärgile jõudmisel tuleb kahtlemata palju eksida, kuid käidava tee suund on juba ligikaudu määratud. Selle juures tuleb meeles pidada, et teadus ei ole oma hüpoteesidega ja teooriatega küllalt stabiilne. Tõsine teadus nõuab, et me loobuksime oma otsuseist ja veendumusist, kui seda sunnivad eksaktsete katsete tulemused, ja asuksime uut ehitama, hoidudes varemalt tehtud vigade kordumisest.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über die Begriffe Alter und Tod auf Grund der modernen biologischen Forschung.

Von Prof. K. Schlossmann.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse, welche hauptsächlich aus dem Studium der Gewebekulturen resultieren, ist anzunehmen, dass alle vom Organismus getrennt gezüchteten Metazoenzellen potentiell unsterblich werden. Altern und Tod sind keine kausalen Bedingungen der lebenden Substanz, sondern ein Produkt des Organismus als Ganzes. Altern und Tod der organisierten Zellengruppen sind durch mannigfache in ihrem Milieu vorhandene Umstände bedingt, nicht aber in ihrem Wesen als solche gegeben. Die Proliferationsaktivität der Zellen wird im alten Organismus nur unterdrückt, nicht aber vernichtet.

Eelmiste köidete sisu. — Contenu des volumes précédents.

A I (1921). 1. A. Paldrock. Ein Beitrag zur Statistik der Geschlechtskrankheiten in Dorpat während der Jahre 1909—1918. — 2. K. Väisälä. Verallgemeinerung des Begriffes der Dirichletschen Reihen. — 3. C. Schlossmann. Hapete mõju kolloiidide peale ja selle tähtsus patoloogias. (L'action des acides sur les colloïdes et son rôle dans la pathologie.) — 4. K. Regel. Statistische und physiognomische Studien an Wiesen. Ein Beitrag zur Methodik der Wiesenuntersuchung. — 5. H. Reichenbach. Notes sur les microorganismes trouvés dans les pêches planctoniques des environs de Covda (gouv. d'Archangel) en été 1917. — **Misc.** F. Bucholtz. Der gegenwärtige Zustand des Botanischen Gartens zu Dorpat und Richtlinien für die Zukunft.

A II (1921). 1. H. Bekker. The Kukkers stage of the ordovician rocks of NE Estonia. — 2. C. Schlossmann. Über die Darmspirochäten beim Menschen. — 3. J. Letzmann. Die Höhe der Schneedecke im Ostbaltischen Gebiet. — 4. H. Kaho. Neutraalsoolade mõjust ultramaksum-temperatuuri peale *Tradescantia zebrina* juures. (Über den Einfluss der Neutralsalze auf die Temperatur des Ultramaximums bei *Tradescantia zebrina*.)

A III (1922). 1. J. Narbutt. Von den Kurven für die freie und die innere Energie bei Schmelz- und Umwandlungsvorgängen. — 2. A. Томсонъ (A. Thomson). Значение аммонійныхъ солей для питания высшихъ культурныхъ растений. (Der Wert der Ammonsalze für die Ernährung der höheren Kulturpflanzen.) — 3. E. Blessig. Ophthalmologische Bibliographie Russlands 1870—1920. I. Hälfte (S. I—VII und 1—96). — 4. A. Lüüs. Ein Beitrag zum Studium der Wirkung künstlicher Wildunger Helenenquellensalze auf die Diurese nierenkranker Kinder. — 5. E. Öpik. A statistical method of counting shooting stars and its application to the Perseid shower of 1920. — 6. P. N. Kogerman. The chemical composition of the Estonian M.-Ordovician oil-bearing mineral „Kukkersite“. — 7. M. Wittlich und S. Weshnjakow. Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukkersit. — **Misc.** J. Letzmann. Die Trombe von Odenpäh am 10. Mai 1920.

A IV (1922). 1. E. Blessig. Ophthalmologische Bibliographie Russlands 1870—1920. II. Hälfte (S. 97—188). — 2. A. Valdes. Glükogeeni hulka vähendavate tegurite mõju üle südame spetsiifilise libassüsteemi glükogeeni peale. (Über den Einfluss der die Glykogenmenge vermindernden Faktoren auf das Glykogen des spezifischen Muskelsystems des Herzens.) — 3. E. Öpik. Notes on stellae statistics and stellar evolution. — 4. H. Kaho. Raskemetallsoolade kihvtisusest taimemasma kohta. (Über die Schwermetallgiftwirkung in bezug auf das Pflanzenplasma.) — 5. J. Piiper und M. Härms. Der Kiefernkreuzschnabel der Insel Ösel *Loxia pityopsittacus estiac* subsp. nov. — 6. L. Poska-Teiss. Zur Frage über die vielkernigen Zellen des einschichtigen Plattenepithels.

A V (1924). 1. E. Öpik. Photographic observations of the brightness of Neptune. Method and preliminary results. — 2. A. Lüü s. Ergebnisse der Krüppelkinder-Statistik in Eesti. — 3. C. Schloßsmann. Culture in vitro des protozoaires de l'intestin humain. — 4. H. Kaho. Über die physiologische Wirkung der Neutralsalze auf das Pflanzenplasma. — 5. Y. Kauko. Beiträge zur Kenntnis der Torfzersetzung und Vertorfung. — 6. A. Tamme kann. Eesti diktüoneema-kihi uurimine tema tekkimise, vana-duse ja levimise kohta. (Untersuchung des Dictyonema-Schiefers in Estland nach Entstehung, Alter und Verbreitung.) — 7. Y. Kauko. Zur Bestimmung des Vertorfungsgrades. — 8. N. Weiderrpass. Eesti piparmündi-õli (*Oleum menthae esthicae*). (Das estnische Pfefferminzöl.)

A VI (1924). 1. H. Bekker. Mõned uued andmed Kukruse lademe stratigraafia ja faunast. (Stratigraphical and paleontological supplements on the Kukruse stage of the ordovician rocks of Eesti (Estonia).) — 2. J. Wilip. Experimentelle Studien über die Bestimmung von Isothermen und kritischen Konstanten. — 3. J. Letzmann. Das Bewegungsfeld im Fuss einer fortschreitenden Wind- oder Wasserhose. — 4. H. Scupin. Die Grundlagen paläogeographischer Karten. — 5. E. Öpik. Photometric measures on the moon and the earth-shine. — 6. Y. Kauko. Über die Verforfungswärme. — 7. Y. Kauko. Eigentümlichkeiten der H_2O - und CO_2 -Gehalte bei der unvollständigen Verbrennung. — 8. M. Tilzen und Y. Kauko. Die wirtschaftlichen Möglichkeiten der Anwendung von Spiritus als Brennstoff. — 9. M. Wittlich. Beitrag zur Untersuchung des Öles aus estländischem Ölschiefer. — 10. J. Wilip. Emergenzwinkel, Unstetigkeitsflächen, Laufzeit. — 11. H. Scupin. Zur Petroleumfrage in den baltischen Ländern. — 12. H. Richter. Zwei Grundgesetze (Funktion- und Strukturprinzip) der lebendigen Masse.

A VII (1925). 1. J. Vilms. Köhreglükogeeni püsivusest mõne-suguste glükogeeni vähendavate tegurite puhul. (Über die Stabilität des Knorpelglykogens unter verschiedenen das Glykogen zum Verschwinden bringenden Umständen.) — 2. E. Blessig. Ophthalmologische Bibliographie Russlands 1870—1920. Nachtrag. — 3. O. Kuriks. Trachoma Estis (eriti Tartus) mõõdunud ajal ja praegu. (Das Trachom in Estland (insbesondere in Dorpat) einst und jetzt.) — 4. A. Brandt. Sexualität. Eine biologische Studie. — 5. M. Haltenberger. Gehört das Baltikum zu Ost-, Nord- oder zu Mitteleuropa? — 6. M. Haltenberger. Recent geographical work in Estonia.

A VIII (1925). 1. H. Jaakson. Sur certains types de systèmes d'équations linéaires à une infinité d'inconnues. Sur l'interpolation. — 2. K. Frisch. Die Temperaturabweichungen in Tartu (Dorpat) und ihre Bedeutung für die Witterungsprognose. — 3. O. Kuriks. Muutused leprahaigete silmas Eesti leprosooriumide haigete läbivaatamise põhjal. (Die Lepra des Auges.) — 4. A. Paldrock. Die Senkungsreaktion und ihr praktischer Wert. — 5. A. Öpik. Beiträge zur Kenntnis der Kukruse- (C_2) -Stufe in Eesti. I. — 6. M. Wittlich. Einiges über den Schwefel im estländischen Ölschiefer (Kukersit)

und dessen Verschmelzungsprodukten. — 7. H. Kaho. Orientierende Versuche über die stimulierende Wirkung einiger Salze auf das Wachstum der Getreidepflanzen. I.

A IX (1926). 1. E. Krahn. Über Minimaleigenschaften der Kugel in drei und mehr Dimensionen. — 2. A. Mieler. Ein Beitrag zur Frage des Vorrückens des Peipus an der Embachmündung und auf der Peipusinsel Pirisaar in dem Zeitraum von 1682 bis 1900. — 3. M. Haltenberger. Der wirtschaftsgeographische Charakter der Städte der Republik Eesti. — 4. J. Rumma. Die Heimatforschung in Eesti. — 5. M. Haltenberger. Der Stand des Aufnahme- und Kartenwesens in Eesti. — 6. M. Haltenberger. Landeskunde von Eesti. I. — 7. A. Tammekann. Die Oberflächengestaltung des nordostestländischen Küstentafellandes. — 8. K. Frisch. Ein Versuch das Embachhochwasser im Frühling für Tartu (Dorpat) vorherzubestimmen.

A X (1926). 1. M. Haltenberger. Landeskunde von Eesti. II—III. — 2. H. Scupin. Alter und Herkunft der ostbaltischen Solquellen und ihre Bedeutung für die Frage nach dem Vorkommen von Steinsalz im baltischen Obersilur. — 3. Th. Lippmaa. Floristische Notizen aus dem Nord-Altai nebst Beschreibung einer neuen *Cardamine*-Art aus der Sektion *Dentaria*. — 4. Th. Lippmaa. Pigmenttypen bei Pteridophyta und Anthophyta. I. Allgemeiner Teil. — 5. E. Pipenberg. Eine städtemorphographische Skizze der estländischen Hafenstadt Pärnu (Pernau). — 6. E. Spöhr. Über das Vorkommen von *Sium erectum* Huds. und *Lemna gibba* L. in Estland und über deren nordöstliche Verbreitungsgrenzen in Europa. — 7. J. Wilip. On new precision-seismographs.

A XI (1927). 1. Th. Lippmaa. Pigmenttypen bei Pteridophyta und Anthophyta. II. Spezieller Teil. — 2. M. Haltenberger. Landeskunde von Eesti. IV—V. — 3. H. Scupin. Epirogenese und Orogenese im Ostbaltikum. — 4. K. Schlossmann. Mikroorganismide kui bioloogiliste reaktiivide tähtsusest keemias. (Le rôle des ferments microbiens dans la chimie.) — 5. J. Sarw. Ahmese geometrilised joonised. (Die geometrischen Figuren des Ahmes.) — 6. K. Jaanson-Orvika. Beiträge zur Kenntnis der Aseri- und der Tallinna-Stufe in Eesti. I.

A XII (1927). 1. E. Reinwaldt. Beiträge zur Muriden-Fauna Estlands mit Berücksichtigung der Nachbargebiete. — 2. A. Öpik. Die Inseln Odensholm und Rogö. Ein Beitrag zur Geologie von NW-Estland. — 3. A. Öpik. Beiträge zur Kenntnis der Kukruse-(C₂-)Stufe in Eesti. II. — 4. Th. Lippmaa. Beobachtungen über durch Pilzinfektion verursachte Anthocyaninbildung. — 5. A. Laur. Die Titration des Ammoniumhydrosulfides mit Ferricyankalium. — 6. N. King. Über die rhythmischen Niederschläge von PbJ₂, Ag₂CrO₄ und AgCl im kapillaren Raume. — 7. P. N. Kogerman and J. Kranig. Physical constants of some alkyl carbonates. — 8. E. Spöhr. Über brunsterzeugende Stoffe im Pflanzenreich. Vorläufige Mitteilung.

A XIII (1928). 1. J. Sarw. Zum Beweis des Vierfarbensatzes. — 2. H. Scupin. Die stratigraphische Stellung der Devonschichten im Südosten Estlands. — 3. H. Perlitz. On the parallelism between

the rate of change in electric resistance at fusion and the degree of closeness of packing of metallic atoms in crystals. — 4. K. Frisch. Zur Frage der Luftdruckperioden. — 5. J. Port. Untersuchungen über die Plasmakoagulation von *Paramaecium caudatum*. — 6. J. Sarw. Direkte Herleitung der Lichtgeschwindigkeitsformeln. — 7. K. Frisch. Zur Frage des Temperaturanstiegens im Winter. — 8. E. Spöhr. Über die Verbreitung einiger bemerkenswerter und schutzbedürftiger Pflanzen im Ostbaltischen Gebiet. — 9. N. Rägo. Beiträge zur Kenntnis des estländischen Dictyonemaschiefers. — 10. C. Schlossmann. Études sur le rôle de la barrière hémato-encéphalique dans la genèse et le traitement des maladies infectieuses. — 11. A. Öpik. Beiträge zur Kenntnis der Kukuruse-(C₂-C₃-)Stufe in Eesti. III.

A XIV (1929). 1. J. Rives. Über die histopathologischen Veränderungen im Zentralnervensystem bei experimenteller Nebenniereninsuffizienz. — 2. W. Wadi. Kopsutuberkuloosi areng ja kliinilised vormid. (Der Entwicklungsgang und die klinischen Formen der Lungentuberkulose.) — 3. E. Markus. Die Grenzverschiebung des Waldes und des Moores in Alatskivi. — 4. K. Frisch. Zur Frage über die Beziehung zwischen der Getreideernte und einigen meteorologischen Faktoren in Eesti.

A XV (1929). 1. A. Nõmmik. The influence of ground limestone on acid soils and on the availability of nitrogen from several mineral nitrogenous fertilizers. — 2. A. Öpik. Studien über das estnische Unterkambrium (Estonium). I—IV. — 3. J. Nuut. Über die Anzahl der Lösungen der Vierfarbenaufgabe. — 4. J. Nuut. Über die Vierfarbenformel. — 5. J. Nuut. Topologische Grundlagen des Zahlbegriffs. — 6. Th. Lippmaa. Pflanzenökologische Untersuchungen aus Norwegisch- und Finnisch-Lappland unter besonderer Berücksichtigung der Lichtfrage.

A XVI (1930). 1. A. Paris. Über die Hydratation der Terpene des Terpentins zu Terpinhydrat durch Einwirkung von Mineralsäuren. — 2. A. Laur. Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Massanalyse. Die potentiometrische Bestimmung des Kaliums. — 3. A. Paris. Zur Theorie der Strömungsdoppelbrechung. — 4. O. Kuriks. Pisarate toimest silma mikrofloorasse. (Über die Wirkung der Tränen auf die Mikroflora des Auges.) — 5. K. Orviku. Keskevoni põhikihid Eestis. (Die untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti.) — 6. J. Kopwille. Über die thermale Zersetzung von estländischem Ölschiefer Kukersit.

A XVII (1930). 1. A. Öpik. Brachiopoda Protremata der estländischen ordovizischen Kukuruse-Stufe. — 2. P. W. Thomson. Die regionale Entwicklungsgeschichte der Wälder Estlands.

A XVIII (1930). 1. G. Vilberg. Erneuerung der Loodvegetation durch Keimlinge in Ost-Harrien (Estland). — 2. A. Parts. Über die Neutralsalzwirkung auf die Geschwindigkeit der Ionenreaktionen. — 3. Ch. R. Schlossmann. On two strains of yeast-like organisms cultured from diseased human throats. — 4. H. Richter. Die Relation zwischen Form und Funktion und das teleologische Prinzip in den Naturphänomenen. — 5. H. Arro. Die Metalloxyde als photo-

chemische Sensibilatoren beim Bleichen von Methylenblaulösung. — **6.** A. Luha. Über Ergebnisse stratigraphischer Untersuchungen im Gebiete der Saaremaa-(Ösel-)Schichten in Eesti (Unterösel und Eurypterusschichten). — **7.** K. Frisch. Zur Frage der Zyklonenvertiefung. — **8.** E. Markus. Naturkomplexe von Alatskivi.

A XIX (1931). **1.** J. Udelt. Über das Blutbild Trachomkranker. — **2.** A. Öpik. Beiträge zur Kenntnis der Kukruse-(C₂-C₃-)Stufe in Eesti. IV. — **3.** H. Liedemann. Über die Sonnenscheindauer und Bewölkung in Eesti. — **4.** J. Sarw. Geometria alused. (Die Grundlagen der Geometrie.)

B I (1921). **1.** M. Vasmer. Studien zur albanesischen Wortforschung. I. — **2.** A. v. Bulmerincq. Einleitung in das Buch des Propheten Maleachi. 1. — **3.** M. Vasmer. Osteuropäische Ortsnamen. — **4.** W. Anderson. Der Schwank von Kaiser und Abt bei den Minsker Juden. — **5.** J. Bergman. Quaestiunculae Horatianae.

B II (1922). **1.** J. Bergman. Aurelius Prudentius Clemens, der grösste christliche Dichter des Altertums. I. — **2.** L. Kettunen. Lõunavepsa häälik-ajalugu. I. Konsonandid. (Südwepsische Lautgeschichte. I. Konsonantismus.) — **3.** W. Wiget. Altgermanische Lautuntersuchungen.

B III (1922). **1.** A. v. Bulmerincq. Einleitung in das Buch des Propheten Maleachi. 2. — **2.** M. A. Курчинский (M. A. Kurtshinsky). Социальный законъ, случай и свобода. (Das soziale Gesetz, Zufall und Freiheit.) — **3.** A. R. Cederberg. Die Erstlinge der estländischen Zeitungsliteratur. — **4.** L. Kettunen. Lõunavepsa häälik-ajalugu. II. Vokaalid. (Südwepsische Lautgeschichte. II. Vokalismus.) — **5.** E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. [I.] — **6.** A. M. Tallgren. Zur Archäologie Estis. I.

B IV (1923). **1.** E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. II. — **2.** A. v. Bulmerincq. Einleitung in das Buch des Propheten Maleachi. 3. — **3.** W. Anderson. Nordasiatische Flutsagen. — **4.** A. M. Tallgren. L'ethnographie préhistorique de la Russie du nord et des États Baltiques du nord. — **5.** R. Gutmann. Eine unklare Stelle in der Oxforder Handschrift des Rolandsliedes.

B V (1924). **1.** H. Mutschmann. Milton's eyesight and the chronology of his works. — **2.** A. Pridik. Mut-em-wija, die Mutter Amenhotep's (Amenophis) III. — **3.** A. Pridik. Der Mitregent des Königs Ptolemaios II Philadelphos. — **4.** G. Suess. De Graecorum fabulis satyricis. — **5.** A. Berendts und K. Grass. Flavius Josephus: Vom jüdischen Kriege, Buch I—IV, nach der slavischen Übersetzung deutsch herausgegeben und mit dem griechischen Text verglichen. I. Teil (S. 1—160). — **6.** H. Mutschmann. Studies concerning the origin of „Paradise Lost“.

B VI (1925). **1.** A. Saareste. Leksikaalseist vahekordadest eesti murretes. I. Analüüs. (Du sectionnement lexicologique dans les patois estoniens. I. Analyse.) — **2.** A. Bjerre. Zur Psychologie des Mordes.

B VII (1926). 1. A. v. Bulmerincq. Einleitung in das Buch des Propheten Maleachi. 4. — 2. W. Anderson. Der Chalfenmünzfund von Kochtel. (Mit Beiträgen von R. Vasmer.) — 3. J. Mägiste. Rosona (Eesti Ingeri) murde pääjooned. (Die Hauptzüge der Mundart von Rosona). — 4. M. A. Курчинский (M. A. Kurtshinsky). Европейский хаосъ. Экономическія послѣдствія великой войны. (Das europäische Chaos.)

B VIII (1926). 1. A. M. Tallgren. Zur Archäologie Estis. II. — 2. H. Mutschmann. The secret of John Milton. — 3. L. Kettunen. Untersuchung über die livische Sprache. I. Phonetische Einführung. Sprachproben.

B IX (1926). 1. N. Maim. Parlamentarismist Prantsuse restauratsioonialjal (1814—1830). (Du parlementarisme en France pendant la Restauration.) — 2. S. v. Csekey. Die Quellen des estnischen Verwaltungsrechts. I. Teil (S. 1—102). — 3. A. Berendts und K. Grass. Flavius Josephus: Vom jüdischen Kriege, Buch I—IV, nach der slavischen Übersetzung deutsch herausgegeben und mit dem griechischen Text verglichen. II. Teil (S. 161—288). — 4. G. Suess. De eo quem dicunt inesse Trimalchionis cenae sermone vulgari. — 5. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. III. — 6. C. Vilhelmson. De ostraco quod Revaliae in museo provinciali servatur.

B X (1927). 1. H. B. Rahamägi. Eesti Evangeeliumi Luteri usu vaba rahvakirik vabas Eestis. (Die evangelisch-lutherische freie Volkskirche im freien Eesti. Anhang: Das Gesetz betreffend die religiösen Gemeinschaften und ihre Verbände.) — 2. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. IV. — 3. A. Berendts und K. Grass. Flavius Josephus: Vom jüdischen Kriege, Buch I—IV, nach der slavischen Übersetzung deutsch herausgegeben und mit dem griechischen Text verglichen. III. Teil (S. 289—416). — 4. W. Schmied-Kowarzik. Die Objektivation des Geistigen. (Der objektive Geist und seine Formen.) — 5. W. Anderson. Novelline popolari sammarinesi. I.

B XI (1927). 1. O. Loorits. Liivi rahva usund. (Der Volksglaube der Liven.) I. — 2. A. Berendts und K. Grass. Flavius Josephus: Vom jüdischen Kriege, Buch I—IV, nach der slavischen Übersetzung deutsch herausgegeben und mit dem griechischen Text verglichen. IV. Teil (S. 417—512). — 3. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. V.

B XII (1928). 1. O. Loorits. Liivi rahva usund. (Der Volksglaube der Liven.) II. — 2. J. Mägiste. *oi-*, *ei-*deminutiivid läänemeresoome keelis. (Die *oi-*, *ei-*Deminutiva der ostseefinnischen Sprachen).

B XIII (1928). 1. G. Suess. Petronii imitatio sermonis plebei qua necessitate coniungatur cum grammatica illius aetatis doctrina. — 2. С. Штейн (S. v. Stein). Пушкин и Гофман. (Puschkin und E. T. A. Hoffmann.) — 3. A. V. Kõrv. Värsimõõt Veske „Eesti rahvalauludes“. (Le mètre des „Chansons populaires estoniennes“ de Veske.)

B XIV (1929). 1. H. Maim (N. Maim). Парламентаризм и суверенное государство. (Der Parlamentarismus und der souveräne

Staat.) — 2. S. v. Csekey. Die Quellen des estnischen Verwaltungsrechts. II. Teil (S. 103—134). — 3. E. Virányi. Thalès Bernard, littérateur français, et ses relations avec la poésie populaire estonienne et finnoise.

B XV (1929). 1. A. v. Bulmerincq. Kommentar zum Buche des Propheten Maleachi. 1 (1, 2—11). — 2. W. E. Peters. Benito Mussolini und Leo Tolstoi. Eine Studie über europäische Menschheitstypen. — 3. W. E. Peters. Die stimmanalytische Methode. — 4. W. Freymann. Platons Suchen nach einer Grundlegung aller Philosophie.

B XVI (1929). 1. O. Loorits. Liivi rahva usund. (Der Volksglaube der Liven.) III. — 2. W. Süß. Karl Morgenstern (1770—1852). I. Teil (S. 1—160).

B XVII (1930). 1. A. R. Cederberg. Heinrich Fick. Ein Beitrag zur russischen Geschichte des XVIII. Jahrhunderts. — 2. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. VI. — 3. W. E. Peters. Wilson, Roosevelt, Taft und Harding. Eine Studie über nordamerikanisch-englische Menschheitstypen nach stimmanalytischer Methode. — 4. N. Maim. Parlamentarism ja fašism. (Parliamentarism and fascism.)

B XVIII (1930). 1. J. Vasar. Taani püüded Eestimaa taasvallutamiseks 1411—1422. (Dänemarks Bemühungen Estland zurückzugewinnen 1411—1422.) — 2. L. Leesment. Über die livländischen Gerichtssachen im Reichskammergericht und im Reichshofrat. — 3. A. И. Стендер-Петерсен (A. d. Stender-Petersen). О пережиточных следах аориста в славянских языках, преимущественно в русском. (Über rudimentäre Reste des Aorists in den slavischen Sprachen, vorzüglich im Russischen.) — 4. М. Курчинский (M. Kourtschinsky). Соединенные Штаты Европы. (Les États-Unis de l'Europe.) — 5. K. Wilhelmson. Zum römischen Fiskalkauf in Ägypten.

B XIX (1930). 1. A. v. Bulmerincq. Kommentar zum Buche des Propheten Maleachi. 2 (1, 11—2, 9). — 2. W. Süß. Karl Morgenstern (1770—1852). II. Teil (S. 161—330). — 3. W. Anderson. Novelline popolari sammarinesi. II.

B XX (1930). 1. A. Oras. Milton's editors and commentators from Patrick Hume to Henry John Todd (1695—1801). I. — 2. J. Vasar. Die grosse livländische Güterreduktion. Die Entstehung des Konflikts zwischen Karl XI. und der livländischen Ritter- und Landschaft 1678—1684. Teil I (S. 1—176). — 3. S. v. Csekey. Die Quellen des estnischen Verwaltungsrechts. III. Teil (S. 135—150).

C I—III (1929). **I 1.** Ettelugemiste kava 1921. aasta I poolaastal. — **I 2.** Ettelugemiste kava 1921 aasta II poolaastal. — **I 3.** Dante pidu 14. IX. 1921. (Dantefeier 14. IX. 1921.) R. Gutmann. Dante Alighieri. W. Schmied-Kowarzik. Dantes Weltanschauung.

— **II 1.** Ettelugemiste kava 1922. aasta I poolaastal. — **II 2.** Ettelugemiste kava 1922. aasta II poolaastal. — **III 1.** Ettelugemiste kava 1923. aasta I poolaastal. — **III 2.** Ettelugemiste kava 1923. aasta II poolaastal.

C IV—VI (1929). **IV 1.** Ettelugemiste kava 1924. aasta I poolaastal. — **IV 2.** Ettelugemiste kava 1924. aasta II poolaastal. — **V 1.** Ettelugemiste kava 1925. aasta I poolaastal. — **V 2.** Ettelugemiste kava 1925. aasta II poolaastal. — **VI 1.** Ettelugemiste kava 1926. aasta I poolaastal. — **VI 2.** Ettelugemiste kava 1926. aasta II poolaastal.

C VII—IX (1929). **VII 1.** Ettelugemiste kava 1927. aasta I poolaastal. — **VII 2.** Ettelugemiste kava 1927. aasta II poolaastal. — **VIII 1.** Ettelugemiste kava 1928. aasta I poolaastal. — **VIII 2.** Ettelugemiste kava 1928. aasta II poolaastal. — **IX 1.** Ettelugemiste kava 1929. aasta I poolaastal. — **IX 2.** Ettelugemiste kava 1929. aasta II poolaastal. — **IX 3.** Eesti Vabariigi Tartu Ülikooli isiklik koosseis 1. detsembril 1929.

C X (1929). Eesti Vabariigi Tartu Ülikool 1919—1929.

TARTU ÜLIKOOI TOIMETUSED ilmuvad kolmes seerias:

A: Mathematica, physica, medica. (Matemaatika-loodusteaduskonna, arstiteaduskonna, loomaarstiteaduskonna ja põllumajandusteaduskonna tööd.)

B: Humaniora. (Usuteaduskonna, filosoofiateaduskonna ja õigusteaduskonna tööd.)

C: Annales. (Aastaruanded.)

Ladu: Ülikooli Raamatukogus, Tartus.

LES PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE TARTU (DORPAT) se font en trois séries:

A: Mathematica, physica, medica. (Mathématiques, sciences naturelles, médecine, sciences vétérinaires, agronomie.)

B: Humaniora. (Théologie, philosophie, philologie, histoire, jurisprudence.)

C: Annales.

Dépôt: La Bibliothèque de l'Université de Tartu, Estonie.
