

505.492

ARCHIVES NÉERLANDAISES

117

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLABORATION

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

TOME XXVIII.



HARLEM,
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1895.

NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR LENOX
TILDEN FOUND.

11802



505.492
F67
+28
1895

TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société Hollandaise des Sciences pour l'année 1894.	
F. A. H. SCHREINEMAKERS: Déductions graphiques tirées des isothermes de dissolution d'un sel double et de ses constituants..	Page 1.
F. A. H. SCHREINEMAKERS, Sur la courbe de transformation de deux sels doubles	" 28.
F. A. H. SCHREINEMAKERS. Étude théorique et expérimentale des températures cryohydratiques de systèmes de deux sels, avec ou sans formation de sel double.	" 50.
H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. Étude d'ensemble sur les états d'équilibre des solutions, de deux ou trois corps avec des phases solides: constituants isolés ou combinaisons binaires et ternaires.....	" 78.
J. D. VAN DER WAALS. Théorie thermodynamique de la capillarité, dans l'hypothèse d'une variation continue de densité	" 121.
E. C. DE VRIES. Mesures relatives à l'influence de la température sur l'ascension capillaire de l'éther sulfurique, depuis la température critique de ce liquide jusqu'au point d'ébullition de l'éthylène	" 210.
V. A. JULIUS. Sur les fonctions de Bessel de deuxième espèce....	" 221.
V. A. JULIUS. Sur les ondes lumineuses sphériques et cylindriques.	" 226.

TH. W. ENGELMANN. Observations et expériences sur le cœur suspendu. Deuxième mémoire. Sur la transmission des excitations motrices dans le cœur.....	Page 245.
J. W. MOLL. Observations sur la caryocinèse chez les spirogyra.. »	312.
TH. W. ENGELMANN. L'émission d'oxygène, sous l'influence de la lumière, par les cellules à chromophylle, démontrée au moyen de la méthode bactérienne.....	» 308.
C. VAN WISSELINGH. Sur la cuticularisation et la cutine..... »	373.
T. ZAAIJER. Sur la persistance de la synchondrose condylo-écaïlleuse dans l'os occipital de l'homme et des mammifères..... »	411.
HUGO DE VRIES. Les demi-courbes galtoniennes comme indice de variation discontinue.....	» 442.

PROGRAMME

DE LA

Société hollandaise des sciences, à Harlem.

ANNÉE 1894.

La SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES a tenu, le 19 mai 1894, sa cent-quarante-deuxième assemblée générale. Le Président-directeur, Jhr. Mr. J. W. M. SCHORER, dans son discours d'ouverture, rendit hommage à la mémoire des Directeurs Jhr. Mr. G. C. J. VAN REENEN et Jhr. Mr. H. HOEUFFT VAN VELSEN, et des membres étrangers MM. J. TYNDALL et P. J. VAN BENEDEN, dont la Société avait eu à déplorer la perte, dans le cours de l'année précédente. Il souhaite la bienvenue au Directeur Mr. F. R. CROMMELIN et au membre Prof. H. KERN, qui assistaient pour la première fois à la séance.

Le Président mentionne que, dans l'année écoulée, la Société a publié :

Les *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* Tome XXVII, livr. 1—5 et la première livraison du Tome XXVIII.

Au nom de la Commission nommée à cet effet, M. le prof. H. A. LORENTZ émet son rapport sur la manière dont serait employé le subside que les Directeurs se proposent de mettre à la disposition de la Société, dans le but de favoriser les progrès des sciences mathématiques.

Conformément à la proposition des Commissaires, l'assemblée décide de consacrer le subside à en courager la publication d'un ouvrage de M. le Dr. P. MOLENBROEK: *Theorie der Quaternionen*.

L'Assemblée arrête ensuite quelques nouveaux sujets de concours, et nomme membres étrangers MM. les professeurs E. VAN BENEDEN, à Liège, F. KOHLRAUSCH, à Strasbourg, F. R. HELMERT, à Potsdam, et H. E. BAILLON, à Paris.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

Délai: **Jusqu'au 1 Janvier 1895.**

I. La Société demande une revue des espèces de bois fossile, des feuilles fossiles et autres éléments d'origine végétale qui se rencontrent dans les tourbières des Pays-Bas. Il y sera joint des tableaux pour la détermination, et l'on notera la station ainsi que la position dans la tourbière.

II. La Société demande une étude expérimentale et critique de la manière dont se ferment les blessures chez les algues unicellulaires, les boyaux polliniques, les tubes laticifères et autres organismes unicellulaires.

III. On demande des recherches sur la nature et, si possible, la composition des substances bactéricides dans le sang et le sérum sanguin.

IV. On demande des recherches sur la structure des „corpuscules de VATER-PACINI” chez l'homme sain et l'homme malade; en particulier chez les sujets atteints d'ataxie locomotrice.

V. On demande de nouvelles recherches sur les causes qui font apparaître des ascospores chez le saccharomyces, et sur celles des modifications histologiques qui ont lieu à ce moment dans le protoplasme des cellules-mères sporogènes.

VI. On exposera les propriétés optiques, thermiques, et autres caractères physiques des masses gélatinisées, en particulier de

la gélatine et de l'agar-agar, et on étudiera l'influence que l'addition d'autres substances exerce sur ces propriétés, de manière qu'il en résulte des données nouvelles pouvant servir à l'édification d'une théorie moléculaire de ces corps.

VII. On demande une étude expérimentale du frottement interne des liquides.

VIII. On demande, à propos des expériences de M. V. STROUHAL (Wien. Ann. Bd. 5. p. 216) une étude théorique du son musical que l'on perçoit quand un barreau cylindrique ou une boule se meuvent rapidement dans l'air.

IX. La Société demande une étude expérimentale du phénomène de HALL.

X. On demande une étude théorique et, au besoin, expérimentale, sur la production et les propriétés des taches noires observées par HOOKE dans de minces lamelles liquides et décrites plus en détail par FUSINIERI.

Délai: **Jusqu'au 1^{er} Janvier 1896.**

I. La Société demande un coup d'œil historique sur le progrès de la teneur en sucre des betteraves, et un examen des méthodes grâce auxquelles ce progrès a été réalisé.

II. La Société demande une étude expérimentale sur les causes probables de l'anisophyllie, et une revue critique des travaux relatifs à ce sujet.

III. La Société demande une étude sur la reproduction et le développement des Diatomées, dans le but de décider ce qui se rapproche le plus de la vérité, des résultats récemment obtenus par M. CASTRACANE, ou des idées généralement admises de M. PFITZER.

IV. L'observation apprend que, lors de la formation de cécidies sur les plantes, les substances cécidiogènes peuvent être introduites dans une cellule unique et rester ou non confinées dans cette cellule. Elles peuvent aussi se trouver dès l'abord en contact avec la surface externe d'un groupe cel-

lulaire, pénétrer plus ou moins profondément dans ce massif, et modifier jusqu'à ce niveau les propriétés morphologiques et physiologiques de l'organe. Les distances dont il s'agit ne sont certes pas bien grandes, mais elles sont sans doute suffisantes pour être facilement et exactement mesurées par voie microscopique.

Ceci posé, la Société demande :

1°. des recherches nouvelles sur les groupes cellulaires intéressés dans la cécediogénèse, et en particulier des mesures exactes de ces groupes ;

2°. des données nouvelles propres à élucider la nature des substances cécediogènes.

V. On demande des recherches nouvelles sur la fermentation qui, dans les marécages et les tas de fumier, donne lieu à du méthane, et sur les organismes actifs dans cette fermentation.

VI. Dans le *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, 1892, pp. 346 et suivantes, M. le Dr. B. WALTER cite comme une source d'erreurs non négligeable dans la détermination des températures à l'aide du thermomètre à mercure, l'évaporation du mercure et sa précipitation sur la paroi interne, à la partie supérieure du tube. D'après cet auteur, cette influence se manifeste déjà aux températures inférieures à 100°. La Société demande des recherches expérimentales propres à déterminer, dans diverses conditions, la grandeur des erreurs pouvant résulter de cette circonstance.

Les recherches peuvent être limitées aux températures comprises entre 0° et 100° ; elles devront toutefois aussi porter spécialement sur les déterminations de points d'ébullition.

La Société recommande aux concurrents d'abrégier autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien

établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'en suite d'une décision des Directeurs, aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même une médaille eût elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, entretemps, dans le travail couronné.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts, à moins que le travail présenté ne soit qu'une copie d'ouvrages imprimés, auquel cas le nom de l'auteur sera divulgué.

Tout Membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin de la Société, portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais, français, latin, anglais, italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au secrétaire de la Société, e professeur J. BOSSCHA, à Harlem.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

DÉDUCTIONS GRAPHIQUES TIRÉES DES ISOTHERMES DE DISSOLUTION D'UN SEL DOUBLE ET DE SES CONSTITUANTS

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Introduction.

Dans un travail antérieur sur l'équilibre ¹⁾ entre $Pb I_2$, $K I$ et H_2O , j'ai donné une nouvelle représentation graphique de la manière dont se comporte un système de trois corps; et en même temps j'ai pu en déduire un certain nombre de conséquences.

Cette représentation toutefois permet de prévoir des cas bien plus nombreux encore que ceux rapportés dans mon travail. Elle offre, à cet égard, de grand avantages, et peut servir de guide dans l'étude de systèmes de cette nature. Elle est propre, en outre, à déterminer les cas auxquels il faut rapporter les recherches, pour la plupart fort incomplètes, de M. Engel et d'autres auteurs sur des sels doubles en présence d'une solution (trois corps en général). C'est ce que je ferai régulièrement ressortir, dans la suite, où il conviendra de le faire.

Je me propose de considérer ici quelques cas auxquels ma

¹⁾ *Arch. néerl.*, T. XXVI, p. 179.

représentation graphique — les isothermes étant donc connus — permet d'arriver. Ce sont les transformations du système

1. lorsqu'on chauffe ou refroidit une solution au contact d'un des constituants ou du sel double;
2. lorsqu'on concentre ou dilue la solution, T étant constant;
3. lorsqu'on mélange le sel double et de l'eau;
4. lorsqu'on ajoute un des sels constituants à la solution, T étant constant.

Qu'il me soit permis cependant de rappeler tout d'abord, en peu de mots, les lois générales de l'équilibre chimique dans un système de trois corps, qui peuvent se combiner entre eux.

Entre trois substances, deux sels (A et B), par exemple, et de l'eau, il ne peut s'établir d'équilibre complètement hétérogène que si quatre phases sont en présence. La vapeur et la solution constituent deux d'entre elles. Les deux sels A et B d'autre part forment-ils, comme nous l'admettrons, un sel double $A \cdot B_p (H_2O)_\alpha$ (ou par abréviation D_α), il peut naître en général, à une température donnée, deux équilibres complètement hétérogènes. L'un

A présente les phases: vapeur, solution, D_α et sel constituant A ;

l'autre **B** présente les phases: vapeur, solution, D_α et sel constituant B .

Ces systèmes renferment trois corps; mais entre l'eau et A ou B il peut encore s'établir deux autres équilibres complètement hétérogènes, savoir

D présentant les phases: vapeur, solution et sel constituant A ;

E présentant les phases: vapeur, solution et sel constituant B .

Les équilibres incomplètement hétérogènes, qui peuvent se produire dans le système de trois corps, sont les suivants:

tivement aux solutions des équilibres **A**, **B**, **D**, **E**; de même les courbes I, II, III, aux solutions des équilibres **I**, **II**, **III**.

La courbe *d a b e* est donc un isotherme. Si l'on détermine expérimentalement, et que l'on construise les isothermes pour diffé-

rentes températures; si de plus on prend encore un axe supplémentaire, servant à y mesurer ces températures, on obtient une surface courbe à trois nappes (fig. 2).

Les courbes *A*, *B*, *D* et *E* correspondent à présent aux points *a*, *b*, *d*, *e* de la fig. 1; les surfaces I, II, III aux cour-

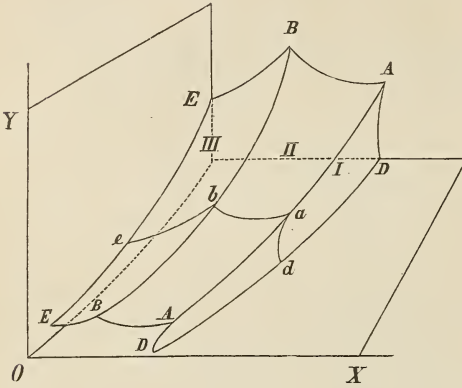


Fig. 2.

bes I, II et III de la même figure.

Nous choisirons, pour arriver aux déductions que nous voulons obtenir, la projection de la fig. 2 sur le plan $X O Y$; ainsi seront obtenus, dans un seul plan, les divers isothermes de la fig. 2.

Ce n'est pas seulement la composition des solutions, mais encore les sels à l'état solide que nous pouvons représenter, dans la fig. 1, par un point. Dans le sel double D_α , pour cent molécules H_2O , il y a $\frac{100}{\alpha}$ molécules *A* et $\frac{100 p}{\alpha}$ molécules *B*. Soit *S* le point correspondant; les coordonnées représentant $\frac{100}{\alpha}$ et $\frac{100 p}{\alpha}$ sont respectivement *x* et *y*. Le point *S* se trouve donc sur une droite *OP*, dont $y = px$ est l'équation. Le sel double est-il anhydre (AB_p), le point *S* sera situé à l'infini sur la droite *OP*.

La composition de chacun des sels constituants peut être représentée d'une manière analogue. Supposons que A soit un hydrate ($A(H_2O)_\beta$); il sera représenté par S_1 , avec l'abscisse $OS_1 = \frac{100}{\beta}$. Si A est anhydre, S_1 est situé à l'infini sur OX . Un hydrate de B se représente de même par un point S_2 .

§ 1.

Élévation et abaissement de température d'une solution à phase solide unique.

I. Phase solide représentée par le sel double, $(AB_p(H_2O)_\alpha)$.

L'équilibre, dans ce cas, est incomplètement hétérogène; les solutions appartiennent à la branche II (fig. 1) de l'isotherme. Comment une telle solution, d'une température déterminée T , changera-t-elle de composition sous l'influence d'une variation de température, quand elle se trouve en contact avec du sel double?

Soit

a Mol. H_2O , x Mol. A , y Mol. B

la composition de la solution en un point déterminé q .

T varie-t-elle, il ne peut y avoir que:

1. Dissolution (ou dépôt) de n Mol. $AB_p(H_2O)_\alpha$,
2. Évaporation (ou condensation) de n_1 Mol. H_2O .

Mais si l'on réduit l'espace libre au-dessus de la solution au point que n_1 disparaisse, — ou si l'on maintient constante, par un piston mobile, la quantité de vapeur —, on obtient: $(a + n\alpha)$ Mol. H_2O , $(x + n)$ Mol. A , $(y + np)$ Mol. B .,) ou bien, en dissolution dans a Mol. H_2O :

$$\frac{a(x+n)}{a+n\alpha} \text{ Mol. } A \text{ et } \frac{a(y+np)}{a+n\alpha} \text{ Mol. } B.$$

La solution nouvelle se représente par un point r , dont les coordonnées X et Y sont déterminées par :

$$X = \frac{a(x+n)}{a+n\alpha}, \quad Y = \frac{a(y+np)}{a+n\alpha}.$$

Par élimination de n il vient :

$$Y = \frac{ap - \alpha y}{a - \alpha x} X + \frac{\alpha(y - px)}{a - \alpha x},$$

c'est-à-dire l'équation d'une droite. Cette ligne porte aussi r indépendamment de n . En outre elle passe par S , point auquel correspond la composition du sel double; r se trouve donc sur qS . De tout ceci il résulte que :

Si une solution, avec le sel double pour phase solide unique, est portée à des températures plus élevées, les solutions ainsi obtenues se représentent par les points d'une ligne droite, passant par le point qui exprime la composition du sel double.

Celui-ci est-il anhydre, S sera situé sur OP à une distance infinie, et les lignes seront toutes parallèles à OP .

Si inversément on refroidit la solution, r se transformera en q , en même temps qu'il se déposera du sel double.

Si donc on prend une solution (et du sel double), correspondant à un point de la courbe aqb , on peut trouver directement la ligne que vient occuper la nouvelle solution après un changement de température. De plus, si l'isotherme de cette nouvelle température est connu, la solution nouvelle correspond au point d'intersection de cette ligne avec l'isotherme.

On peut encore déduire de la figure la quantité de sel double qui se dissout ou se dépose lors du passage de q à r ou réciproquement.

Admettons que pour le passage de q à r , dans une quantité n' de solution ¹⁾, il doive se dissoudre n'' de sel double ²⁾.

1) Chaque unité de quantité = 100 Mol. H_2O avec les constituants A et B qui y sont dissous.

2) Chaque unité de quantité = 100 Mol. H_2O avec les constituants A et B qui y sont unis.

Comme la composition de la solution et du sel double a été donnée pour 100 Mol. d' H_2O , ceci veut dire qu'il faut prendre une quantité telle qu'elle contienne 100 n' et 100 n'' Mol. H_2O . On trouvera sans peine, à l'aide d'une construction géométrique, que le point r , représentant la nouvelle solution, doit être situé de telle manière, que

$$Sr : rq = n' : n''.$$

Inversément, quand une solution passe de r à q , les quantités de la nouvelle solution et du sel double sont entre elles comme $rS : qS$.

Il est évident qu'à la température à laquelle appartient l'isotherme ab , le point r représente aussi un système de rS quantités de solution q et qr quantités de sel double. Tous les systèmes de cette nature, formés d'un sel double avec une des solutions appartenant à l'isotherme ab , seront situés dans le triangle abS .

On conçoit que tous les points à l'intérieur du triangle abS peuvent aussi représenter des solutions sursaturées (et par conséquent instables), à la température de l'isotherme ab . Du moment que l'état devient stable, la solution r par exemple se séparera en la solution q et en sel double; la solution v en la solution s et en sel double; et ainsi de suite.

II. Phase solide représentée par un des sels constituants.

Considérons les courbes I et III; nous aurons dans I, comme phase solide, A ou son hydrate, soit $A(H_2O)_\alpha$; dans III ce sera B ou $B(H_2O)_\beta$.

Prenons, par exemple, pour la courbe I le point f , correspondant à la composition: a Mol. H_2O , x Mol. A , y Mol. B .

La température s'élevant, il se dissoudra n Mol. d'hydrate ($A(H_2O)_\alpha$). Si nous maintenons constante la quantité de vapeur, les coordonnées X et Y d'un point g , qui représente la solution nouvelle, seront déterminées par

$$X = \frac{a(x+n)}{a+n\alpha}, \quad Y = \frac{ay}{a+n\alpha};$$

d'où résulte, par élimination de n :

$$Y(a - \alpha x) + \alpha y X = \alpha y;$$

c'est-à-dire l'équation d'une droite passant par le point S_1 . Ce point donne la composition de l'hydrate $A(H_2O)_n$.

Si l'on chauffe ou refroidit jusqu'à une température déterminée une solution à phase solide représentée par un seul des constituants du sel double, les solutions que l'on doit obtenir de cette manière sont représentées par les points d'une ligne droite, passant par le point qui donne la composition de l'hydrate.

Les isothermes correspondant à ces températures sont-ils connus, on trouvera, de la même manière que précédemment, le point qui indique, pour chaque température, la composition obtenue. A la température à laquelle appartient l'isotherme da , le triangle daS_1 comprend tous les systèmes formés de la solution et du sel constituant A — ou les solutions sursaturées ayant une composition semblable.

Tout ce que nous venons de dire s'applique aussi au triangle ebS_2 , correspondant à la courbe III.

Les triangles SaS_1 et SbS_2 peuvent eux aussi représenter des systèmes. Prenons par exemple le point l . La composition représentée par ce point peut être obtenue en mettant en présence lm parties de sel double et lS parties d'une solution m . Mais cette dernière ne peut exister que comme solution sursaturée, et passe à l'état d'équilibre stable quand elle se décompose en am parties du sel constituant A et mS_1 parties de la solution a . Le point l représente donc, en proportions déterminées, un système de sel double, de sel A et de solution a .

On peut naturellement se représenter la même solution à l'état de sursaturation. Chaque fois que cet état instable se détruit, il repasse, par dépôt de sel double et de sel A , à la solution a . La même chose s'applique à tous les points à l'intérieur du triangle SaS_1 ; elle s'applique de même, dans

l'intérieur du triangle $S b S_2$, à tous les systèmes formés de sel double, de sel constituant B et de solution b .

Je mentionnerai encore pour finir qu'on peut déduire de ce qui précède une méthode propre à déterminer la composition d'un sel double ou son degré d'hydratation. Elle a une valeur considérable quand le sel double ne peut être séparé de la solution sans décomposition. On se prépare une solution en équilibre avec du sel double en excès et l'on en analyse une partie (ce qui donne par exemple le point q). Puis on analyse le reste de la solution avec le sel en présence (d'où résultera par exemple r). On mène ensuite la droite qr , dont la position sera déterminée d'autant plus exactement que r est plus éloigné de q ; ce qui s'obtiendra en prenant beaucoup de sel double et peu de solution. On détermine encore de la même manière une droite sv (s pouvant se trouver sur un autre isotherme que q). Les deux droites se coupent en un point S , et ce point donne par sa position la composition du sel double.

Le rapport des molécules A et B est-il déjà connu, la droite OS sera déjà connue elle même, et il suffit donc de déterminer encore la droite qr pour apprendre à connaître le degré d'hydratation.

§ 2.

Concentration ou dilution d'une solution sous température constante.

I. *Un des sels constituants se trouve en présence comme phase solide, ou peut apparaître comme telle.*

Soit une solution, p par exemple (fig. 3), renfermant les deux sels. Quand sa teneur en eau change, le point qui représente cette solution se déplacera le long de la droite On . Si on dilue la solution, il se rapproche de O (il vient, par

exemple, en r); si on la concentre, il s'en éloigne, (et vient par exemple, en q).

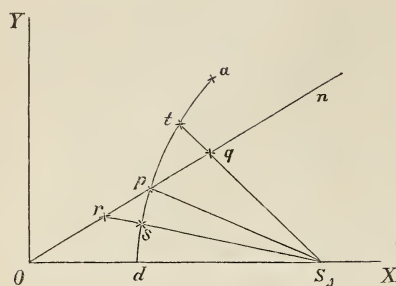


Fig. 3.

correspondant à la solution, au cas où la quantité d'hydrate solide reste invariable. Mais à cette température les solutions correspondant à l'isotherme dpa sont seules possibles, de sorte que la solution r doit passer, par dissolution de l'hydrate, à l'état s . L'enlèvement d'eau au contraire conduirait de p , par exemple, en q ; mais q est une solution sursaturée, de sorte qu'il doit prendre naissance la solution t , avec dépôt de $A(H_2O)_\alpha$.

En résumé la dilution doit provoquer la dissolution, la concentration provoquer le dépôt d'hydrate.

Ce cas est celui qui se réalise le plus fréquemment. Il se produit aussi bien quand l'isotherme s'infléchit vers OY que lorsqu'il s'en éloigne. Mais les choses peuvent aussi se passer tout autrement.

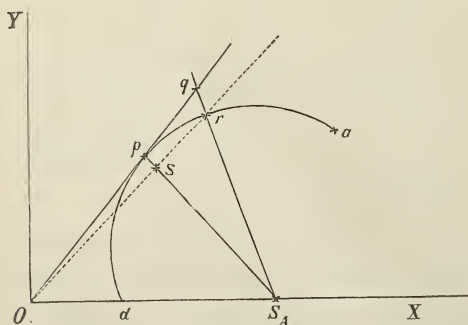


Fig. 4.

Si cependant un des sels constituants, A par exemple, se trouve encore en présence sous forme d'hydrate $A(H_2O)_\alpha$, et que le point SA indique sa composition, de l'hydrate peut se déposer ou se dissoudre.

L'addition d'eau ferait passer en r , par exemple, le point

L'isotherme peut par exemple posséder la forme indiquée fig. 4, de telle sorte que l'on puisse lui mener une tangente Op du point O . La portion dp de cet isotherme concorde absolument avec l'isotherme de la figure 3;

mais la portion pa se comporte d'une manière toute différente. La solution p passerait par concentration à l'état q , et celui-ci, par dissolution de l'hydrate, à l'état r par exemple. Inversément la solution r se transformera par dilution en un état tel que S , et cette solution à son tour se dédoublera en une solution p et en hydrate solide. Il y aura donc, pour tous les états de la solution exprimés par la portion pa de la courbe, dissolution quand on concentre, dépôt quand on dilue.

Ce cas remarquable a déjà été observé, comme je le décrirai dans un travail, qui sera prochainement publié, sur le système $Fe_2 Cl_6, H Cl, H_2 O$.

Dans le cas de la fig. 3 comme dans celui de la fig. 4, les états successifs de la solution, quand le degré de concentration augmente, se lisent sur les courbes dans le sens da .

II. *Du sel double constitue la phase solide, ou peut apparaître comme telle.*

M. Meyerhoffer ¹⁾ a le premier mis en lumière les conclusions que l'on peut, dans ce cas, déduire de la position différente des isothermes correspondant au sel double. J'avais déjà, à cette époque, établi les conclusions auxquelles m'a conduit la méthode ici employée, mais je me proposais de les publier en une seule fois. J'ai déjà montré, dans mon travail sur le sel double de $Pb I_2$ avec $K I$ ²⁾, comment il est possible de déduire de ma représentation des isothermes, d'une manière très-simple et beaucoup plus complète, les phénomènes qui se passent dans une solution en contact avec du sel double, quand on la concentre ou la dilue. J'ai en même temps formulé plus exactement ces conséquences en montrant qu'il peut exister trois formes d'isothermes correspondant au sel double: une première, où toute concentration produit un dépôt de sel double; — une autre où c'est l'in-

¹⁾ *Zeitschr f. physik. Chem.*, Bd. 9, p. 643.

²⁾ *Arch. néerl.* T. XXVI, p. 212.

verse qui a lieu; — une troisième enfin, où l'on observe d'abord un dépôt, puis une dissolution de sel double.

Les deux dernières formes d'isothermes doivent avoir une direction ascendante; l'inversion du phénomène se produit, pour la troisième, au point de l'isotherme qui rencontre une tangente menée par O . On réalisera sans peine, d'après ce qui précède, la construction graphique qui rend bien clairs ces différents phénomènes.

Quand, comme dans le cas précédemment considéré, un des sels constituants apparaît comme phase solide, le point initial de l'isotherme doit évidemment se trouver sur l'axe des coordonnées. La portion dp ne peut donc jamais faire défaut. Dès lors quand ce cas se trouve réalisé, deux espèces d'isothermes seulement sont possibles: des isothermes auxquels on ne peut mener de tangente du point O (fig. 3), et pour lesquels la concentration ne peut produire que le dépôt du sel; et des isothermes (fig. 4), pour une portion desquels la concentration produit le dépôt, pour une autre portion la dissolution du constituant en présence.

Un troisième cas peut être encore réalisé avec des sels doubles; c'est celui où toute concentration de la solution est liée à une dissolution du sel double. Il devrait s'observer à la température ordinaire chez le sel double $Pb I_2, KI, 2 H_2 O$. Et en effet, j'ai pu à présent observer ce phénomène aussi bien que le phénomène inverse (dépôt de sel double par la dilution).

Le phénomène indiqué ne se produit que pour les isothermes qui n'admettent pas de solubilité sans décomposition. Ces isothermes ne peuvent d'ailleurs, la concentration augmentant, être parcourus que dans une direction déterminée. Le sel double peut-il, au contraire, se dissoudre sans décomposition, il est facile de se convaincre qu'il n'y a de nouveau que deux cas possibles: ou bien dépôt de sel double lorsqu'on concentre la solution initiale, ou bien dépôt au début, puis dissolution.

Dans l'un et l'autre cas cependant, la courbe ne peut plus

être parcourue du point représentant l'une des solutions limites vers l'autre; la composition de la solution converge vers l'une ou l'autre de ces compositions limites, suivant que la solution initiale se distingue de la solution pure par un excès plus ou moins considérable de l'un ou l'autre des sels constituants.

III. *Du sel double et un des sels constituants représentent les phases solides.*

La composition de la solution initiale sera représentée dans ce cas ou bien par a , ou bien par b (fig. 1). Si le sel double peut exister en présence de la solution pure, si donc les points b et a se trouvent en-deçà et au-delà de la ligne OS , l'inspection de la figure montre tout de suite que la concentration de la solution b conduit à un état exprimé par un point du triangle SbS_2 . Il en résultera donc, dans l'état d'équilibre stable, des systèmes de sel double, de sel constituant B et de solution b . La composition de la solution initiale demeure en conséquence inaltérée, jusqu'à ce que cette solution soit complètement évaporée, et qu'il ne reste plus que du sel double et du sel constituant B (un système représenté par un point de la ligne SS_2). La solution a reste de même inaltérée, jusqu'à ce qu'elle se dessèche enfin complètement, laissant un système de sel double et de sel constituant A , système représenté par un point de SS_1 .

Si au contraire les deux points b et a sont tous deux situés du même côté de la ligne OS , par exemple à droite, les choses restent, pour la solution a , dans le même état. Mais le degré de concentration augmentant toujours, un système de sel double, de sel constituant B et de solution b se modifie de telle manière que du sel double se sépare, mais que le sel constituant B se dissout. La concentration de la solution b conduirait en effet à un point situé en dehors du triangle SbS_2 . Mais la dissolution de B peut conduire à un nouveau système de b et de sel double. La fin de la décomposition sera en ce cas différente, suivant que dans le système initial,

B ou b possède la prépondérance. Le sel constituant B est-il en abondance, tout finit par se dessécher en un mélange de B et de sel double; la solution au contraire forme-t-elle la majeure partie, B disparaît en premier lieu, et il reste un système de b et de sel double, qui peut subir des transformations ultérieures, la concentration continuant, tandis que les changements de composition de la solution b suivent la courbe ba .

§ 3.

Du sel double et de l'eau sous température constante.

La concentration croissante de la solution, traitée dans le paragraphe précédent, peut s'obtenir encore, outre par évaporation, par l'addition d'un mélange de sel possédant la même composition proportionnelle que la solution. A ce cas général se rapporte donc aussi ce cas particulier, où l'on ajoute à la solution les sels constituants dans la proportion où ils sont contenus dans le sel double; en d'autres termes, le cas où l'on dissout dans l'eau le sel double en quantités croissantes. A cause de l'intérêt pratique qui s'attache à ce cas spécial pour connaître la manière dont se comporte un sel double, il sera examiné ci-dessous en détail.

Trois cas sont possibles:

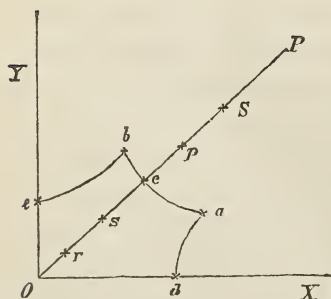


Fig. 5.

1. Soit $ebad$ l'isotherme (fig. 5). Un peu de sel double, mis en contact avec de l'eau, se dissout complètement; soit r la solution résultante. Si l'on ajoute plus de sel double, on se trouve conduit par exemple à l'état s et finalement à l'état c . Une quantité encore plus grande de sel double conduirait à un état tel que p ; mais un système de cette composition doit, en

vertu du § 1, se dédoubler en sel double (S) et en solution c , tandis que le sel double ajouté en excès reste en présence comme phase solide. Aussi longtemps que l'on n'est pas encore arrivé en c (entre O et c), du sel double ajouté se dissout complètement. Le rapport du nombre des molécules A et B dans la solution est, en c , égal à celui dans le sel double, qui donne donc une solution pure.

2. Il en est tout autrement quand l'isotherme possède la forme $e b a d$ (fig. 6). La droite OP ne coupe pas, en ce cas, la branche ba comme dans la fig. 5, mais bien la branche eb ,

exprimant les états où le sel constituant B apparaît comme phase solide. Si maintenant nous mettons du sel double en contact avec de l'eau, il en résulte d'abord une solution, p par exemple, qui passe, par addition ultérieure de sel, à un état q . De O à q , il n'y a, pour aucun état, de phase solide, mais la solution présente des

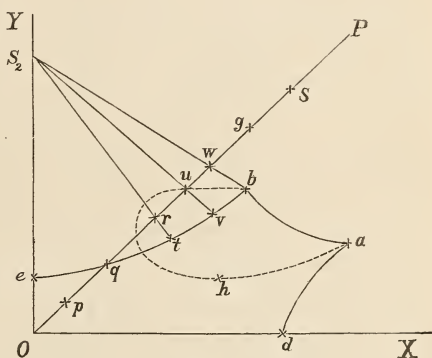


Fig. 6.

rapports équivalents à ceux du sel double. En q , il en est autrement. L'addition d'une nouvelle quantité de sel double conduirait à l'état r , système qui se dédoubler en B et en une solution t . Le système u donnerait la solution v ; la solution b résulterait du passage du système en un point w . Continuons toujours à ajouter du sel double; celui-ci restera maintenant en présence à l'état de phase solide: le système g en effet, que nous obtiendrions alors, se dédoubler, comme il a été montré antérieurement (p. 8), en sel double, en sel constituant B et en solution b .

Il y a donc dans le cas présent, où du sel double est mis en contact avec de l'eau:

1. pour les états représentés par les points de la ligne $O p q$, production de solution seule, sans phase solide; 2. pour les états $q t v b$, décomposition avec dépôt du sel constituant B ; 3. pour l'état b , décomposition partielle avec dépôt de B , le reste demeurant inaltéré sous forme de phase solide.

Ce dernier résultat peut encore s'obtenir sans construction graphique de la manière suivante: Du sel double, mis en contact, en quantité suffisante, avec de l'eau, donne une des solutions représentées par la branche $a b$ et du sel double; mais il faut à cet effet que plus de molécules A passent en solution qu'il n'y en a dans le sel double; et ceci n'est possible que s'il se décompose une partie du sel double solide, A passant en solution. B reste donc à l'état libre, et nous obtenons comme phases solides: du sel double et B ; puis une solution b . Un exemple de cette nature est offert par les isothermes du système H_2O, PbI_2, KI .

Si l'on choisit pour KI l'axe $O X$ et l'axe $O Y$ pour PbI_2 , la droite OP , bissectrice, en ce cas, de l'angle $Y O X$, coupera la branche d'isotherme $e q b$, PbI_2 apparaissant comme phase solide. Du sel double $PbI_2, KI, 2H_2O$ est-il mis en contact avec de l'eau, il y a d'abord, pour les états situés entre O et q , solution complète. Mais comme e est situé très-près de O , la distance Oq est aussi très courte. L'addition ultérieure de sel double provoque la décomposition de celui-ci et la séparation de PbI_2 , tandis que la solution passe, le long de l'isotherme, de l'état q à l'état b . Finalement la solution arrive à un état b d'une composition telle, que du sel double ajouté en excès reste inaltéré.

Pour d'autres sels doubles, la quantité qui se dissout d'abord sans décomposition peut être plus grande, quand la ligne Oq , avant de couper l'isotherme correspondant au sel constituant, atteint une longueur plus grande. M. Bakhuis Roozboom¹⁾

¹⁾ Arch. Néerl. T. XXVII. p. 8.

a récemment observé un cas pareil chez le sel double $2(NH_4 Cl)$, $Fe Cl_3$, H_2O , qui se dissout à 15° sensiblement jusqu'à saturation.

3. Le troisième cas, où OP ne coupe que la branche $a d$, est tout-à-fait semblable au précédent; il n'y a que cette seule différence que A apparaît à la place du sel constituant B .

Résumons ce qui précède : chaque fois que du sel double est mis en contact avec de l'eau, il s'en dissoudra en tout cas, au début, une portion sans décomposition; l'addition ultérieure de sel double peut au contraire produire trois cas différents: 1. le sel double reste inaltéré jusqu'à saturation complète, atteinte quand OP rencontre la branche $a b$; 2. la décomposition commence avec dépôt de A , quand OP coupe la branche $a d$; 3. la décomposition commence avec dépôt de B , quand OP rencontre la branche $e b$.

Je dois cependant ici faire remarquer deux choses. Quand les points a et b sont situés de côtés différents de la droite OP , la courbe $a b$ sera à coup sûr coupée par OP . Il est toutefois douteux si, dans le cas où les deux points sont situés du même côté de la droite (par ex. fig. 6), la branche $a b$ ne pourrait pas avoir une courbure telle, qu'elle serait tout de même rencontrée par OP . Pourrait-elle avoir, par exemple, la forme $b u h a$?

Je démontrerai au § 4 que des isothermes de cette forme ne peuvent pas exister, et que du sel double ne peut donc se trouver à côté de solution pure qu'au cas où les deux points terminaux a et b de la branche moyenne sont situés de côtés différents de OP .

Je dois ensuite faire remarquer qu'il peut encore se produire des complications, qui n'ont pas été prises en considération jusqu'ici, mais qui se comprendront sans peine après inspection de l'isotherme. Ces complications résultent par exemple du fait que, dans un cas quelconque, la branche $d a$ prend la forme indiquée fig. 7, de telle sorte que OP ne rencontre pas seulement $a b$, mais coupe de plus deux fois la

branche $drsa$. Nous obtiendrions alors : en premier lieu, pour les états compris entre O et r , des solutions auxquelles la phase solide fait défaut; ensuite des solutions, représentées par les points de la courbe rgs , avec A comme phase solide. Quand

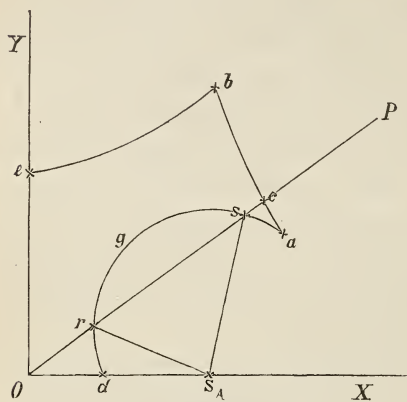


Fig. 7.

on suit le trajet de la courbe rgs , le constituant solide augmentera d'abord à partir de l'état r , diminuera ensuite, et disparaîtra quand l'état s sera atteint. L'addition ultérieure de sel double fait passer la solution de s en c ; dans cet intervalle il n'y a de nouveau pas de phase solide en présence; tandis qu'en c enfin le sel double apparaît à côté de sa solution pure.

Je démontrerai expérimentalement, dans un travail ultérieur, l'existence d'un isotherme de cette nature.

§ 4.

Addition d'un des sels constituants sous température constante.

J'ai déjà indiqué d'une manière générale, à l'occasion de recherches sur les sels doubles, de quelle manière la solution de deux sels, à l'état d'équilibre, soit avec un de ces sels soit avec du sel double, change de composition par l'addition continue d'un des sels constituants. M. Bakhuis Roozeboom ¹⁾ a récemment exposé ces phénomènes d'une manière systématique pour les différents types de mélange que des couples de sels peuvent offrir. La méthode graphique, utilisée ci-dessus, peut non seulement exprimer ces faits d'un manière tout-à-fait évidente; elle est encore propre à indiquer, — ce qui jusqu'ici

¹⁾ *Arch., Néerl.*, T. XXVII, p, 20.

n'avait pas été fait en détail, — à quelle forme des isothermes correspond, sous l'influence de l'addition d'un des sels constituants, une dissolution ou un dépôt de l'autre constituant ou du sel double.

Considérons l'isotherme de la fig. 1. Au point d correspond une solution de l'hydrate $A (H_2O)_\alpha$. Soit w un système formé par cette solution et la phase solide. Si maintenant nous ajoutons une petite quantité de sel constituant B (supposé ici anhydre), le nouveau système résultant sera représenté par n par exemple; il est donc composé de solution x et d'hydrate $A (H_2O)_\alpha$. Si l'on ajoute encore plus de sel B , le système passe à l'état u (hydrate + solution y), et finalement à l'état t (hydrate + solution a).

L'addition de B a donc produit successivement toutes les solutions représentées par les points de la branche da .

L'addition de sel B continue-t-elle toujours, on obtiendra un système représenté par un point situé entre t et z , lequel système consiste, comme il a été montré plus haut, en sel double, $A (H_2O)_\alpha$ et en solution a . La solution ne change donc pas; l'hydrate de A seul passe à l'état de sel double par l'addition de B . Quand le système est passé à l'état z , il se compose uniquement de sel double et de solution a ; tout l'hydrate $A (H_2O)_\alpha$ a été transformé par B en sel double. L'addition continuant encore, on arrive aux états v (sel double + solution s) et finalement O (sel double + solution b).

Plus tard, et toujours par le même procédé, c'est un système représenté par un point situé au-dessus de la droite bS que l'on obtient, se composant donc de sel double, de sel B et de solution b . Il n'y a pas de transformation ultérieure, car l'état du système reste compris dans le triangle $S_2 b S$.

Nous avons donc, partant de la solution d en présence de $A (H_2O)_\alpha$, et ajoutant du sel B , parcouru tous les états représentés par les branches da et ab ; de même, partant de e , nous pourrions, par l'addition de A , parcourir les états représentés par les branches eb et ba

On voit que l'addition d'un des sels constituants à la solution saturée de l'autre ne permet de parcourir chaque fois que les états représentés par deux des trois courbes qui constituent l'isotherme. Examinons de plus près si, lors de cette addition, il y a dépôt ou dissolution soit de l'autre constituant, soit du sel double.

I. Un des sels constituants fait fonction de phase solide.

La manière dont le système se comporte est de nouveau

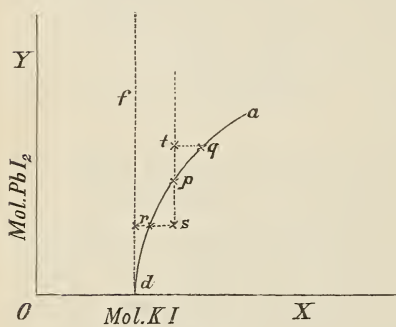


Fig. 8.

entièrement déterminée par la forme de l'isotherme. Je prendrai d'abord comme exemple le système H_2O , PbI_2 , KI . La courbe, indiquant les états où KI apparaît comme phase solide, a la forme donnée figure 8.

Si à la solution p on ajoute PbI_2 , elle passe à un état tel que t ; et puis, par disso-

lution de KI , à l'état q par exemple. La présence du sel constituant PbI_2 augmente donc la solubilité de KI . La courbe présente-t-elle au contraire la forme indiquée figure 9, l'addition du sel B fera passer la solution de l'état p à l'état t , et ensuite, par dépôt de sel A , à l'état q . La solubilité de A se trouve donc, dans ces conditions, diminuée par l'addition de sel B . Un exemple de cette nature nous est offert, à 0° , par le système H_2O , KCl , $CuCl_2$, à tous les états exprimés par la branche où KCl joue le rôle de phase solide. Si l'on rapporte encore tout à 100 molécules H_2O , $Od = 7,4$ mol. KCl , et les coordonnées de a sont: $x = 5,2$ mol. KCl , $y = 4,15$ mol. $CuCl_2$. La valeur de Cd a été calculée à l'aide de la solubilité de KCl à 0° , les valeurs de x et de y sont données par les déterminations de M. Meyerhoffer. ¹⁾

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 9, 1892, p. 641.

Si l'on a donc une solution saturée de KCl , l'addition de $CuCl_2$ chassera du chlorure de potassium de la solution. Des phénomènes analogues se passent quand on ajoute $CuCl_2, 2H_2O$ (l'hydrate correspondant à 0°). Partant de p , nous ne trouverons plus t sur une droite parallèle à OY , mais sur une droite, allant de p au point qui, sur OY , indique la composition de $CuCl_2, 2H_2O$. Le point t se rapproche donc un peu plus de la branche ap , mais reste encore, comme on le voit sans peine, du même côté de la courbe.

Un troisième cas peut encore se réaliser, quand l'isotherme ne se trouve pas, comme dans les deux cas précédents, tout entier du même côté de la ligne df , mais coupe

cette ligne ¹⁾ (fig. 10). Cette forme a déjà été trouvée pour la courbe de $FeCl_3, 6H_2O$, quand on ajoute HCl (v. page 11). L'introduction de HCl dans la solution pure d devrait par

exemple faire passer celle-ci à l'état t ; elle passe toutefois à l'état p , avec élimination de $FeCl_3, 6H_2O$. Ce processus a lieu dans tous les états représentés par les points du segment dq , q étant le point de contact d'une tangente verticale. Si l'on ajoute HCl à la solution q , elle se transforme en une solution telle que r , et cette solution à son tour passe, par dissolution de $FeCl_3, 6H_2O$, à l'état s .

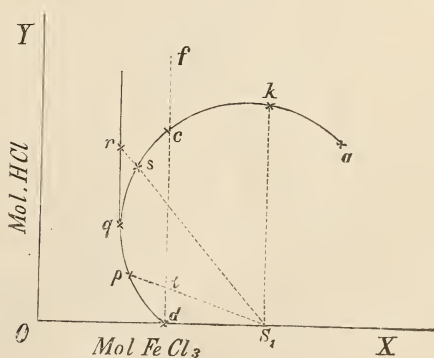


Fig. 9.

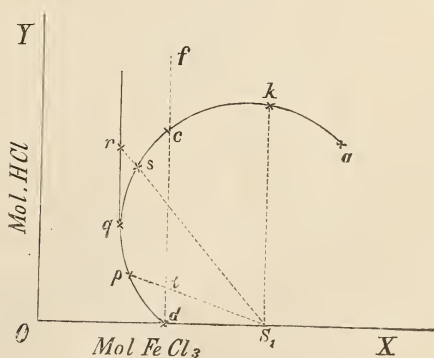


Fig. 10.

¹⁾ Je ne trancherai pas la question de savoir, si la courbe peut, à partir de d aussi, être située d'abord à droite, puis à gauche de df .

La conséquence de ces phénomènes, c'est que l'addition de HCl à une solution qui se trouve en équilibre avec $FeCl_3$, $6H_2O$ provoquera d'abord le dépôt, puis la dissolution de l'hydrate. La solubilité de $FeCl_3$, $6H_2O$ se trouve donc diminuée par une petite quantité de HCl , augmentée par une quantité plus grande du même corps.

Il est facile de voir que, partant d'une solution exprimée par un des points de la partie $d p q k$, nous ne pourrons arriver, par l'addition de HCl , que jusqu'à l'état k , et jamais nous ne pourrons obtenir un des états compris dans $k a$. Je reviendrai sur cette circonstance dans un travail ultérieur.

Il y a, à ce que rapporte M. Engel ¹⁾, qui fit des recherches détaillées sur la solubilité des sels dans l'acide chlorhydrique de concentration diverse, des exemples multiples des trois formes d'isothermes. Portons sur l'axe OY les molécules HCl , sur l'axe OX les molécules de sel (d'après les chiffres de M. Engel); nous obtiendrons pour $HgCl_2$ et $CuCl_2$ des isothermes de la forme indiquée fig. 8. L'addition de HCl augmente donc la solubilité de ces sels. Les systèmes, dans lesquels à côté de H_2O , et de HCl on trouve encore $NaCl$, KCl , NH_4Cl , $LiCl$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, présentent des isothermes de la forme donnée fig. 9. L'addition de HCl diminue la solubilité de ces sels. Des isothermes de la forme représentée fig. 10, où la solubilité diminue d'abord, puis augmente par l'addition de HCl , ont été réalisés pour les systèmes de $SnCl_2$ ou $CuCl_2$, ou $CoCl_2$ avec H_2O et HCl . Les courbes de M. Engel ne peuvent toutefois être immédiatement comparées aux miennes. Il a en effet rapporté les éléments dissous à 10 cc. de solution.

II. Du sel double fait fonction de phase solide.

Les phénomènes sont encore entièrement déterminés par la forme des isothermes. Soit comme exemple le sel double

¹⁾ *Ann de Chim. et de Phys.* (6), t. 13, p. 370 et t. 17, p. 338.

PbI_2 , KI , $2 H_2O$, dont les solutions sont graphiquement représentées fig. 11. Le point S exprime la composition du sel double.

Trois types d'isothermes se présentent: ba , $b'a'$, $b''a''$. Considérons en premier lieu l'isotherme ba . L'addition de KI à la solution b , qui se trouve en équilibre avec du sel double, lui donnerait une composition k par exemple; pour que l'équilibre avec le sel double se rétablisse, il faut qu'elle se transforme en l , du sel double passant en solution. Si à cette solution l nous ajoutons une plus grande quantité de KI , nous pourrions arriver à la composition n , et passer ensuite, par dissolution de sel double, à l'état a . On parcourt donc, par addition de KI , l'isotherme de b à a , et du sel double passe continuellement en solution. Des isothermes de cette nature sont réalisés à la température ordinaire pour le sel double nommé ci-dessus.

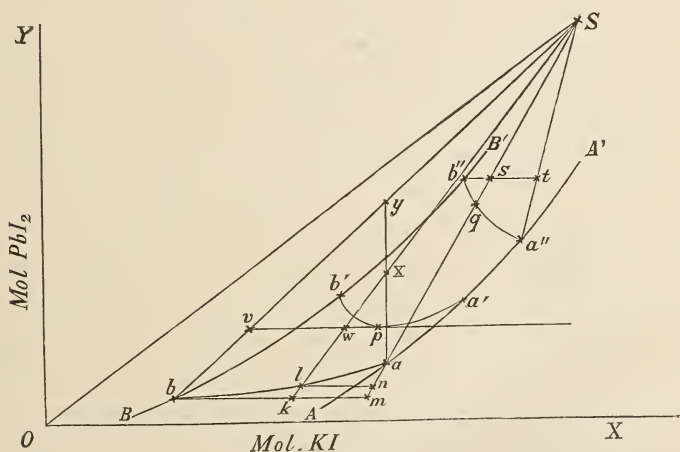


Fig. 11.

Au-dessus de 200° au contraire, des isothermes de la forme $b''a''$ apparaissent. L'addition de KI à la solution b'' donne à présent une solution telle que s , qui passera, par élimi-

nation de sel double, à la composition q . Si l'on parcourt l'isotherme de b'' vers a'' , du sel double se déposera continuellement ¹⁾.

L'isotherme $b'a'$ à son tour, auquel on peut mener en p une tangente parallèle à OX , montre sans peine que si l'on réalise les divers états exprimés par le segment $b'a'$, en ajoutant KI , on obtiendra d'abord dépôt de sel double, jusqu'à ce que la solution ait pris la composition p ; puis dissolution du même sel.

La différence existant entre les trois isothermes est semblable à celle dont il a été question § 2, relativement à la manière de se comporter quand on concentre la solution. Les limites toutefois, où le dépôt et la dissolution alternent, ne coïncident pas dans les deux cas.

Cette limite serait exprimée, quand on concentre, par le point de contact de la tangente menée de O ; quand on ajoute de l'iodure de potassium, au contraire, elle serait donnée par le point de contact d'une tangente horizontale.

On peut également parcourir les isothermes en partant d'un point de la courbe AA' . Si l'on se trouve en possession de la solution a , l'addition de PbI_2 conduira à un état x par exemple, qui se transformera en l avec élimination de sel double. Est-on arrivé, en ajoutant PbI_2 , à une solution y , celle-ci passera à l'état b , en même temps que du sel double se sépare. Je me suis assuré par voie expérimentale que du sel double se dépose de la solution a lorsqu'on y ajoute PbI_2 . Les trois isothermes indiqués ne sont pas différents à ce point de vue; ils sont en effet situés tous les trois tout entiers du côté gauche des verticales menées par a, a', a'' .

S'il arrivait que l'isotherme se trouve à droite de ay , ou qu'on puisse lui mener une tangente verticale, il est évident

¹⁾ Cette forme de l'isotherme est celle qui se présente d'ordinaire pour les sels doubles étudiés jusqu'aujourd'hui.

que, dans le premier cas, l'addition de PbI_2 serait suivie d'une dissolution de sel double; dans le second cas, il y aurait dépôt d'abord, puis dissolution. Des exemples de cas de cette nature ne sont toutefois pas connus jusqu'à présent.

Je me propose de démontrer encore que l'isotherme ne peut jamais rencontrer la ligne OS quand les deux points terminaux a et b de cet isotherme sont situés du même côté de OS . Si l'on a, en effet, la solution b et du sel double, on pourra représenter ce système par un point v situé sur bS . L'addition du sel constituant A (KI dans le cas considéré) transformera le système donné en le nouveau système w . Celui-ci se compose donc de sel double et d'une solution représentée par un point de la ligne Sw . Toutes les solutions que nous pourrions obtenir en partant de b et y ajoutant A , sont donc exprimées par des points des droites passant par S , et compris entre les deux droites bS et aS . L'isotherme ba doit donc se trouver tout entier entre ces deux lignes.

Si l'on a ajouté A , αH_2O au lieu de A , le système ne se modifie pas le long de la ligne vw , mais le long de la ligne qui passe par v et par le point situé sur OX , indiquant la composition de A , αH_2O . On arrive cependant, de cette manière, à un résultat identique.

J'ai déjà démontré au § 3 que du sel double ne peut coexister avec la solution pure qu'au seul cas où la ligne OS coupe l'isotherme ab ; ceci n'arrive donc que si les deux points terminaux de l'isotherme sont situés de côtés différents de la droite OS .

On n'aura donc jamais, dans le cas de la fig. 11, de solubilité pure de ce sel double, et d'après le § 3, il y aura toujours dépôt du sel constituant B .

Du sel double ne peut, d'après tout ceci, coexister avec la solution pure que dans les intervalles de température où les courbes AA' et BB' apparaissent de côtés différents de la droite OS . Cela a toujours été le cas quand du sel double a été

trouvé, par voie expérimentale, à côté de solution pure; pour l'Astrakanite par exemple (par M. Bakhuis Roozeboom), et pour $Cu Cl_2$, $K Cl$ (par M. Meyerhoffer).

Résumé des résultats.

J'ai exposé aux §§ 1—4 les conséquences que l'on peut déduire, par voie graphique, de ma représentation des solutions saturées d'un système de deux sels formant des sels doubles par des isothermes, qui expriment la concentration des deux constituants pour 100 molécules d'eau de la solution.

Il résulte du § 1 que l'on trouve, dans la figure, le changement de composition subi par la solution quand la température varie, en se déplaçant le long d'une ligne droite. On peut ensuite exprimer par certains points la composition de tous les systèmes, possibles à une température déterminée, de solution et de sel constituant, solution et sel double, ou solution avec sel double et sel constituant.

Lorsque ces points représentent des solutions sursaturées, il est inversement possible d'indiquer en quels systèmes, et dans quels rapports elles se dédoubleront, quand on les refroidit à une température déterminée.

J'ai montré enfin comment cette représentation permet de trouver d'une manière simple la composition d'un sel double, quand il n'y a pas moyen de le soumettre à l'analyse indépendamment de la solution.

Le § 2 montre comment on peut déduire graphiquement de la forme des isothermes de solubilité si la concentration ou la dilution d'une solution déterminée doit produire le dépôt ou la dissolution soit d'un des constituants, soit du sel double, soit peut-être des deux.

Le § 3 donne, par un procédé analogue, la manière dont se comporte un sel double envers l'eau, quand l'isotherme pré-

sente différentes formes; il donne aussi les conditions de solubilité sans décomposition.

Au § 4 on trouve la description de la manière dont on doit parcourir les isothermes quand on ajoute un des constituants; et pour quelle forme des isothermes il y a pendant ce temps dépôt ou dissolution soit de l'autre sel constituant, soit du sel double.

SUR LA COURBE DE TRANSFORMATION DE DEUX SELS DOUBLES.

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

On sait qu'il y a des exemples de deux corps formant avec l'eau divers sels doubles. Les conditions pour que ce phénomène se réalise n'ont toutefois été, jusqu'à présent, soumises à l'étude que dans des cas particuliers, tels que la transformation de $Cu Cl_2, 2 K Cl, 2 H_2 O$ en $Cu Cl_2, KCl$ ¹⁾, et celle de $Pb I_2, KI, 2 H_2 O$ en $Pb I_2, KI, \frac{1}{2} H_2 O$ ²⁾.

En général il y a deux cas à considérer :

1. Le sel double $A, n B, \alpha H_2 O$ se métamorphose en $A, n B, \beta H_2 O$, le degré d'hydratation seul variant ;

2. $A, n B, \alpha H_2 O$ se change en $A, m B, \beta H_2 O$, ce qui exige que non seulement le degré d'hydratation varie, mais encore le rapport entre les constituants A et B .

Un exemple de la deuxième transformation nous est offert par les chlorures cupro-potassiques ; les iodures plombo-potassiques nous offrent probablement un exemple de la première ³⁾.

Dans l'un et l'autre cas, une transformation, s'accomplissant à une température déterminée, n'aura lieu qu'en présence d'une solution déterminée ; et ce principe est vrai que l'on considère l'équilibre des deux sels doubles à côté d'une solu-

¹⁾ *Zeitschr. für physik. Chem.* Bd. V, p. 97.

²⁾ *Ibid.* Bd. X, p. 471.

³⁾ Il n'est pas encore établi avec certitude que le rapport $\frac{Pb I_2}{KI}$ est le même dans les deux hydrates.

tion sous la pression atmosphérique, ou leur équilibre à côté de vapeur d'eau sous sa pression propre. On aura, dans le premier cas, trois phases sous température et sous pression constantes, dans le second cas quatre phases sous température constante. Il faut donc, dans tous les cas, que les rapports des trois constituants dans la solution soient complètement déterminés. La représentation graphique de ces solutions, à des températures différentes, doit donc donner une courbe située dans la surface qui exprime les solutions en équilibre avec du sel double seulement (voir la fig. 2 du travail précédent). J'appellerai cette courbe la courbe de transformation, ou la

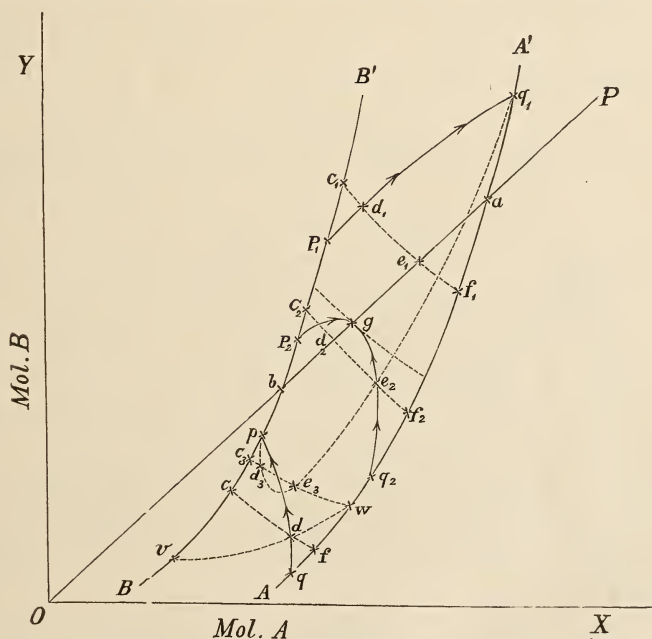


Fig. 1.

courbe $D_\alpha + D_\beta$. Elle constitue la limite des surfaces représentant les sels doubles D_α et D_β , et doit en deux points déterminés rencontrer les courbes AA' et BB' .

Il s'agit maintenant de connaître les positions que cette courbe de transformation peut avoir. J'emploierai réguliè-

ment, dans les raisonnements qui suivent, la projection de la courbe sur le plan XOY (fig. 1), à moins que je n'en indique une autre.

1. Considérons d'abord le premier cas, la transformation de $D_\alpha = A, n B, \alpha H_2 O$ en $D_\beta = A, n B, \beta H_2 O$, où l'on a $\alpha > \beta$. Les points S_α et S_β , qui expriment la composition des sels doubles D_α et D_β , se trouveront donc sur une droite qui passe par O (fig. 2). De même, les points S_γ et S_δ , exprimant la composition des sels constituants, seront situés sur les axes $O X$ et $O Y$. Si ces constituants étaient anhydres, les points correspondants seraient situés à l'infini.

Cela posé, plusieurs directions de la courbe de transformation sont possibles, suivant que les courbes AA' et BB' (fig. 1) sont situées d'un côté ou de l'autre ou des deux côtés de OP . Pour déterminer la position de la courbe d'une manière plus précise, je suivrai d'abord une méthode employée à plusieurs reprises par M. Bakhuis Roozeboom pour déterminer la direction des courbes qui se réunissent en un point quadruple. A cet effet, nous supposerons que D_β existe à des températures relativement plus élevées, et D_α à des températures plus basses; et que l'on passe donc en chaque point de la courbe de transformation, par apport de chaleur, de la zone de D_α à celle de D_β . D'après ce que l'on connaît des transformations de divers hydrates chez les sels simples cette hypothèse se trouve à toute évidence réalisée aussi longtemps que les transformations s'accomplissent en présence d'une solution qui contient une quantité plus grande d'eau que les sels doubles.

Le passage de D_α à D_β pourra avoir lieu, sur la courbe AA' , en un point situé au dessous de OP , par exemple en q , ou en un point situé au-dessus de OP , par exemple en q_1 . La manière dont s'accomplit la métamorphose, soit en q soit en q_1 , sera déterminée à l'aide de la fig. 2.

Abstraction faite de la vapeur d'eau, on aura en q les phases suivantes:

D_α , D_β , A et solution.

Ce seront donc ces phases seules qui prendront part à la réaction, lors de la transformation de D_α en D_β . Menons les lignes q s_β et s_γ s_α ; elles se coupent en r . Ce point r correspond donc ou bien à un système de D_β et de solution q ou bien à un système

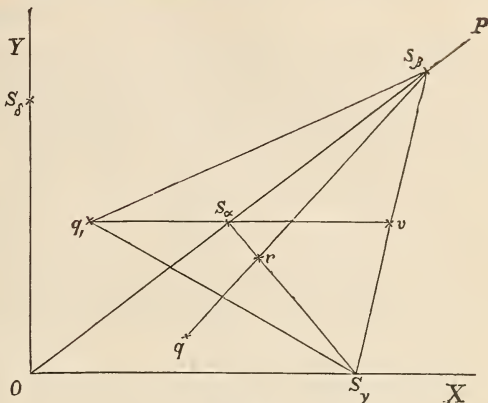
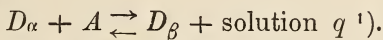


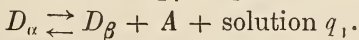
Fig. 2.

de D_α et de A . $D_\alpha + A$ peut donc donner naissance à D_β et à une solution q et réciproquement.

Admettant donc que D_α se change par apport de chaleur en D_β , on aura:

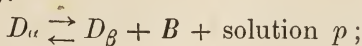


Pour déterminer la transformation en q_1 , je mène les lignes $s_\beta v s_\gamma$ et $q_1 s_\alpha v$. Comme D_α représente un système formé par q_1 et v , et v un système formé par D_β et A , D_α doit être considéré comme un système composé de q_1 , D_β et A . Nous obtenons dès lors en q_1 l'équation de transformation



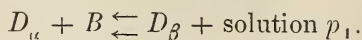
On peut déterminer, d'une manière analogue, les transformations possibles sur la courbe BB' , suivant que celle-ci est située d'un côté ou de l'autre de OP . Mais comme au lieu de A , c'est le sel constituant B qui est représenté, on devra prendre, dans la figure 2, le point s_β au lieu de s_γ .

On aura, en un point situé au-dessous de OP , en p par exemple (fig. 1):



¹⁾ On peut aussi déterminer cette transformation sans figure, en se demandant de quelle manière l'eau mise en liberté par la déshydratation du sel double D_α peut donner la solution q .

et en un point situé au-dessus de OP , en p_1 par exemple :



Résumant ce qui précède, nous aurons, dans la figure 1, en un point de la courbe de transformation :

pour un point situé sur Aa la réaction $D_\alpha + A \rightleftharpoons D_\beta + \text{solution}$,

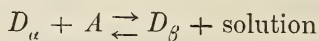
" " " " " aA' " $D_\alpha \rightleftharpoons D_\beta + A + \text{solution}$,

" " " " " Bb " $D_\alpha \rightleftharpoons D_\beta + B + \text{solution}$,

" " " " " bB' " $D_\alpha + B \rightleftharpoons D_\beta + \text{solution}$;

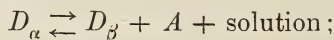
et nous pourrons maintenant, partant d'un point quelconque de AA' ou BB' , déduire de ceci la direction initiale de la courbe de transformation.

Il est possible, quand la réaction en un point de Aa :



est accomplie, de faire disparaître, à une température plus élevée, soit D_α , soit A . Si l'on fait disparaître A on obtiendra, par élévation de température, D_α , D_β et une solution ; c'est-à-dire qu'on arrive sur la courbe de transformation.

Celle-ci se dirige donc, à partir d'un point du segment de courbe Aa , vers les températures plus élevées. Si au contraire nous prenons un point sur le segment aA' , la réaction s'écrira :



d'où il résulte qu'à des températures plus basses A peut disparaître, tandis que D_α , D_β et une solution prendront naissance. La courbe de transformation se dirige donc d'un point de la courbe aA' vers les températures plus basses.

Des recherches de même nature peuvent être faites pour des points des portions de courbe Bb et bB' ; résumant les résultats, nous trouverons que la courbe de transformation se dirige

d'un point de Aa , vers les températures plus élevées ;

" " " aA' , " " " " basses ;

" " " Bb , " " " " basses ;

" " " bB' , " " " " élevées.

Les directions vers des températures plus élevées ont été indiquées par des flèches.

Si donc les points terminaux de la courbe de transformation sont tous deux situés au-dessous de OP , en p et q , par exemple, cette courbe pq devra se diriger vers des températures plus élevées à partir de q , et vers de plus basses températures à partir de p . La température la plus basse, à laquelle la transformation de D_α en D_β est possible, apparaît donc en q , en même temps que le sel constituant A prend naissance; la température la plus haute se trouve en p , là où le constituant B apparaît.

De même, si les deux points terminaux de la courbe de transformation sont situés sur les courbes AA' et BB' au-dessus de la droite OP , la courbe de transformation aura une position telle que p_1q_1 ; car elle doit, à partir de p_1 , marcher vers les températures supérieures, et vers les températures inférieures à partir de q_1 .

Le résultat final, d'après tout ceci, est le suivant:

Au-dessous de OP , la courbe de transformation a la position qp ;

Au-dessus de OP , elle a la position q_1p_1 .

Mais un troisième cas peut encore se présenter: l'un des points terminaux peut être situé au-dessous, l'autre au-dessus de la droite OP .

Avant d'étudier ce dernier cas plus en détail, je déterminerai encore d'une autre manière la position des courbes de transformation pq et p_1q_1 . Soit en effet pq la courbe $D_\alpha + D_\beta$, on aura, dans la même hypothèse que précédemment, suivant laquelle D_β existe aux températures supérieures, et D_α aux températures inférieures, sur l'isotherme cdf (fig. 1), qui coupe la courbe $D_\alpha + D_\beta$ en d . D_α seul en cd , D_α et D_β en d , et D_β seul en df . Comme D_α existe en cd et D_β en df , les parties cd et df se raccorderont entre elles en d , avec un point anguleux.

Si la courbe de transformation avait une position différente, vw par exemple, on n'aurait, en cd , que D_β , et D_α seul en

df. Comme, lorsqu'on ajoute le sel constituant *A* au système, c'est dans le sens *cf* qu'il faut lire, sur l'isotherme, les transformations qui surviennent, D_α devrait, dans le premier cas, par l'addition de *A*, se transformer au point *d* en D_β . Dans le deuxième cas au contraire, l'addition de *A* devrait produire, en *d*, la transformation de D_β en D_α .

La position de la courbe de transformation peut donc être déterminée en résolvant la question suivante:

L'addition de *A* produit-elle au point *d*, où D_α et D_β existent simultanément, la métamorphose de D_α en D_β ou celle de D_β en D_α ?

Cette question se résoudra le plus facilement à l'aide d'une figure.

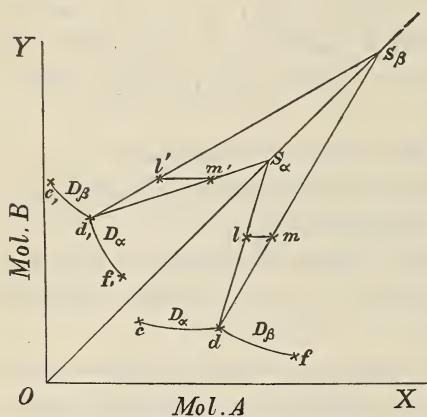


Fig. 3.

J'ai dessiné, fig. 3, l'isotherme *cdf*. Admettons qu'un système formé de la solution *d* et de sel D_α soit représenté par *l*. L'addition de *A* fera naître le système *m* composé de D_β et de solution *d*; elle transforme donc, au point *d*, D_α en D_β . Les états représentés par la branche *cd* ne renferment alors que D_α , ceux

représentés par *df* ne renferment que D_β . La courbe de transformation doit en ce cas avoir la position *pq*.

On peut, d'une manière tout à fait analogue, déterminer la position de la courbe p_1q_1 . On se demandera seulement si sur l'isotherme $c_1d_1f_1$, dans la portion c_1d_1 , D_α existera, ou bien D_β ? Est-ce D_β qui existe, la courbe de transformation aura la position p_1q_1 ; D_α existe-t-il au contraire, la position de la courbe sera différente.

Dans la figure 3, *l'* représente un système formé de sel

D_β et de solution d_1 ; ce système passera, par addition de A , à l'état m' , c'est-à-dire à un système de sel D_α et de solution d_1 . L'addition de A à la solution d_1 change donc D_β en D_α ; dans les états c_1d_1 il n'existe donc que D_β , et la courbe de transformation doit en ce cas avoir la position p_1q_1 .

Nous avons probablement ¹⁾ un exemple de courbe de transformation à position pq dans le sel double $PbI_2, KI, 2H_2O$. La métamorphose en $(PbI_2, KI)^2H_2O$ paraît commencer, sur la courbe AA' fig. 4 (phases solides: sel double et KI) en q , à une température de $\pm 170^\circ$, et s'achever en p sur la courbe BB' (phases solides: sel double et PbI_2) à une température de $\pm 190^\circ$.

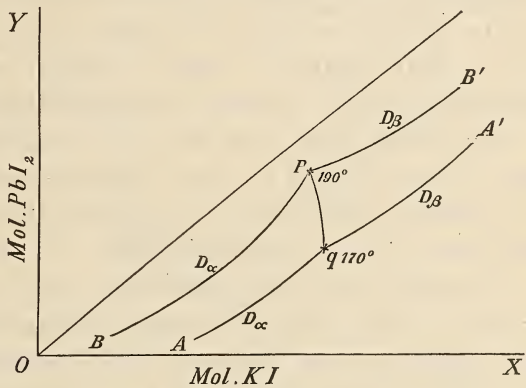


Fig. 4.

Nous avons admis jusqu'à présent que les deux points de la cour-

be AA' et BB' , où la métamorphose s'opère, étaient situés du même côté de la droite OP , ce qui nous a donné les courbes de transformation pq et p_1q_1 .

Je considérerai maintenant le cas où les deux points sont situés de côtés différents de la droite OP . Nous pourrions ici distinguer encore deux cas particuliers (voir fig. 1):

1. les points sont représentés par p_2 et q_2 ;
2. les points sont représentés par p et q_1 .

¹⁾ «Probablement» pour deux raisons. D'abord il n'est pas absolument prouvé que dans D_α et D_β les rapports des iodures soient les mêmes; puis les températures des points terminaux n'ont pas encore été déterminées expérimentalement d'une manière précise.

Soit d'abord le cas où p_2 et q_2 sont les points terminaux de la courbe de transformation. Comme il a été démontré plus haut, il faut alors que, à partir de p_2 et q_2 , la courbe se dirige vers les températures plus élevées. Or, ceci veut simplement dire qu'elle doit s'infléchir vers ces températures plus élevées *au début*, et il est très-bien possible qu'elle change plus tard sa course vers des températures plus basses, ce qui doit nécessairement arriver quand les points p_2 et q_2 n'appartiennent pas à des températures semblables. On obtient en conséquence une courbe de la forme $p_2 g q_2$. Quand on choisit comme points terminaux les points p et q_1 , il faut que, à partir de ces deux points, la courbe se dirige vers les températures plus basses, et elle ne peut donc acquérir que la forme $p d_3 e_3 q_1$.

Nous avons donc, dans les deux cas, des isothermes telles que $c_2 d_2 e_2 f_2$ et $c_3 d_3 e_3 w$, sur lesquelles on trouve deux points de transformation, savoir les points d_2 et e_2 sur la première isotherme, d_3 et e_3 sur la seconde.

Je vais maintenant démontrer que si sur une isotherme existent deux points de transformation, ces points doivent être situés de côtés différents de la droite OP , comme cela est le cas sur l'isotherme $c_2 d_2 e_2 f_2$; et qu'ils ne peuvent jamais se trouver du même côté de cette droite, comme cela serait le cas sur l'isotherme $c_3 d_3 e_3 w$.

Il résulte de la fig. 3 que si en un point situé au-dessous de la droite OP il y a transformation par suite de l'addition de A , D_α se trouvera toujours métamorphosé en D_β . Cette métamorphose est la seule possible en d_3 aussi bien qu'en e_3 . Cependant d'après la position de l'isotherme $c_3 d_3 e_3 w$ il faudrait, fig. 1, que D_α se change au point d_3 en D_β , et inversement, au point e_3 , D_β en D_α , de sorte que cette dernière transformation serait impossible.

Mais si sur une isotherme quelconque les deux points de transformation sont situés de côtés différents de la droite OP , la figure 5 montre que l'addition de A produira en d_2 , au-dessus de OP , la métamorphose de D_β en D_α , et en e_2 , au-dessous

de OP , celle de D_α en D_β . Ce résultat est d'accord avec la position de l'isotherme $c_2 d_2 e_2 f_2$, car si l'on part de c_2 , on a d'abord, en ce point, D_β ; puis on trouve, en d_2 , passage à l'état D_α , lequel persiste jusqu'en e_2 ; ici, il y a de nouveau transformation en D_β . La courbe de transformation ne peut donc avoir que la position $p_2 g q_2$.

Ce fut M. le professeur Lorentz qui me fit remarquer la possibilité de cette forme de la courbe de transformation $p_2 g q_2$, après qu'il l'eût déduite de considérations thermodynamiques. Il démontra à cet effet que la courbe de transformation $p_2 g q_2$ est tangente au point g à l'iso-

therme qui passe par ce point, ce qui fait que g correspond à une température maxima. Je rapporte ici, avec la permission de M. Lorentz, la démonstration donnée par lui du fait en question.

Soient deux sels doubles $A, B, \alpha H_2O$ et $A, B,$

βH_2O ¹⁾). Nous aurons, sur la courbe de transformation, équilibre entre les phases suivantes:

I. un hydrate solide, renfermant pour 1 mol. H_2O , $\frac{1}{\alpha}$ mol.

A et $\frac{1}{\alpha}$ mol. B ;

II. un hydrate solide, renfermant pour 1 mol. H_2O , $\frac{1}{\beta}$ mol.

A et $\frac{1}{\beta}$ mol. B ;

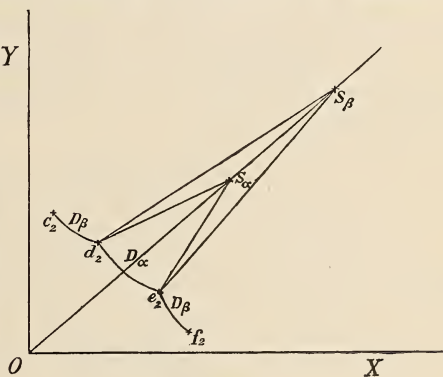


Fig. 5.

¹⁾ J'ai supposé pour plus de simplicité un rapport $A/B = 1$. Ceci n'ôte rien à la généralité de la déduction, car tout autre sel double peut être ramené à cette formule par un choix approprié judicieux des grandeurs moléculaires d'un des constituants.

III. une solution, renfermant pour 1 mol. H_2O , x mol. A et y mol. B .

Si nous égalons à ψ_1 , ψ_2 et φ les potentiels thermodynamiques, sous pression constante et pour des quantités telles des trois phases en présence, qu'elles renferment chacune une molécule d'eau; et si nous admettons ensuite que ces quantités soient représentées respectivement q_1 , q_2 et p fois, le potentiel thermodynamique de la masse totale sera exprimé par

$$q_1 \psi_1 + q_2 \psi_2 + p \varphi \dots \dots \dots (1).$$

Nous avons à présent comme grandeurs variables q_1 , q_2 , p , x et y ; quant à φ , il n'est qu'une fonction de x et y . Les variations des cinq grandeurs sont en effet liées à la condition que les quantités de H_2O , A et B doivent rester constantes. Nous aurons donc:

$$d(q_1 + q_2 + p) = 0; \dots \dots \dots (2)$$

$$d\left(\frac{q_1}{\alpha} + \frac{q_2}{\beta} + px\right) = 0$$

ou $\frac{1}{\alpha} dq_1 + \frac{1}{\beta} dq_2 + x dp + p dx = 0; \dots (3)$

$$d\left(\frac{q_1}{\alpha} + \frac{q_2}{\beta} + py\right) = 0$$

ou $\frac{1}{\alpha} dq_1 + \frac{1}{\beta} dq_2 + y dp + p dy = 0. \dots (4).$

Il faut, pour toute variation infiniment petite compatible avec ces conditions, que la modification de (1) soit nulle, c'est-à-dire que l'on ait:

$$\psi_1 dq_1 + \psi_2 dq_2 + \varphi dp + p\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy\right) = 0.$$

Substituons dans cette équation, à $p dx$ et $p dy$, leurs valeurs tirées de (3) et (4); il vient:

$$\begin{aligned} \left(\psi_1 - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) dq_1 + \left(\psi_2 - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) dq_2 + \\ + \left(\varphi - x \frac{\partial \varphi}{\partial x} - y \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) dp = 0. \end{aligned}$$

Désignons respectivement ces trois coefficients par A , B et C ; l'équation précédente se change en:

$$A dq_1 + B dq_2 + C dp = 0.$$

Si dans cette équation, à son tour, nous remplaçons dp par sa valeur tirée de (2), nous obtiendrons:

$$(A - C) dq_1 + (B - C) dq_2 = 0;$$

et comme cette nouvelle équation est vraie quelles que soient les valeurs de dq_1 et dq_2 , nous aurons les conditions d'équilibre suivantes:

$$A = C \text{ et } B = C;$$

ou bien

$$\varphi - \left(x - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \left(y - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \psi_1, \dots \quad (5)$$

$$\varphi - \left(x - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \left(y - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \psi_2 \dots \dots \quad (6).$$

Si nous connaissons φ en fonction de x , y et de la température T , ψ_1 et ψ_2 en fonction de T , nous pourrions, à l'aide de ces deux équations, déterminer x et y en fonction de T .

Posons qu'il soit satisfait à ces équations par des valeurs déterminées de x , y et T , et aussi par $x + dx$, $y + dy$ et $T + dT$; nous tirerons, en différentiant (5) et (6) par rapport à x , y et T , de (5):

$$\begin{aligned} & - \left\{ \left(x - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \left(y - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \right\} dx, \\ & - \left\{ \left(x - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \left(y - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right\} dy = \\ & = \left[\frac{\partial \psi_1}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \left(x - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial T} + \left(y - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial T} \right] dT; \end{aligned}$$

et de (6):

$$\begin{aligned} & - \left\{ \left(x - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \left(y - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \right\} dx, \\ & - \left\{ \left(x - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \left(y - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right\} dy = \\ & = \left[\frac{\partial \psi_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \left(x - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial T} + \left(y - \frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial T} \right] dT. \end{aligned}$$

Ecrivons pour abrégér ces équations comme suit:

$$P_1 dx + Q_1 dy = R_1 dT.$$

$$P_2 dx + Q_2 dy = R_2 dT;$$

il viendra, par élimination de dT :

$$(P_1 R_2 - P_2 R_1) dx + (Q_1 R_2 - Q_2 R_1) dy = 0, \dots (7),$$

une équation qui donne les valeurs de $\frac{dy}{dx}$ ou la direction de

la courbe. De même nous aurons l'équation

$$dT = \frac{P_1 Q_2 - P_2 Q_1}{R_1 Q_2 - R_2 Q_1} dx, \dots \dots \dots (8)$$

qui donne la grandeur de la variation de température observée quand on parcourt les éléments d'une courbe de transformation.

On trouve pour le numérateur de (8):

$$P_1 Q_2 - P_2 Q_1 = (x - y) \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha} \right) \left\{ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right\}$$

On a, pour le point g , où la courbe de transformation coupe la droite OP :

$$x = y, P_1 Q_2 - P_2 Q_1 = 0; \text{ et d'après (8): } dT = 0^1).$$

Nous voyons donc en résumé qu'au point de la courbe de transformation où $x = y$ la température ne change pas. Il suit de là que ce point appartient à une isotherme et que la courbe de transformation est tangente en g à l'isotherme. Il se pourrait maintenant que le point g représente un maximum ou un minimum de température; il ressort de la déduction précédente que le premier cas se trouve réalisé ici.

Nous sommes donc arrivés au résultat général suivant, au point de vue de la position de la courbe de transformation:

1. Si elle se trouve tout-entière au-dessous de OP , elle a la position pq ;

¹⁾ Il suit des valeurs de R_1 et R_2 qu'en général le dénominateur n'est pas égal à zero.

2. Si elle est située tout-entière au-dessus de OP , elle a la position $p_1 q_1$;

3. Si elle coupe la droite OP , elle a la position $p_2 q_2$.

Remarquons à ce propos que les courbes $p q$ et $p_1 q_1$ peuvent être convexes aussi du côté opposé.

Au fond, les cas 1 et 2 sont les mêmes. On peut en effet à volonté porter l'un ou l'autre des sels constituants sur l'axe des X ou l'axe des Y . Si toutefois on permute cet ordre, la position de la courbe de transformation au-dessus et au-dessous de la droite OP varie elle aussi. En même temps le signification des courbes A et B se renverse. La courbe Aa en effet représente les solutions en équilibre avec du sel double et celui des constituants *qui ne se dépose pas* lors de la dissolution du sel double. Au dessus de OP , la courbe analogue est non pas $A'a$, mais $B'b$, car B est en ce moment le sel constituant qui ne se sépare pas. p_1 et q_1 , qui représentent les températures les plus basses des courbes de transformation, appartiennent donc dans les deux cas à des solutions en équilibre avec les deux sels doubles et le sel constituant, qui ne se sépare pas lors de la dissolution dans l'eau pure.

Le renversement de l'ordre des constituants donne donc une signification identique aux courbes $p_1 q_1$ et $p q$.

On pourrait donc définir comme suit les cas 1 et 2:

I. Quand la courbe de transformation de deux sels doubles ne coupe pas la droite qui réunit les points exprimant leur composition respective, la température la plus basse de la courbe est celle à laquelle les deux sels doubles coexistent avec la solution et celui des constituants qui ne se sépare pas lors de la dissolution dans l'eau des deux sels doubles.

Le cas 3 pourrait être formulé de la manière suivante:

II. Quand la courbe de transformation de

deux sels doubles coupe la droite qui réunit les points exprimant leur composition respective, les températures auxquelles les sels doubles coexistent avec la solution et l'un ou l'autre des constituants sont toutes deux inférieures à la température à laquelle les deux sels doubles existent à côté de leur solution pure.

Le choix des axes a-t-il été une fois déterminé, on peut encore, chez les systèmes qui présentent plus de deux sels doubles, se représenter le cas qu'il apparaisse également plus d'une courbe de transformation. Il peut donc se faire qu'une des courbes soit située au-dessus, et l'autre au-dessous de la droite correspondante OP . Il subsiste naturellement, dans des cas de cette nature, une différence entre $p q$ et $p_1 q_1$.

Si l'on parcourt en effet une isotherme, qui coupe la courbe $p q$, on trouvera d'abord réalisé, partant d'un point de la courbe BB_1 , l'état D_α , et l'on aura, au point d'intersection, transformation de D_α en D_β .

Si l'on parcourt une isotherme qui coupe la courbe $p_1 q_1$, et que l'on parte de nouveau d'un point de la ligne BB_1 , on trouvera d'abord réalisé D_β et ultérieurement, au point d'intersection, il y aura transformation en D_α .

Si $p_2 q q_2$ représente la courbe de transformation, il peut exister des isothermes qui coupent deux fois cette courbe. On trouve dans ce cas, parcourant de nouveau l'isotherme à partir de BB_1 , en premier lieu l'état D_β ; au premier point d'intersection il y a métamorphose en D_α et au second retransformation de D_α en D_β .

Si par hasard les points p_2 et q_2 étaient situés sur la même isotherme, la courbe de transformation serait, à chacune de ses températures, coupée deux fois par l'isotherme, et les deux sels doubles pourraient donc, à chaque température, être en équilibre avec deux espèces de solutions.

Si $p_2 q q_2$ représente la courbe de transformation, les deux

sels doubles peuvent coexister avec la solution pure; D_α avec les solutions comprises entre b et g ; D_β avec celles comprises entre g et a . Si $p q$ ou $p_1 q_1$ représentent la courbe de transformation, un des sels n'est jamais soluble sans décomposition; D_α par exemple pour le premier cas, et D_β pour le second. Il dépendra de la direction ultérieure des courbes B et A si le deuxième sel double peut se dissoudre sans se décomposer, comme dans la fig. 1. Les courbes, dans la fig. 1, étaient dirigées de telle manière que leurs prolongements allaient couper OP ; mais il ne doit pas toujours en être ainsi.

II. Considérons maintenant la transformation d'un sel double tel que $A, n B, \alpha H_2O$ en $A, m B, \beta H_2O$, accompagnée non seulement d'une modification du degré d'hydratation, mais de plus d'un changement des proportions des deux sels.

Soient S_α et S_β (fig. 6) la composition des deux sels doubles; la droite $S_\beta S_\alpha$ ne passera plus par O , mais il y aura deux droites différentes OP et OQ pour les solutions pures que l'on peut former d'eau et d'un sel double quelconque (à condition que ces solutions soient possibles).

La droite analogue à OP (fig. 1) ne doit plus à présent être cherchée dans OP ou OQ , mais dans $S_\alpha S_\beta$. On peut en

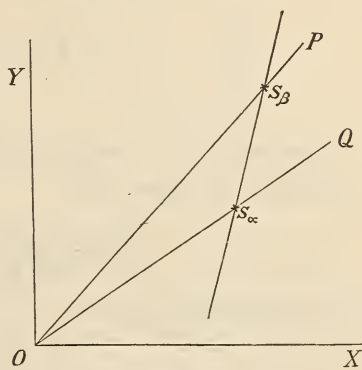


Fig. 6.

effet considérer les solutions, exprimées par des points de OP (fig. 1), comme résultant aussi bien des deux sels doubles seuls que des deux sels doubles et d'eau, pourvu qu'on prenne aussi bien positivement que négativement les quantités intéressées. D'après cette considération, la droite $S_\alpha S_\beta$ fig. 6 est absolument analogue à OP fig. 1. Toutes les solutions, représentées par des points compris entre S_α et S_β , peuvent être obtenues en faisant fondre ensemble les deux sels doubles.

Toutes les solutions, représentées par des points situés plus bas que S' , ou plus haut que S_β , s'obtiendront en faisant fondre l'un des sels doubles et en laissant se déposer l'autre de la solution ainsi obtenue.

La droite $S_\alpha S_\beta$ joue encore le rôle de la droite OP du premier cas au point de vue de la position de la courbe de transformation. Si cette courbe coupe la droite $S_\alpha S_\beta$, elle sera de nouveau tangente en ce point à l'isotherme, et correspondra en conséquence à un maximum ou un minimum de température.

La preuve de ce fait, qui peut être donnée d'une manière analogue à celle dont M. Lorentz l'a donnée dans le cas précédent, je ne la rapporterai que brièvement. La composition respective des sels doubles et de la solution est à présent exprimée par

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{\alpha} \text{ Mol. A et } \frac{n}{\alpha} \text{ Mol. B} \\ \frac{1}{\beta} \text{ " " " } \frac{m}{\beta} \text{ " " } \\ x \text{ " " " } y \text{ " " } \end{array} \right\} \text{ sur 1 Mol. } H_2O.$$

Conservant le reste de la notation, nous aurons dans l'équation (8) page 40 :

$$dT = \frac{P_1 Q_2 - P_2 Q_1}{R_1 Q_2 - R_2 Q_1} dx;$$

et le numérateur sera

$$P_1 Q_2 - P_2 Q_1 \\ = \left\{ x \left(\frac{m}{\beta} - \frac{n}{\alpha} \right) + y \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \right) + \frac{n-m}{\alpha\beta} \right\} \left[\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right].$$

$$\text{Or, si l'on réfléchit que } x \left(\frac{m}{\beta} - \frac{n}{\alpha} \right) + y \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \right) + \frac{n-m}{\alpha\beta} = 0$$

est l'équation de la droite $S_\alpha S_\beta$, qui s'applique donc aussi à un point où la courbe de transformation coupe la ligne $S_\alpha S_\beta$, il suit de ce qui précède qu'en ce point

$$dT = 0;$$

de sorte que la courbe de transformation est

tangente, en son point d'intersection avec la droite $S_\alpha S_\beta$, à l'isotherme passant par ce point.

La métamorphose de $Cu Cl_2, 2 K Cl, 2 H_2 O = D$ en $Cu Cl_2, K Cl = D'$, telle que M. Meyerhoffer l'a déterminée, va nous permettre maintenant de montrer comment on peut représenter la position de la courbe de transformation quand elle ne coupe pas la droite $S_\alpha S_\beta$.

Le phénomène a été graphiquement représenté fig. 7. La courbe $A A'$ donne la composition des solutions en équilibre avec le sel double et $K Cl$. Au point q (température de 90°) il y a métamorphose de D en D' , de sorte que

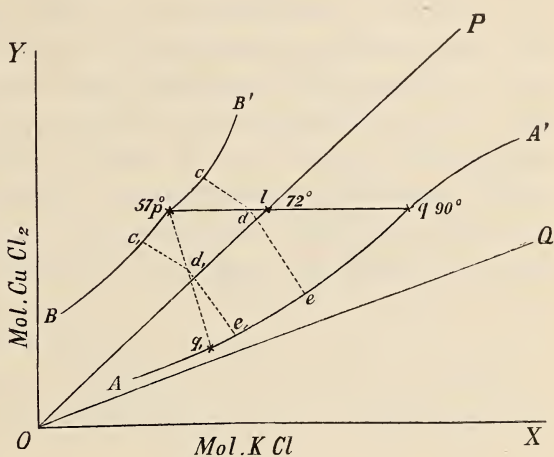


Fig. 7.

dans tous les états compris sur la partie Aq , nous avons comme phases solides D et $K Cl$, tandis que celles-ci seront représentées, dans les états donnés par qA' , par D' et $K Cl$. De même, sur la partie Bp , les phases solides sont D et $Cu Cl_2, 2 H_2 O$; sur pB' ce sont D' et $Cu Cl_2, 2 H_2 O$. Parmi les états donnés par la courbe BB' , il y en a un, en p (température de 57°) auquel D se transforme en D' ; de sorte que la courbe $D + D'$ se dirige de p (température de 57°) vers q (température de 90°).

Le point qui exprime la composition de $D = Cu Cl_2, 2 K Cl, 2 H_2 O$ se trouve sur la droite $O Q$. $x = 100$ et $y = 50$ sont les coordonnées de ce point. Il n'a pas été représenté sur la figure, parce que celle-ci serait devenue trop grande; les coordonnées du point q ne sont en effet que $x = 24$ et $y = 15$. $Cu Cl_2, K Cl$

est anhydre, et le point qui donne la composition de ce sel double est situé à l'infini sur la droite OP . La courbe $p q$ coupe OP en l , à 72° .

Il résulte immédiatement de cette représentation graphique que D , mis en contact avec de l'eau, se décompose avec élimination de KCl . D' au contraire peut donner une solution pure au-dessus de 72° .

La courbe de transformation se dirige à 57° de BB' vers AA' , et se termine sur cette courbe au point correspondant à 90° . Je démontrerai maintenant que le point q doit appartenir à une température plus élevée que le point p ; qu'en conséquence, à partir de p , la courbe de transformation doit marcher vers des températures plus élevées, et qu'il ne peut pas exister de courbe de transformation de la forme $p q_1$, dans laquelle q_1 aurait une température inférieure à celle de p .

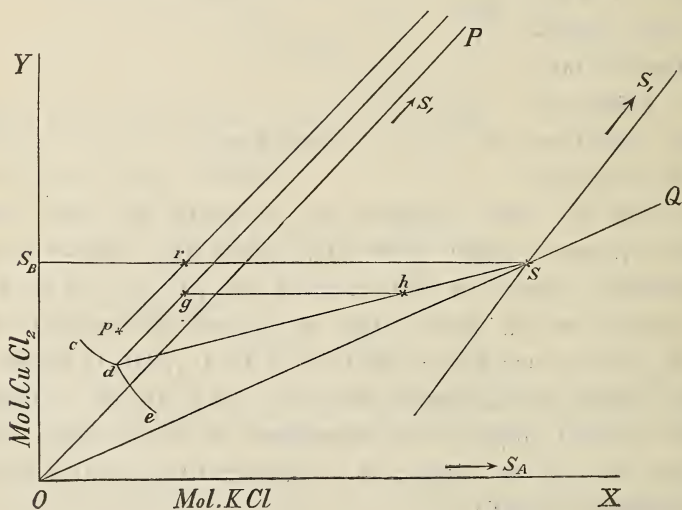


Fig. 8.

La démonstration de ce fait peut de nouveau être donnée de deux manières différentes:

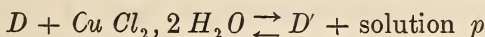
1. par la métamorphose de D en D' , à déterminer sur les courbes AA' et BB' ;

2. par l'étude d'une isotherme.

S et S_B , dans la fig. 8. représentent les points qui donnent la composition de D et de $CuCl_2, 2H_2O$. Les points S_1 et S_A , qui expriment celle de D' et KCl , sont situés à l'infini sur les droites OP et OX .

Les parties connues des courbes AA' et BB' tombent à présent toutes du côté gauche de la droite SS_1 .

Admettons que, sur la courbe BB' , au point p , il y ait métamorphose de D en D' . Nous aurons alors en ce point les phases: $D, D', CuCl, 2H_2O$ et la solution. Pour déterminer si, à partir de p , la courbe de transformation marchera vers les températures plus élevées ou vers les températures plus basses, il faut connaître l'équation de transformation. Déterminons graphiquement cette équation d'après la fig. 8. A cet effet, joignons S_B à S et p à S_1 (situé à l'infini sur la droite OP). On voit alors que D et $CuCl_2, 2H_2O$ peuvent donner naissance au système r , et qu'il en est de même de D' et de la solution p . Si nous admettons de nouveau qu'en général D_1 apparaît à des températures plus élevées, la transformation suivante:



doit avoir lieu quand il y a apport de chaleur; et il reste donc, après que $CuCl_2, 2H_2O$ a disparu, les phases D, D' et la solution. La température est donc alors aussi plus élevée. Il faut dès lors que, partant de p , la courbe de transformation marche vers les températures supérieures.

On peut démontrer de même qu'à partir d'un point de la courbe AA' , la courbe de transformation ira vers les températures inférieures. La seule condition est que ce point, aussi bien que le point p , soit situé à gauche de la droite SS' .

On voit que la position de la courbe de transformation déterminée par M. Meyerhoffer se trouve d'accord avec les considérations précédentes, et que l'on pourrait prédire d'avance, le point de transformation p ayant été reconnu correspondre, sur BB' , à 57° , que la métamorphose de D et

D' aura lieu en un point situé sur AA' , à une température supérieure.

Poursuivons encore à présent une isotherme, afin de déterminer la position de la courbe de transformation. Soit pq (fig. 7) cette courbe. Suivons la course de l'isotherme cde ; l'addition de KCl fait, en d , se changer D' en D . Mais si pq_1 représentait la courbe de transformation et si c'était l'isotherme $c_1d_1e_1$ dont nous suivions le trajet, nous aurions, au point d_1 , métamorphose de D en D' . On se demandera donc si c'est D qui se change en D' , au bien D' en D , quand à une solution on ajoute KCl . Soit cde (fig. 8) une isotherme; menons la droite $dg \parallel OP$, et joignons d à S . Le point g représentera donc un système de D' et de solution d . L'addition de KCl fera que ce système pourra passer à l'état h , c'est-à-dire un système formé de D et de solution d . Il y a dès lors en d , par l'addition de KCl , transformation de D' en D ; en cd il n'existe que D' , et la courbe de transformation (fig. 7) doit donc être pq , et non pas pq_1 .

Les deux méthodes nous ont donc conduits à ce résultat identique, que p représente la température la plus basse, q la température la plus élevée de la courbe de transformation. Or p exprime la solution qui coexiste avec les deux sels doubles et avec le sel constituant B ; tandis que p et toutes les solutions représentées par des points compris entre p et q , à cause de leur position par rapport à la droite SS' , ne peuvent être constituées par les deux sels doubles, sans que le constituant A ne se dépose.

Le résultat obtenu se trouve donc être parfaitement conforme au cas étudié en premier lieu, sauf que celui-ci était moins général. Les lois I et II relatives à ce premier cas peuvent à présent être modifiées de manière à donner les deux propositions plus générales qui suivent, et embrassent dans son ensemble le résultat des présentes recherches.

1^{RE} LOI. Quand la courbe de transformation de deux sels doubles ne coupe pas la droite

qui joint les points exprimant leur composition respective, la température la plus basse de la courbe est celle à laquelle les deux sels doubles coexistent avec la solution et celui des constituants qui ne se sépare pas quand on veut former cette solution des deux sels doubles.

2^E Loi. Quand la courbe de transformation de deux sels doubles coupe la droite qui joint les points exprimant leur composition respective, les températures auxquelles les sels doubles et l'un ou l'autre des constituants coexistent, sont toutes deux des températures minima; et la température correspondant au point d'intersection est une température maxima, à laquelle les sels doubles existent à côté d'une solution qui peut se former de ces deux sels.

LEIDE, Novembre 1892.

ETUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES
TEMPÉRATURES CRYOHYDRATIQUES DE SYSTÈMES DE
DEUX SELS, AVEC OU
SANS FORMATION DE SEL DOUBLE.

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Introduction.

Quand on refroidit suffisamment une solution d'un corps solide dans l'eau, on arrive enfin à sa température cryohydratique, la température la plus basse à laquelle une solution quelconque soit possible. Elle se prend en effet en un mélange solide de glace et du corps en expérience, ou d'un hydrate de celui-ci.

La découverte de cette température est due à M. Guthrie; sa signification exacte a été mise en évidence par M. Pfaundler ¹⁾.

M. Guthrie ²⁾, dans ses recherches étendues sur cette matière, a fait aussi des déterminations spéciales des températures de congélation de systèmes de deux sels. Il lui fut impossible de donner leur signification réelle aux phénomènes qu'il put observer à cette occasion; et on ne peut s'en étonner, quand on songe qu'ils se rangent tous dans la catégorie des phénomènes d'équilibre dans un système de trois corps;

¹⁾ *Berl. Ber.* Bd. 77, p. 2223.

²⁾ *Phil. Mag.* Ser. 5; vol. 4, 1, p. 49. 1876.

savoir deux sels et de l'eau. Les circonstances qui déterminent ces équilibres étaient, à cette époque, absolument inconnues.

Je me propose de déduire de considérations théoriques et d'étayer par des preuves expérimentales quelques règles générales relatives aux températures cryohydratiques de deux corps solides. Ces corps pourront ou non former un sel double 1).

I. Cas de deux sels, qui ne forment pas de sel double.

J'ai donné, dans mes notes précédentes, une nouvelle méthode graphique propre à représenter les systèmes de trois corps. J'appliquerai encore ici la même méthode. Je représenterai donc, comme auparavant, par X et Y , sur les axes d'un système de coordonnées rectangulaires, le nombre des molécules des deux sels, dissoutes dans 100 molécules H_2O . Soient encore A et B les deux sels, ou $A, \alpha H_2O$ et $B, \beta H_2O$, au cas où ce sont des hydrates. Examinons d'abord une solution du sel $A, \alpha H_2O$ seul; une solution de cette nature se représentera donc par un point porté sur l'axe OX (fig. 1).

Supposons cette solution en équilibre avec de la vapeur et de l'hydrate solide. Le refroidissement fera à la fin apparaître une phase de plus dans le système, à savoir de la glace. Nous sommes ainsi arrivés à la température cryohydratique. Le refroidissement ultérieur ne fera pas baisser la

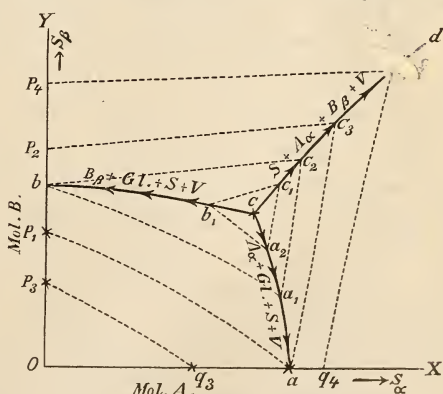
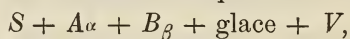


Fig. 1.

1) Un résumé succinct des résultats a été communiqué à l'Acad. des Sciences d'Amsterdam, dans sa séance du 25 mars 1893.

température davantage, du moins aussi longtemps que la solution ne disparaît pas. Celle-ci conserve, pendant que la congélation se produit, une composition constante. Je pourrai représenter par le point a le cryohydrate et appeler T_a la température cryohydratique. De même, je représenterai par le point b sur l'axe OY la solution cryohydratique de l'hydrate B_β , et je désignerai par T_b la température cryohydratique de ce sel. Considérons maintenant une solution des sels A et B , en équilibre avec les hydrates solides A_α et B_β . Cette solution aura, à une température déterminée, une composition déterminée, qui toutefois change avec la température.

Ces diverses solutions s'expriment par exemple par les points de la courbe cd . Si le système des sels solides $A_\alpha B_\beta$, de solution et de vapeur est refroidi suffisamment, il cristallisera enfin de la glace et nous aurons en conséquence les phases :



S représentant la solution et V la vapeur. Nous obtenons donc un nouveau point cryohydratique, celui des deux sels A_α et B_β . La solution, dont la composition est déterminée, se représentera par exemple par le point c ; je désignerai par T_c la température de congélation correspondante.

Nous avons déjà à présent trois points cryohydratiques, savoir a , exprimant le cas où A_α apparaît accompagné de glace; b , où la même chose a lieu pour B_β ; et c , le cas où l'on trouve, à côté de glace, ensemble A_α et B_β . Mais il y a encore bien des solutions qui à la congélation s'accompagnent de cristaux de glace. Si l'on considère en effet le point cryohydratique de A_α , on se trouve en présence de la solution a , en équilibre avec les phases solides A_α et glace. Si à présent nous introduisons dans la solution un peu de sel B et si nous prenons soin, à l'aide d'un changement de température, que la glace ne disparaisse point, la solution changera de composition et pourra être représentée par un point tel que a_1 . Les phases réalisées en ce moment sont donc: du sel A_α solide, de la glace, de la solution et de la vapeur. L'addition ultérieure de

B modifiera continuellement la solution, de telle sorte que les points exprimant cette solution se déplacent le long de la courbe ac . Quand B_β aura été ajouté en excès, la solution aura atteint l'état c .

D'après ce qui précède il existe, le long de la courbe ac , les phases: $A_\alpha + \text{glace} + S + V$. Cette courbe sera nommée courbe cryohydratique. Nous avons encore de même la courbe cryohydratique bc avec les phases: $B_\beta + \text{glace} + S + V$.

De sorte que nous trouvons:

1. Un point cryohydratique a avec les phases:
 $A_\alpha + S + V + \text{glace};$
2. " " " b avec les phases:
 $B_\beta + S + V + \text{glace};$
3. " " " c avec les phases:
 $A_\alpha + B_\beta + S + V + \text{glace};$
4. Une courbe cryohydratique ac avec les phases:
 $A_\alpha + S + V + \text{glace};$
5. " " " bc avec les phases:
 $B_\beta + S + V + \text{glace}.$

Je ferai encore remarquer que les solutions 1, 2 et 3 possèdent une composition constante, tandis que les solutions 4 et 5 peuvent changer de composition, de telle manière que les points qui les représentent se déplacent le long des courbes ac et bc .

Il s'agit maintenant de savoir laquelle des températures T_a , T_b et T_c est la plus basse. Je vais démontrer que T_c est régulièrement inférieure à T_a et T_b .

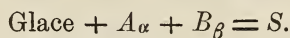
Nous aurons en c , à la température T_c , les phases:

$$S + A_\alpha + B_\beta + \text{glace} + V.$$

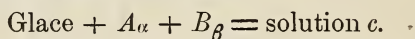
L'apport ou l'enlèvement de chaleur, en vertu de la règle des phases de Gibbs, ne modifiera pas encore la température T_c , aussi longtemps que les cinq phases énumérées sont en présence (nous avons en effet trois constituants et cinq phases); il y aura tout simplement transformation des phases les unes dans les autres. Proposons-nous de déterminer cette transformation. Afin de ne pas entrer dans de trop longs

détails, je ne tiendrai pas compte de la vapeur d'eau, et je supposerai que la quantité de cette vapeur reste constante.

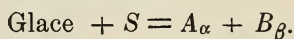
Admettons qu'un peu de glace entre en fusion. Il faut que l'eau qui en résulte donne de nouveau une certaine quantité de solution, de la composition représentée par c . A_α et B_β doivent donc se dissoudre en partie, et l'équation de transformation sera :



Ces phénomènes peuvent être déterminés aussi par voie graphique. (Voir le travail précédent p. 29.) Soient en effet S_α et S_β les points qui donnent la composition des sels A_α et B_β ; O représente naturellement la composition de la glace. Lorsque le point qui exprime la solution c est situé dans le triangle $OS_\alpha S_\beta$, la transformation suivante a lieu :

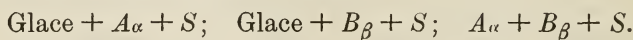


C'est le cas ordinaire. Mais on peut aussi se représenter que le point c soit situé en dehors de $OS_\alpha S_\beta$, et alors nous aurions la transformation suivante :



La solution aurait, dans ce cas, une concentration encore plus forte que celle qui résulterait du mélange des deux sels en fusion. Comme on ne connaît pas d'exemple jusqu'ici que de la glace cristallise dans une solution de cette nature, je ne m'occuperai pas davantage de ce cas particulier.

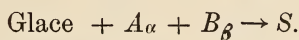
Il ne nous reste donc à considérer que les cas où la transformation s'accomplit suivant le mode I. L'équation de transformation montre que, d'un côté de la température T_c , nous pourrions rencontrer le système $\text{Glace} + A_\alpha + B_\beta$. De l'autre côté de cette température nous pourrions trouver réalisé chacun des trois systèmes suivants :



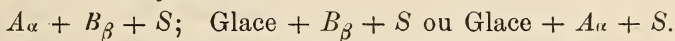
Afin de décider si c'est au-dessus ou au-dessous de T_c que ces divers systèmes existent, nous aurons recours à la règle suivante : „Quand une transformation a lieu avec absorption

de chaleur, le système nouveau réclame pour son existence des températures supérieures à la température de transformation; et l'inverse est également vrai." La signification de cette règle sera élucidée par quelques observations à la fin de ce travail.

C'est un fait expérimental que, dans le système $A_\alpha + B_\beta + S$, la production de glace commence quand la température s'abaisse jusque T_c . Il faut dès lors que la transformation de S en $A_\alpha + B_\beta +$ glace ait lieu avec dégagement de chaleur, et qu'inversement l'équation de transformation I marche dans le sens



Il s'accomplit donc, sous l'influence d'un apport de chaleur, une réaction qui, suivant les proportions des phases solides en présence, conduira, par la disparition de glace, de A_α ou de B_β , à l'un des systèmes



Ces systèmes existeront donc tous les trois à des températures supérieures à T_c . Partant de c (fig. 1), les courbes cd , ca et cb marcheront donc vers les températures plus élevées, ce qui est indiqué dans la figure par des flèches dirigées dans ce sens. Comme au point c correspond une température T_c , et aux points a et b des températures T_a et T_b , T_c est aussi inférieure à T_a et T_b .

Nous poserons donc ce qui suit:

I. La température cryohydratique d'une solution en équilibre avec un mélange de deux sels qui ne forment pas de sel double, est inférieure aux températures cryohydratiques d'une solution en équilibre avec un seul de ces sels.

Observations de M. Guthrie et observations personnelles.

M. Guthrie ¹⁾ a déterminé les températures cryohydratiques de nombreux mélanges de deux sels. Ainsi il trouve

Temp. cryohydr. KNO_3 : — $2,7^\circ$

” ” $NaNO_3$: — $17,5^\circ$

Temp. cryohydr. du mélange : — 7° à — 17° .

Afin que l'on puisse juger de la valeur de ses déterminations, je rapporterai d'abord sa manière de procéder. Il prend p. ex. des quantités équivalentes de KNO_3 et $NaNO_3$ qu'il dissout complètement dans l'eau. Puis il fait évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser, et la refroidit de manière que, à ce qu'il rapporte, KNO_3 cristallise. Imaginons à présent que sur l'axe des X de la fig. 1 nous ayons porté les molécules $NaNO_3$, et sur l'axe des Y les molécules KNO_3 . Il y a eu, d'après le procédé de M. Guthrie, dissolution d'autant de molécules d'un des sels que de l'autre. Mais il se dépose du nitrate de potassium, de sorte que la solution contient plus de molécules de $NaNO_3$ que de KNO_3 . Le refroidissement à — 7° fait cristalliser de la glace. Quelles sont en ce moment les phases en présence? Sans aucun doute, M. Guthrie a dû obtenir les deux phases solides solides KNO_3 et glace, mais $NaNO_3$ a dû encore faire défaut. Le point exprimant la solution était arrivé sur la courbe cryohydratique bc , où apparaissent les phases solides glace et KNO_3 . L'enlèvement continu de chaleur fait cristalliser une plus grande quantité de glace; la solution s'enrichit donc sans cesse en $NaNO_3$ et se rapproche du point c , tandis que la température doit s'abaisser graduellement. C'est en effet ce que M. Guthrie observe; il voit la température s'abaisser de — 7° à — 17° . Mais on se demande s'il a poursuivi l'expérience assez loin, jusqu'à ce qu'il fût arrivé au point c ; de manière qu'il ait obtenu, à côté du nitrate de potassium solide, du nitrate de sodium dans le même état.

¹⁾ *Philos. Mag.* ser. 5, vol. 1, p. 49.

D'après tout ceci, la possibilité n'est pas écartée que M. Guthrie ait déterminé, non pas toujours la température cryohydratique d'un mélange de deux sels, mais simplement un point des courbes cryohydratiques. Ceci expliquerait pourquoi, en beaucoup de cas, il obtient des résultats différents pour le même sel. Il trouve par exemple

$$\begin{aligned} &\text{pour } Ba(NO_3)_2 : -0,8^\circ, \\ &\quad \text{„ } Sr(NO_3)_2 : -6^\circ, \\ &\text{pour le mélange des deux} : -4,3^\circ \text{ et } -5,8^\circ. \end{aligned}$$

M. Guthrie donne, comme on voit, deux températures cryohydratiques différentes pour le mélange des deux sels. La méthode précédente lui a donné $-4,3^\circ$; c'est-à-dire qu'il n'a déterminé qu'un point de la courbe cryohydratique. Quant au nombre $-5,8^\circ$, il l'obtient de la manière suivante. Il prend de la glace et un mélange, à nombre égal de molécules, de $Ba(NO_3)_2$ et $Sr(NO_3)_2$; ce qui fait descendre la température à $-5,8^\circ$. Le résultat du mélange est une solution, et il s'agit simplement de connaître la solution et les phases qui sont en présence. Si les deux sels existaient encore comme phases solides, c'est réellement la température cryohydratique du mélange qu'il a déterminée. Si au contraire un des sels avait disparu, la composition de la solution était donnée par un point situé sur la courbe cryohydratique. On voit donc que l'on ne peut considérer sans discussion comme températures cryohydratiques d'un mélange de deux sels les valeurs déterminées par M. Guthrie.

J'ai repris quelques-unes de ces déterminations et je les donne ci-dessous, en même temps que les autres observations de M. Guthrie.

Sels constituants

N ^o .	A.	B.	T _a	T _b	T _c
1.	<i>KNO</i> ₃	<i>NaNO</i> ₃	— 2,6°	— 17,5°	— 17 ° et — 16,8° <i>G.</i>
2.	<i>KCl</i>	<i>NaCl</i>	— 11,4°	— 22°	— 21 ° et — 21,8° <i>G.</i>
3.	<i>KCl</i>	<i>NH</i> ₄ <i>Cl</i>	— 11,4°	— 15°	— 17 ° et — 18° <i>G.</i>
4.	<i>KCl</i>	<i>NH</i> ₄ <i>Cl</i>	— 10,7°	— 15,3°	— 17,7° <i>Schr.</i>
5.	<i>KCl</i>	<i>KNO</i> ₃	— 10,7°	— 2,6°	— 11,4° <i>Schr.</i>
6.	<i>BaCl</i> ₂	<i>SrCl</i> ₂	— 8°	— 17°	— 18 ° et — 16,7° <i>G.</i>
7.	<i>Ba(NO</i> ₃) ₂	<i>Sr(NO</i> ₃) ₂	— 0,8°	— 6°	— 4,3° et — 5,8° <i>G.</i>
8.	<i>Ba(NO</i> ₃) ₂	<i>Sr(NO</i> ₃) ₂	— 0,8°	— 5,6°	— 5,6° <i>Schr.</i>

Les déterminations 1, 2 et 7 de M. Guthrie ne sont pas d'accord avec la théorie; mais les écarts sont peu sensibles, et peuvent s'expliquer de la manière indiquée plus haut. On trouvera au N^o. 8, répétée par moi-même, l'expérience de M. Guthrie rapportée au N^o. 7. Je n'ai pu découvrir d'abaissement de température sensible même pour un thermomètre donnant le dixième de degré. On doit cependant réfléchir que *Ba(NO*₃)₂ est très-peu soluble, et ne peut donc influencer que faiblement la solubilité de *Sr(NO*₃)₂. Les déterminations 3, 4, 5 et 6 sont en harmonie parfaite avec la théorie. Tous les exemples bien étudiés obéissent donc à la loi théorique.

M. Guthrie a déterminé encore les températures cryohydratiques de mélanges de deux sels, qui peuvent donner naissance à un sel double.

Il trouve ainsi pour *Na*₂*SO*₄ : — 0,7°,
 „ *(NH*₄)₂*SO*₄ : — 17°,
 „ les deux : — 7° et — 16°.

On voit qu'il indique deux températures différentes pour le mélange des deux sels, ce qui démontre encore une fois à toute évidence que ses déterminations dépendent entièrement du procédé mis en œuvre, et qu'il a donc déterminé souvent la température d'un point de la courbe cryohydratique. On ne voit d'ailleurs pas très bien ce que M. Guthrie entend par un mélange des deux sels puisque, à ce qu'il rapporte lui-

même, ils peuvent produire ensemble un sel double. Peut-être le sel double seul se trouve-t-il en présence comme phase solide; et nous verrons que dans ce cas les phénomènes sont tout différents.

Le même auteur a enfin examiné des mélanges de deux sels qui peuvent présenter la double décomposition. Je ne m'occuperai pas de ce cas, qui ne rentre plus dans la catégorie des systèmes à trois constituants; ici il y en a en réalité quatre.

Accord entre la loi énoncée et la théorie des ions.

Je me propose de montrer que, aussi longtemps que l'on considère des solutions étendues, la loi établie ci-dessus est aussi en harmonie avec la théorie de la dissociation électrolytique. Il suffira à cet effet de démontrer que dans une solution saturée de deux sels la somme des ions et des molécules non-dissociées est plus grande que cette même somme, quand la solution ne renferme à saturation que l'un des deux sels.

Supposons des électrolytes binaires avec un ion commun. Soit m_0 la solubilité d'un des sels et a_0 le degré de dissociation de la solution saturée; soit encore m_0' la solubilité et a_0' le degré de dissociation de l'autre sel. Représentons ensuite par m et m' les solubilités des deux sels en solution commune et saturée, et supposons qu'à concentration égale les deux solutions soient ionisées au même degré. Le degré de dissociation a des deux sels de la solution complexe correspondra à la concentration $m + m_1$. M. NERNST donne, pour le cas présent, et quand les deux sels sont peu solubles, les formules suivantes :

$$m a (m + m') a = (m_0 a_0)^2 \dots \dots \dots (I).$$

$$\text{et } m' a (m + m') a = (m_0' a_0')^2 \dots \dots \dots (II).$$

Si l'on divise la première équation par la seconde, on obtient

$$\frac{m}{m'} = \frac{(m_0 a_0)^2}{(m_0' a_0')^2}.$$

Tirons m de cette équation, et substituons la valeur ainsi obtenue dans l'équation II, nous aurons :

$$m'a \left[m' \frac{(m_0 a_0)^2}{(m_0' a_0')^2} + m' \right] a = (m_0' a_0')^2,$$

ou bien

$$(a m')^2 [(m_0 a_0)^2 + (m_0' a_0')^2] = (m_0' a_0')^4,$$

$$a m' = \frac{(m_0' a_0')^2}{\sqrt{(m_0 a_0)^2 + (m_0' a_0')^2}}.$$

De même, on trouvera :

$$a m = \frac{(m_0 a_0)^2}{\sqrt{(m_0 a_0)^2 + (m_0' a_0')^2}}.$$

L'addition des deux dernières équations donne

$$a(m + m') = \sqrt{(m_0 a_0)^2 + (m_0' a_0')^2};$$

d'où résulte que

$$a(m + m') > m_0 a_0 \text{ et } > m_0' a_0' \dots \dots \dots \text{(III)}$$

La somme totale des ions dans une solution saturée de deux sels est donc plus grande que le nombre d'ions dans une solution saturée d'un seul de ces sels. Comme on admet toutefois que dans une solution saturée d'un corps partiellement dissocié la portion non-dissociée demeure inaltérée, même lorsqu'on y ajoute un autre corps à l'état de dissociation, nous aurons :

$$(1 - a)(m + m') = (1 - a_0)m_0 + (1 - a_0')m_0';$$

et encore :

$$(1 - a)(m + m') > (1 - a_0)m_0 \text{ et } > (1 - a_0')m_0' \dots \text{(IV)}$$

On voit donc qu'en vertu de III le nombre des ions, en vertu de IV le nombre des molécules non-dissociées sont plus grands dans la solution complexe que dans chacune des solutions simples. On aura donc aussi dans une solution saturée de deux sels (électrolytes binaires avec un ion commun) une

plus grande somme d'ions et de molécules que dans une solution renfermant à saturation un seul de ces sels.

Il faut donc aussi d'après cette règle que le point de congélation de la solution commune saturée soit situé plus bas que celui de la solution saturée de l'un ou l'autre des constituants. Cette démonstration ne s'applique toutefois qu'aux solutions diluées, tandis que la précédente est valable pour une concentration quelconque.

Les isothermes.

J'ai représenté fig. 1 quelques isothermes (ce sont les courbes ponctuées). Admettons que b appartienne à une température plus basse que a ; soit p. ex. -5° la température correspondant à a ; -10° celle correspondant à b . Comme c doit appartenir à une température encore plus basse, je supposerai celle-ci égale à -15° .

Soit à présent un isotherme compris entre -15° et -10° ; -12° par exemple. Il existe sur la courbe cd un point c_1 , sur la courbe ca un point a_2 , sur la courbe cb un point b_1 , qui correspondent à cette température de -12° . L'isotherme sera donc représenté par la courbe fermée $a_2 b_1 c_1$, qui se compose de trois parties. Sur la première $a_2 c_1$, on trouve A_α comme phase solide; celle-ci est représentée sur $b_1 c_1$ par B_β ; sur $b_1 c_1$ par de la glace.

L'isotherme de -10° aura la forme $b a_1 c_2$, où $a_1 b$ est l'isotherme de la glace.

A -5° l'isotherme est représenté par la courbe $p_1 a c_3 p_2$. Au-dessus de -5° , mais au dessous de 0° , l'isotherme est de la forme $p_3 q_3$ et $q_4 c_4 p_4$; l'isotherme de la glace $p_3 q_3$ se séparant donc des deux autres parties.

Si de plus, comme il a été indiqué dans le mémoire précédent, on prend encore un troisième axe supplémentaire OZ ou axe des températures, il en résultera une figure limitée par trois faces. Celles-ci se coupent suivant trois courbes, dont ac , bc et cd sont les projections. Les isothermes $a_2 c_1$, $a_1 c_2$,

$a c_3$ et $q_4 c_4$, pour lesquels on trouve A_α comme phase solide, sont situés dans la surface limitée par les courbes qui ont ca et cd comme projections. Les isothermes avec B_β comme phase solide, savoir $b_1 c_2$, $b c_2$, $p_2 c_3$, et $p_4 c_4$, sont situés dans la surface limitée par les courbes dont cb et cd sont les projections. Les isothermes de la glace enfin, savoir $b_1 a_2$, $b a_1$, $p_1 a$ et $p_3 q_3$ sont situés dans la surface correspondant à la glace, limitée par les courbes dont les projections sont respectivement cb et ca .

Cette surface $O b c a$, relative à la glace, limite dans l'espace, vers la partie inférieure, la figure comprise entre les surfaces $b c d$, $d c a$ et les plans $Z O Y$ et $Z O X$. Elle est elle-même carrée, étant limitée par les courbes $b c$ et ca (situées dans l'espace), et les courbes correspondant à la glace, qui s'étendent dans les plans $Z O Y$ et $Z O X$ depuis 0° jusqu'aux poits b et a .

II. Deux sels, qui forment un sel double ne pouvant se dissoudre sans décomposition.

Soient encore A_α et B_β les deux sels, $A, n B, H_2 O = D$ le sel double, S et V respectivement la solution et la vapeur. On pourra donc rencontrer dans le cas présent deux équilibres complètement hétérogènes, savoir les systèmes

$$D, A_\alpha, S \text{ et } V$$

et

$$D, B_\beta, S \text{ et } V.$$

Les solutions de ces systèmes ont été représentées fig. 2 par les points des courbes $c c'$ et $d d'$. Comme nous avons admis que le sel double ne peut se dissoudre sans décomposition, les deux courbes doivent être situées du même côté de la droite $O S$, S donnant la composition du sel double. Admettons encore que ce soit le sel constituant B qui s'élimine du sel double lors de la dissolution; ces deux courbes doivent

donc être situées dans l'angle SOX . [Voir mes deux notes: „Sur l'équilibre de $PbJ_2, KJ, 2H_2O$ ”¹⁾ et „Déductions graphiques”²⁾].

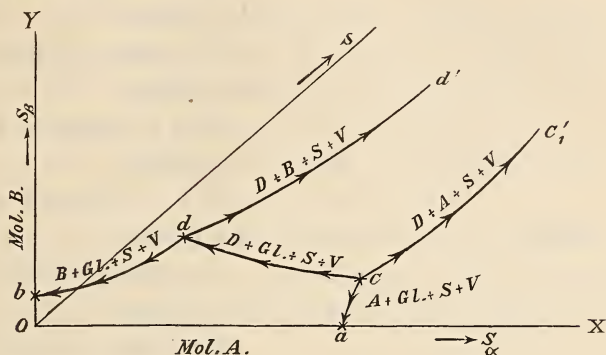


Fig. 2.

Quand on refroidit les deux systèmes, il cristallisera finalement de la glace, et l'on obtient, dans le cas de l'un des systèmes, les phases

$$D, A_\alpha, \text{ glace, } S \text{ et } V.$$

Cette solution a été représentée fig. 2 par le point c . Soit T_c la température cryohydratique.

L'autre système donne par refroidissement les phases

$$D, B_\beta, \text{ glace, } S \text{ et } V.$$

Cette solution à son tour a été représentée par d . La température cryohydratique correspondante sera désignée par T_d .

Si nous représentons encore par a et b les solutions cryohydratiques des sels A_α et B_β et que nous désignions par T_a et T_b les températures cryohydratiques, nous aurons déjà obtenu quatre points cryohydratiques.

Comme il est facile de le voir, il y a en outre trois courbes à considérer, savoir dc avec les phases $D + \text{glace} + S + V$; ac avec les phases $A + \text{glace} + S + V$ et bd avec les phases $B + \text{glace} + S + V$.

¹⁾ *Archives néerland.*, T. XXVI, p. 177.

²⁾ *Ibid.*, T. XXVIII, p. 1.

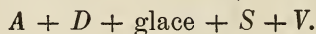
On a donc en somme:

1. Un point cryohydratique a avec les phases
 $A + \text{glace} + S + V$;
2. " " " b " les phases
 $B + \text{glace} + S + V$;
3. " " " c " les phases
 $A + D + \text{glace} + S + V$;
4. " " " d " les phases
 $B + D + \text{glace} + S + V$;
5. Une courbe " ac " les phases
 $A + \text{glace} + S + V$;
6. " " " bd " les phases
 $B + \text{glace} + S + V$;
7. " " " cd " les phases
 $D + \text{glace} + S + V$.

On se rend tout aussi facilement compte pourquoi les solutions 1, 2, 3 et 4 possèdent une composition déterminée, tandis que les solutions 5, 6 et 7 doivent modifier leur composition, à mesure que les points qui les expriment se déplacent le long des courbes ac , bd et cd .

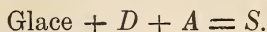
Je vais démontrer maintenant que T_c doit représenter une température toujours inférieure à T_a ; T_d doit de même être toujours inférieure à T_b et T_c inférieure à T_d .

Soit d'abord le point quintuple c , où l'on rencontre les phases

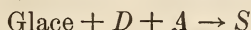


L'apport de chaleur fera réagir ces cinq phases les unes sur les autres. Déterminons la marche de cette décomposition, et faisons encore, à cet effet, abstraction de la vapeur d'eau. Quand un peu de glace se dissout, l'eau qui en résulte doit de nouveau donner une certaine quantité de solution représentée, quant à sa composition, par le point c . Comme cette solution toutefois renferme plus de molécules A que de molécules B , il doit se dissoudre, non-seulement une portion de D ,

mais encore une portion de A . La transformation du système s'exprimera donc par

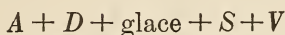


Cette équation de transformation résulte également de la déduction graphique, quand c est compris dans l'intérieur du triangle OSS_c . Comme d'autre part le système $D + A + S + V$ prend naissance à des températures supérieures à T_c , où il y a production de glace, la réaction de transformation



doit être accompagnée d'une absorption de chaleur.

On peut, en vertu de cette réaction, faire disparaître par apport de chaleur soit de la glace, soit D , soit A ; et les cinq phases



du point quintuple c pourront donner, quand il y a apport de chaleur,

outre le système caractérisé par les phases $A + D + S + V$,

les deux systèmes supplémentaires $D + \text{glace} + S + V$

et $A + \text{glace} + S + V$,

systèmes qui sont représentés par les courbes cd et ca .

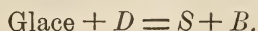
Comme ces systèmes prennent naissance par apport de chaleur, ils apparaîtront aussi à des températures plus élevées. On voit donc que, partant de c , les courbes cc' , ca et cd s'infléchiront vers les températures plus élevées, comme l'indiquent les flèches dans la fig. 2.

Il résulte donc de ceci que T_c représente une température inférieure à T_a et T_d .

Soit à présent le point quintuple d caractérisé par les phases

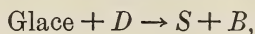


La réaction de transformation est ici



L'eau en effet, résultant de la fusion de la glace, doit donner naissance à la solution d . Or celle-ci renferme moins

de molécules B que de molécules A . Quand donc du sel double se dissout, la solution contient un égal nombre de molécules des deux sels: il doit donc s'éliminer quelques molécules de B . Dans l'hypothèse que le système $D + B + S + V$ prenne naissance à une température plus élevée que le système $D + B + \text{glace} + S + V$, nous aurons la réaction



accompagnée d'une absorption de chaleur.

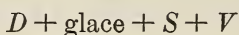
On peut donc, par apport de chaleur, faire disparaître soit de la glace, soit D ; l'enlèvement de chaleur fera disparaître ou B ou S .

Il résulte, d'après tout ceci, quand la température s'élève, des cinq phases $B + D + \text{glace} + S + V$ du point quintuple d

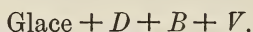
le système présentant les phases $B + D + S + V$,

" " " " " $B + \text{glace} + S + V$.

Un abaissement de température, au contraire, donne les systèmes caractérisés par les phases



et



Les deux premiers systèmes sont donc représentés par des courbes dd' et db , qui s'infléchissent à partir du point d vers des températures plus élevées. L'avant-dernier système est représenté par la courbe dc , marchant de d vers les températures plus basses. C'est ce qu'indique encore dans la fig. 2 la direction des flèches. Le système $\text{Glace} + D + B + V$ ne peut être exprimé dans la figure, puisque la phase solution n'y apparaît pas.

Résumant ce qui précède, nous obtiendrons les courbes cryohydratiques:

1. ac marchant de c vers des températures supérieures;
2. bd " " d " " " "
3. cd " " c " " " "
4. cd " " d " " " inférieures.

Il résulte donc de 1 que $T_c < T_a$,

de 2 que $T_d < T_b$,

de 3 et de 4 que $T_c < T_d$.

Et les inégalités $T_c < T_a$ et $T_d < T_b$ donnent que :

II. La température cryohydratique d'une solution en équilibre avec du sel double et l'un de ses constituants est inférieure à celle d'une solution en équilibre avec ce constituant seul.

Si l'on veut formuler l'inégalité $T_c < T_d$ on devra se rappeler que T_c est la température cryohydratique du système $D + A + S + V$. A côté du sel double, apparaît donc ici le sel constituant A , qui ne se dépose pas du sel double, lors de la dissolution. T_d représente la température cryohydratique du système $D + B + S + V$, dans lequel outre le sel double apparaît le constituant B , le sel qui s'élimine du sel double.

On voit donc que :

III. La température cryohydratique d'une solution, en équilibre avec du sel double et le sel constituant qui ne s'élimine pas, est inférieure à la température cryohydratique d'une solution en équilibre avec du sel double et le sel constituant qui s'élimine.

J'ai étudié, comme exemple expérimental, le sel double PbI_2 , KI , $2H_2O$. Ce sel n'est pas soluble sans décomposition, et si nous portons sur l'axe des X les molécules KI et les molécules PbI_2 sur l'axe des Y , les deux courbes $D + A + S + V$ et $D + B + S + V$ sont toutes deux situées dans l'angle SOX ¹⁾.

Je trouvai pour température cryohydratique du point b (exprimant donc la solution en équilibre avec PbI_2) 0° , pour celle

¹⁾ Voir mon travail *Archiv. néerl.* T. XXVI.

de $d - 2,8^\circ$, pour celle de $c - 22,8^\circ$ et pour celle de $d - 22,4^\circ$, ce qui concorde donc avec les déductions théoriques.

J'ai parcouru aussi, partant du point b (fig. 2), les courbes bd et dc , cette dernière en partie seulement. J'ai pris notamment une solution, accompagnée de PbI_2 comme phase solide (donc une solution b), et j'ai fait congeler un peu d'eau. J'ai ajouté peu à peu KI à cette solution, en déterminant chaque fois la température cryohydratique. La solution changeait donc de composition, et les points qui la représentaient se déplaçaient le long de la courbe bd . Il en était de même de la température. Je trouvai successivement: $-1,6^\circ$, $-2,1^\circ$, $-2,4^\circ$, $-2,5^\circ$, $-2,7^\circ$, et quand je fus arrivé au point d , $-2,8^\circ$. L'addition ultérieure de KI ne changea plus cette dernière température. J'avais au point d les phases $D + PbI_2 +$ glace $+ S + V$; en ce moment PbI_2 passa, par l'addition de KI , à l'état de sel double. Quand toutefois toute la quantité présente de PbI_2 eût été transformée en sel double et que j'eus ainsi à côté l'une de l'autre les phases $D +$ glace $+ S + V$, les points exprimant la solution passèrent, par l'addition de KI , sur la courbe dc , et la température cryohydratique s'abaissa d'une manière continue. Elle serait descendue ainsi jusque $-22,8^\circ$, température cryohydratique du point c , si j'avais poursuivi l'expérience jusqu'au bout. J'ai parcouru la courbe dc à partir de d , de $-2,8^\circ$ jusque $-10,8^\circ$, en déterminant la composition de la solution correspondante ¹⁾. Je trouvai pour sa composition, dans 100 mol. H_2O , 5,63 mol. KI et 0,01 mol. PbI_2 .

On voit donc que la quantité de PbI_2 en solution est très-petite.

J'aurais pu aussi commencer par la solution correspondant au point a , où KI et de la glace représentent seuls les phases solides; l'addition de PbI_2 devrait faire descendre d'abord la

¹⁾ La méthode d'analyse employée est celle déjà antérieurement décrite *Archiv. néerland.* T. XXVI.

température cryohydratique jusqu'en c ; puis elle serait demeurée constante jusqu'à ce que tout l' IK aurait été transformé en sel double; enfin elle se serait élevée jusqu'à la température cryohydratique du point d . On devra donc trouver, dans cette direction, un abaissement d'abord, puis une élévation de température.

Mes recherches antérieures sur l'équilibre H_2O , PbI_2 et KI se trouvent ainsi terminées à un premier point de vue, puisque la figure dont il a été antérieurement question se trouve limitée d'un côté par la surface correspondant à la glace. Cette figure se trouvait déjà limité par trois autres faces, dont les solutions correspondantes étaient chacune en équilibre avec un des constituants solides. Les limites inférieures de ces faces, résultant de l'intersection avec la surface relative à la glace, sont à présent déterminées; la surface à laquelle correspond PbI_2 comme phase solide est limitée par la courbe bd , sur laquelle on trouve les phases solides PbI_2 et glace; la face caractérisée par du sel double comme phase solide est limitée par la courbe dc , présentant comme phases solides du sel double et de la glace; la face enfin où KI apparaît comme phase solide est limitée par la courbe ca , montrant les phases solides KI et glace.

La surface correspondant à la glace, dont $Obdca$ est la projection, est en ce moment pentagonale; car elle est limitée encore outre par les courbes bd , dc , ca , par les courbes relatives à la glace, qui s'étendent dans les plans ZOY et ZOX depuis O° jusqu'aux points b et a .

III. Deux sels, formant un sel double soluble sans décomposition.

Quand le sel double est soluble sans décomposition, les deux courbes cc' et dd' de la figure 2 ne seront plus situées du même côté de la droite OS , mais, comme dans la fig. 3, de côtés différents de cette droite. On trouve encore ici les quatre points cryohydratiques a , b , c et d et les trois courbes

cryohydratiques ac , bc , et dc , avec les phases données dans

la figure. Comme dans le cas présent les points c et d sont situés de côtés différents de la droite OS , la courbe cryohydratique dc coupe cette droite en un point e .

Il est très facile de déterminer les équations de transformation en

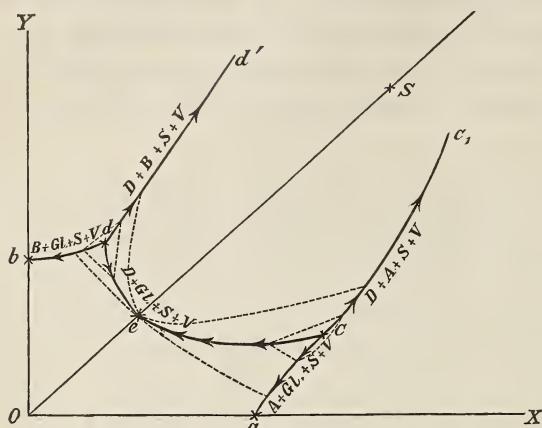


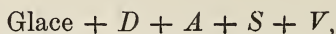
Fig. 3.

c et d . On trouve

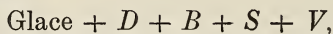
en c : $\text{Glace} + D + A \rightleftharpoons S$;

en d : $\text{Glace} + D + B \rightleftharpoons S$.

Si l'on se rappelle de plus que l'on trouve réunies en c les phases



et en d les phases



on en déduira facilement, de même que dans le cas précédent, que ¹⁾:

1. la courbe ac marche de c vers les températures plus élevées;
2. " " bd " " d " " " " "
3. " " ce " " c " " " " "
4. " " de " " d " " " " "

De 1 et 2 résulte de nouveau la règle II (voir plus haut), mais elle se rapporte à présent au cas où le sel double est soluble sans décomposition.

¹⁾ Il suffit de comparer le point c de la figure 3 avec le même point de la figure 2.

La courbe cd , dans le cas actuel, présente la propriété remarquable de se diriger des deux points terminaux c et d vers des températures plus élevées. Il doit donc y avoir quelque part entre c et d une température maxima. Celle-ci appartient au point d'intersection e de la droite OS avec la courbe cd . Je parlerai à l'instant de la démonstration théorique de cette règle. Au point e le rapport des molécules A aux molécules B est le même que l'on rencontre dans le sel double; e représente donc la solution cryohydratique du sel double pur; et comme c et d appartiennent à des températures plus basses que e , on aura :

IV. La température cryohydratique d'une solution en équilibre avec du sel double et l'un de ses constituants est inférieure à celle d'une solution pure de sel double seul.

Si l'on a donc de la glace en équilibre avec du sel double et A , et qu'on y ajoute B , il y a d'abord transformation de toute la quantité de sel A en sel double. Quand ceci a eu lieu, la composition de la solution se modifiera suivant la courbe cd , dans la direction de c vers d . On voit la température s'élever continuellement, jusqu'à ce qu'en e on obtienne une solution du sel double; puis il y a de nouveau abaissement de température dans la direction de d .

Je prendrai comme exemple expérimental le sel double $CuSO_4, (NH_4)_2SO_4, 6H_2O$. On a pris comme x , dans la

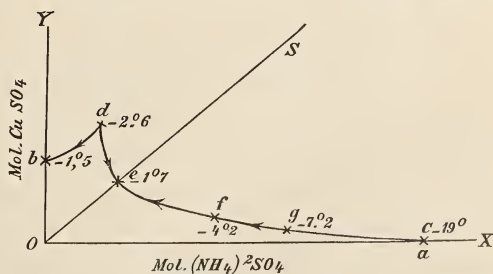


Fig. 4.

figure 4, le nombre des molécules de $(NH_4)_2SO_4$ contenues dans 100 mol. H_2O , et comme y le nombre de mol. $CuSO_4$ que renferme la même quantité de ce liquide.

Le point *b* représente la solution cryohydratique de $CuSO_4, 5H_2O$; *d* celle de $CuSO_4, 5H_2O$ + du sel double; *e* enfin celle de sel double seul. Les points *a* et *c* de la figure 3 ne peuvent dans ce cas être expérimentalement distingués. Si l'on réfléchit qu'en *c* il apparaît encore, comme phase solide, $(NH_4)_2SO_4$ à côté du sel double, et que le sulfate ammonique chasse, comme on sait, le sulfate de cuivre presque en totalité de la solution, il n'y a pas lieu de s'étonner de cet ordre de choses. Les deux points *c* et *a* coïncident donc non seulement au point de vue de la composition des solutions, mais encore au point de vue de leurs températures cryohydratiques.

Les nombres placés en regard des points *b*, *d*, *e*, *f*, *g* et *c* (coïncidant avec *a*) donnent les températures cryohydratiques de ces solutions.

Afin de déterminer la forme des courbes, j'ai analysé quelques solutions ¹⁾; voici les résultats de ces analyses:

En dissolution dans 100 mol. H_2O .

Sels solides + glace.	Solution.	Tempér.	Mol. $(NH_4)_2SO_4$.	Mol. $CuSO_4$.
$CuSO_4, 5H_2O$	<i>b</i>	— 1,5°	0,	1,31
$D + CuSO_4, 5H_2O$	<i>d</i>	— 2,6°	0,24	1,88
Sel double seul	<i>e</i>	— 1,7°	0,68	0,68
„ „ „	<i>f</i>	— 4,2°	2,33	0,102
„ „ „	<i>g</i>	— 7,2°	3,8	0,05
$D + (NH_4)_2SO_4$	<i>a</i>	— 19 °	9,7 (d'après <i>G</i>)	0,

Les températures cryohydratiques observées sont d'accord avec les considérations théoriques qui précèdent. Afin d'en fournir encore une plus ample démonstration, j'ai pris une solution de $CuSO_4$ en contact avec de la glace; la composition étant donc représentée par *b*, et la température cryohydratique correspondante par — 1,5°. J'ajoutai d'une façon continue de petites quantités de $(NH_4)_2SO_4$ à cette solution,

¹⁾ J'ai déterminé, dans une fraction connue d'une quantité pesée de solution, la quantité de SO_3 sous forme de $BaSO_4$. Le Cu fut déterminé par la méthode de „De Haen”.

et j'observai que la température alla s'abaissant jusque $-2,6^{\circ}$, et resta constante en ce point de l'échelle, jusqu'à ce que toute la masse de $CuSO_4, 5H_2O$ solide eût été transformée en sel double par l'addition de $(NH_4)_2SO_4$. L'addition ultérieure de $(NH_4)_2SO_4$ fit chaque fois s'élever la température, comme le montrent les chiffres suivants: $-2,5^{\circ}$, $-2,4^{\circ}$, $-2,3^{\circ}$, $-2,1^{\circ}$, $-1,9^{\circ}$, $-1,8^{\circ}$, $-1,7^{\circ}$. J'étais en ce moment arrivé à une solution *e*, et l'addition nouvelle de $(NH_4)_2SO_4$ devait donc faire baisser de nouveau la température. C'est en effet ce qui arriva, car je trouvai successivement $-1,8^{\circ}$, $-1,9^{\circ}$, $-2,3^{\circ}$, $-4,3^{\circ}$, -8° . La solution s'était donc rapprochée en ce moment du point *g* (tempér. $-7,2^{\circ}$); l'addition de $CuSO_4, 5H_2O$ la fit repasser de *g* à un état *d*, ce qui me donna les températures $-4,3^{\circ}$, $-3,2^{\circ}$, $-2,7^{\circ}$, -2° , $-1,9^{\circ}$, $-1,8^{\circ}$, $-1,8^{\circ}$, $-1,9^{\circ}$, -2° , $-2,3^{\circ}$, $-2,6^{\circ}$. On voit donc descendre d'abord, puis s'élever la température. J'eus soin que dans toutes ces expériences il y eût toujours de la glace en présence.

Un deuxième exemple de même nature nous est fourni par le sel double $CuCl_2, 2NH_4Cl, 2H_2O$. J'ai porté, dans la fig. 5, les molécules $CuCl_2$ sur l'axe des *X* et sur l'axe des *Y* les molécules NH_4Cl . La température cryohydratique de la solution *b* (glace + NH_4Cl) est de $-15,3^{\circ}$; celle de la solution *d* (glace + NH_4Cl + sel double comme phases solides) $-15,7^{\circ}$; celle de la solution *c* (solution pure de sel double en présence de sel double seul) $-12,7^{\circ}$. Les solutions *c* et *a* n'ont pas été représentées dans cette figure; la température cryohydratique de *a* (solution de $CuCl_2, 2H_2O$) est en effet déjà inférieure à -42° , et n'a pas été déterminée dans cette expérience d'une manière plus précise.

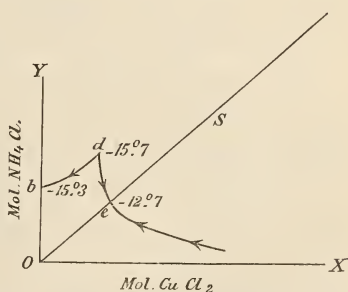


Fig. 5.

Les résultats numériques obtenus concordent de nouveau

avec la théorie. J'ai pu de plus me convaincre, comme pour le sel double précédent, par voie expérimentale, qu'à partir de d la température s'élève d'abord jusque $-12,7^\circ$, pour descendre ensuite de nouveau, quand on ajoute continuellement $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ à la solution.

Pour éviter de trop longs détails, je ne discuterai pas les différentes formes d'isothermes, et je ne représenterai fig. 3 que quelques-unes d'entre elles par des courbes ponctuées. J'espère revenir sur ces faits dans un travail ultérieur sur les tensions de vapeur dans un système de trois corps.

Remarquons toutefois que si l'on porte ces isothermes sur un troisième axe des températures, la figure qui en résulte possède en général une forme analogue à celle que l'on obtient, dans le cas où le sel double ne pourrait se dissoudre sans décomposition. La surface correspondant à la glace, dont la projection est donnée par $Obdca$, est encore ici pentagonale, forme encore ici la limite inférieure des trois surfaces du sel double et des deux constituants, mais présente ici une forme toute particulière, à cause du maximum de température qui prend naissance sur la courbe cd , laquelle coupe la surface relative au sel double.

Tous ces phénomènes se comprennent beaucoup mieux, si l'on se représente dans l'espace une figure schématique pour chacun des trois cas à considérer.

On arrivera encore par différentes autres voies aux résultats qui précèdent. J'en ai indiqué deux, permettant de déterminer la position de la courbe de transformation de deux sels doubles, dans mon travail précédent (voir p. 29). La présente étude des courbes cryohydratiques aurait pu être traitée comme un cas particulier des courbes de transformation; on peut en effet considérer la glace comme un sel double accompagné d'une quantité d'eau infinie. Toute courbe, dans les systèmes de trois corps, sur laquelle apparaissent deux phases solides, présente en général les mêmes propriétés que la courbe de transformation. Dans le cas des courbes cryohy-

dratiques, on trouve comme phases solides soit de la glace et du sel double, soit de la glace et un des sels constituants. Le lecteur appliquera sans peine à ces courbes cryohydratiques la méthode employée en deuxième lieu dans l'étude de la courbe de transformation; il pourra également étendre à ces courbes les conséquences auxquelles nous sommes arrivés à cette occasion. On pourra par exemple se servir de la démonstration qui prouve que la courbe de transformation est tangente, en son point d'intersection avec la droite OS , aux isothermes passant par ce point. On trouvera que la courbe cryohydratique est tangente en e (fig. 3) aux isothermes passant par e , et qu'à la solution e correspond la température maxima.

Comme nous l'avons déjà vu plus haut, toute courbe sur laquelle on rencontre deux phases solides, peut être considérée comme une courbe de transformation. Les types suivants se rencontrent :

1. $D + D' + S + V$;
2. $D + A + S + V$;
3. $D + B + S + V$;
4. $D + \text{glace} + S + V$;
5. $A + \text{glace} + S + V$;
6. $B + \text{glace} + S + V$;

et enfin, dans le cas où deux hydrates de A , A_1 et A_2 , par exemple, apparaissent concurremment

7. $A_1 + A_2 + S + V$.

Les cas 2 et 3 représentent les courbes d'équilibre ordinairement réalisées pour les sels doubles.

Le cas 1 a déjà été traité dans mon travail sur la courbe de transformation, à propos des sels doubles de $Cu Cl_2$ et $K Cl$ étudiés par M. Meyerhoffer, et de mes recherches propres sur les sels doubles de $Pb I_2$ et $K I$

Les cas 4, 5 et 6 ne sont autre chose que les courbes cryohydratiques ici décrites.

Le cas 7 enfin n'a pas encore été traité, mais je l'ai déjà rencontré dans mes études expérimentales sur les systèmes de H_2O , HCl et Fe_2Cl_6 .

La règle appliquée dans la présente note pour la détermination du changement de la température, qui se produit quand on passe d'un des points cryohydratiques sur l'une des trois courbes exprimant l'équilibre entre deux corps solides en présence de solution, n'est qu'une des nombreuses formes sous lesquelles on peut énoncer le principe du déplacement de l'équilibre, quand une des variables du système change de valeur: Le déplacement a lieu dans une direction telle que celle-ci contrarie le changement de valeur de la variable.

Je renvoie pour l'histoire de ce principe et pour la manière dont il a été étayé soit par la thermodynamique soit par l'étude des conditions d'équilibre, au chapitre concernant cette matière dans *l'Introduction à la Mécanique chimique* de M. Duhem ¹⁾. Je dois cependant observer que cet auteur n'a pas, à mon avis, rendu pleine justice, dans son livre, à M. Willard Gibbs.

Ce dernier en effet a déjà mis parfaitement en lumière la loi du déplacement de l'équilibre par changement de température sous pression constante (ou inversement); il a montré que ce déplacement dépend de l'absorption ou du dégagement de chaleur (ou du changement de volume); et ses résultats s'appliquent à la fois aux systèmes de deux éléments constituants en trois phases, et à ceux de trois éléments constituants en quatre phases ²⁾.

M. Gibbs, à cet égard, a sans contredit la priorité sur M. Moutier, malgré que cet auteur soit arrivé pour son propre compte à formuler la même loi, et qu'il ait en même

¹⁾ Gand. Librairie Hoste, 1893.

²⁾ *Thermodynam. Studien* (Traduction de M. Ostwald), p. 144 et 146.

temps le mérite de l'avoir le premier employée à l'explication de certains phénomènes chimiques.

Les points cryohydratiques étudiés dans le présent travail appartiennent à la catégorie des systèmes formés de trois constituants et de quatre phases. On peut donc leur appliquer exactement la méthode de démonstration de M. Gibbs, qui repose sur l'étude des courbes ou des surfaces potentielles. Quoique cette méthode de traiter graphiquement les problèmes thermodynamiques n'est applicable qu'aux systèmes renfermant deux ou trois constituants, elle présente des avantages incontestables permettant d'embrasser facilement tous les états d'équilibre. Quiconque s'intéresse à une étude de cette nature des exemples donnés ici trouvera un guide suffisant dans le travail de M. van Rijn van Alkemade ¹⁾, qui a traité d'après M. Gibbs un grand nombre de cas particuliers pour des systèmes de deux ou trois éléments constituants. Le principe du déplacement de l'équilibre par variation de température ou de pression avait déjà été employé par M. Bakhuis Roozeboom pour l'explication de plusieurs phénomènes.

¹⁾ *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 11, p. 289.

Leide, Laboratoire de Chimie anorganique de l'Université, 6 Mai 1893.

ÉTUDE D'ENSEMBLE SUR LES ÉTATS D'ÉQUILIBRE
DES SOLUTIONS DE DEUX OU TROIS CORPS AVEC DES
PHASES SOLIDES: CONSTITUANTS ISOLÉS
OU COMBINAISONS BINAIRES ET TERNAIRES. ¹⁾

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

M. van Rijn van Alkemade a montré récemment ²⁾ comment on peut représenter d'une façon particulièrement claire, d'après la méthode indiquée par M. Gibbs dans ses études thermodynamiques, les cas d'équilibre les plus importants, observés jusqu'à ce jour, des solutions renfermant deux ou trois éléments constituants avec des phases solides. Cette méthode sert, comme on sait, à représenter géométriquement les propriétés thermodynamiques d'un système formé de plusieurs phases.

Le même auteur put découvrir à cette occasion un certain nombre d'états d'équilibre nouveaux, et démontrer par là même la grande utilité de cette méthode, qui n'avait jusqu'ici pas été élaborée pour les équilibres hétérogènes.

Inversément, ce sont les recherches plus approfondies de ces dernières années sur les équilibres hétérogènes, spécialement des solutions en contact avec des phases solides, qui ont

¹⁾ Les résultats principaux de ce travail ont été déjà communiqués à l'Académie royale des Sciences d'Amsterdam, dans sa séance du 24 Décembre 1892.

²⁾ *Zeitschr. f. physikal. Chem.* Bd. 11, p. 289, 1893.

enfin rendu possible l'application de cette méthode, conçue par M. Gibbs d'une manière très-générale.

Le présent travail montrera le progrès considérable que cette influence mutuelle de la théorie et de l'expérimentation promet de réaliser. Cette étude est issue de recherches entreprises en commun avec M. Schreinemakers sur les équilibres des solutions de H_2O , HCl et Fe_2Cl_6 , en présence de phases solides. Nos résultats, quoique d'accord en partie avec nos prévisions, nous firent observer une quantité si énorme de faits et une complication si grande des phénomènes, que la méthode de Gibbs s'imposa à nous comme un guide indispensable, si nous voulions mener notre travail à bonne fin.

Un nouvel examen du travail de M. van Rijn montra que certaines des relations générales qu'on y trouve signalées demandaient à être mieux mises en relief, et que, à bien des points de vue, ses recherches pouvaient être complétées. Je crois avoir provisoirement achevé cette étude; les cas d'équilibre les plus typiques peuvent en effet être déjà envisagés dans leur ensemble pour les systèmes de deux constituants, à l'aide de la méthode de représentation géométrique des potentiels. Quant aux systèmes de trois corps, le choix d'un mode de représentation approprié permet de déduire, par la même méthode, un nombre suffisamment grand de cas; de telle sorte que l'on pourra sans peine rapporter au même schéma la quantité considérable de combinaisons possibles d'équilibres, dont on peut attendre la découverte par l'étude ultérieure de nouveaux exemples.

L'exposé de nos expériences sera donné plus tard. La description en serait difficile sans commentaire théorique préalable.

A. Systèmes de deux constituants.

M. van Rijn a pris pour ordonnées, quant il s'agit de représenter des systèmes de cette nature, la fonction ζ de M. Gibbs, le potentiel thermodynamique sous pression et température constantes. Les abscisses du système de coordonnées rectangulaires lui sont fournies par la composition des phases.

Je crois utile, en vue de la concordance avec la représentation dont je me propose de faire choix pour les systèmes de trois corps, d'ajouter encore à ces axes un axe supplémentaire ou axe des températures, dirigé en avant. Au lieu d'une courbe des ζ , relative à des solutions de composition différente à une température déterminée, nous obtiendrons par ce procédé une surface des ζ pour des températures différentes (mais sous pression constante). Nous pourrons, pour chacune de ces températures, déterminer les points de contact des tangentes menées par les points exprimant les valeurs de ζ pour l'une ou pour l'autre des phases solides. Les projections de ces points de contact sur le plan horizontal donneront alors les compositions des solutions coëxistant avec ces phases aux différentes températures; c'est-à-dire qu'elles formeront les courbes des solutions saturées.

J'ai introduit une deuxième modification relative à la représentation de la composition des phases. M. van Rijn, considérant surtout les systèmes d'eau et de sel, a déterminé la composition d'une phase solide ou liquide à l'aide de la quantité d'eau qui s'unit à une molécule de sel. Comme il est toutefois beaucoup plus facile en général de poursuivre les déterminations de solubilité jusqu'à la phase glace que jusqu'à la phase de sel anhydre, et qu'en conséquence les solutions riches en eau sont les plus importantes, il serait préférable d'employer la représentation réciproque pour les systèmes de sel et d'eau. Mais les deux procédés ont le tort commun que la courbe des potentiels s'étend, dans une des directions, à l'infini, et que l'on ne peut donc exprimer dans une figure limitée les cas où l'on peut déterminer la région entière des solutions saturées.

Je crois donc préférable d'exprimer la composition, comme M. Gibbs le recommandait aussi jadis, de telle sorte que l'on prenne pour unité d'une phase déterminée une quantité renfermant, pour $1-x$ (ou $100-x$) mol. du constituant A , x mol. du constituant B . La courbe des potentiels des solutions s'étend à présent, pour chaque température (fig. 1), entre les

axes Az_1 , et Bz_2 , dont la distance $= 1$ (ou 100). On démontrera, de la même manière dont M. van Rijn a pu montrer le contact de la courbe des potentiels avec l'un des axes, qu'elle est également tangente en un point z_2 avec le deuxième axe. Ce point est situé au-dessus du plan horizontal à une hauteur égale au potentiel pour une molécule du corps B à l'état liquide. Si maintenant les solutions sont stables dans toutes les proportions, il faut qu'en général la courbe ait une forme convexe, comme $z_1 r z_2$. Dans cette représentation, les deux constituants

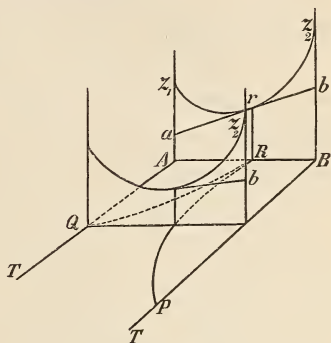


Fig. 1.

A et B ont été placés sur le même rang, et l'apparence trompeuse, suivant laquelle un des corps apparaîtrait comme dissolvant et l'autre comme corps dissous se trouve complètement dissipée.

Si, dans le cas le plus simple possible, les deux constituants seuls représentent les phases solides, il faut rendre, pour chaque température, les verticales Aa et Bb égales aux valeurs du potentiel des phases solides, et l'on doit mener, de a et b , des tangentes à la courbe de dissolution. Les projections des points de contact formeront alors les deux courbes de solubilité. Ces courbes sont renfermées, dans la représentation dont il s'agit, dans l'intérieur de la bande ABT , dont l'épaisseur $= 1$ (ou 100).

Les courbes se développeront dans le sens des températures ascendantes jusqu'aux points de fusion de B et A ; c'est-à-dire jusque T_P et T_Q . En ces points respectifs il y a coïncidence entre b et z_2 , ou entre a et z_1 . Dans le sens des températures descendantes d'autre part, c'est jusque T_R que les courbes se développeront, le point où les tangentes menées de a et b coïncident et où il n'existe par conséquent qu'un seul point de contact

r et une seule solution R . Cette dernière est ce qu'on appelle la solution cryohydratique. A des températures encore plus basses, la droite ab serait située au-dessous de la courbe des solutions, ce qui exprimerait que le système stable est formé par le mélange des deux phases solides.

On a supposé, dans la figure schématique 1, que les abscisses des points de contact des tangentes menées de a et b , respectivement comptées à partir de AT et de BT , s'accroissent d'une manière continue. Il en est bien certainement ainsi à courte distance de la température de fusion; mais quand l'abaissement de température est plus considérable, le cas inverse n'est pas impossible. Le déplacement des points de tangence, quand la température varie, dépend en effet aussi bien du changement de forme de la courbe z_1, z_2 , que de la modification des valeurs des potentiels aA et bB .

Il paraît cependant en général, à basse température, exister un point de rencontre R des deux courbes; car l'expérience enseigne que dans tous les systèmes bien étudiés de deux corps, un refroidissement suffisant produit toujours une congélation complète. La fig. 1 avec ses deux courbes exprime donc le type le plus simple des rapports de solubilité de deux substances.

Si la congélation complète n'est pas rendue possible par la rencontre des deux courbes PR et QR , elle peut être provoquée par ce qu'entre elles viennent

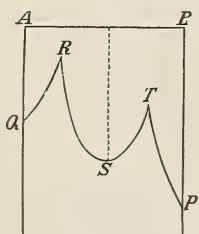


Fig. 2.

s'interposer une ou plusieurs courbes. M. van Rijn a montré (l. c. p. 300) comment on prouve d'une manière très-simple, à l'aide de la même méthode de représentation graphique des potentiels, que toute combinaison $A_m B_n$ donne une courbe de solubilité formée de deux branches qui concourent au point de fusion de la combinaison considérée.

S'il n'existait donc qu'une seule combinaison de ce genre, la fig. 2 représenterait le caractère général des phénomènes de dissolution.

Nous avons obtenu deux points cryohydratiques où la solution se prend en un mélange, à l'état solide, des deux corps dont les courbes se rencontrent en ces points. La méthode de représentation graphique des potentiels (voir van Rijn, p. 305) permet de montrer sans peine que cette congélation est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

S'il existe plus d'une combinaison $A_m B_n$, plusieurs courbes de l'espèce RST apparaissent entre les courbes correspondant aux deux sels constituants (fig. 3). Nous les désignerons sous

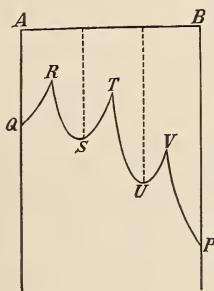


Fig. 3.

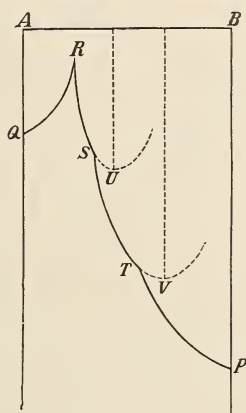


Fig. 4.

le nom général de courbes intermédiaires, et nous appellerons courbes latérales celles qui correspondent aux constituants; ces dernières n'ont jamais qu'une seule branche. Chaque courbe intermédiaire nouvelle augmente d'une unité le nombre des points cryohydratiques. Le plus bel exemple de ce fait m'a été offert lors de mes recherches sur les hydrates du chlorure ferrique ¹⁾. Plusieurs exemples tirés des recherches de M. Pickering sur les systèmes d'amines ou d'alcalis et d'eau peuvent être à présent ajoutés à la liste des cas de cette nature que j'ai donnée à cette occasion (*Arch. T. XXVII*, p. 43).

¹⁾ *Arch. néerl.* T. XXVII. 1893. p. 28.

²⁾ *Journ. Chem. Soc.* vol. 63. 1893. pp. 141 et 890.

La position des points de fusion successifs $Q, S, U \dots P$ et des points cryohydratiques $R, T, \dots V$ présente, dans les exemples étudiés, déjà bien de la diversité. Des matériaux plus nombreux rendront peut-être plus clair l'état des solutions binaires à de fortes concentrations.

Les exemples énumérés jusqu'à présent ont toujours montré une confluence de différentes branches de deux courbes des solutions. Cet état de choses peut se modifier quand une seule des deux branches relatives à une ou plusieurs combinaisons de A et B est possible, et qu'en conséquence les branches analogues soit de deux courbes intermédiaires, soit d'une courbe intermédiaire et d'une courbe latérale se rencontrent. M. van Rijn a étudié ce cas par la méthode grapho-thermodynamique pour des systèmes d'eau et de sel, où il apparaît fréquemment. La fig. 4 en donne une image, A représentant l'eau et B le sel. On observe notamment dans ces systèmes surtout les branches des courbes intermédiaires qui représentent les solutions les plus aqueuses des hydrates. Leurs points de fusion U et V et les autres branches ne peuvent pas exister; la position de ces parties instables des courbes a été représentée dans la figure par des lignes ponctuées. Comme chacune des courbes dans la direction de l'axe AB comprend les solutions sursaturées par rapport à la phase solide de la courbe, toutes les parties instables de la courbe correspondant à une phase quelconque sont situées dans les limites du domaine sursaturé relatif à la phase solide suivante. Il résulte encore de ceci que si les branches des courbes exprimant les solutions les plus aqueuses se coupent, les points de fusion des phases solides s'élèvent de plus en plus, quand on passe des hydrates supérieurs aux inférieurs et au sel anhydre. On a donc :

$$T_U < T_V < T_P \dots \dots \dots (1)$$

Pour ce qui concerne les transformations aux points d'intersection, on a, quand il y a apport de chaleur :



Ces lettres représentent ici les phases solides et les solu-

tions dont la composition est donnée par les abscisses de ces points. Ce résultat pourrait être obtenu lui-aussi par la méthode de représentation graphique des potentiels, de la même manière que pour les points R, T , fig. 2.

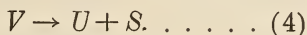
On pourrait d'ailleurs s'imaginer aussi que pour ces systèmes il y ait rencontre des autres branches des courbes des solutions.

Un cas de cette nature serait réalisé fig. 5, où se rencontrent en R de la glace et l'hydrate U ; en S les hydrates U et V . Le phénomène se passe dans des solutions plus riches en sel que les phases solides correspondantes.

On a

$$T_Q > T_U > T_V \dots \dots (3)$$

et



Le choix d'une des deux branches comme première branche reste toutefois arbitraire. C'est ce qui devient clair quand dans la fig. 5 on permute les deux constituants.

Cette figure devient alors identique à la fig. 4, et en même temps que l'inversion de l'ordre des phases solides et des courbes se fait, disparaît aussi la différence entre les inégalités (1) et (3), et (2) et (4).

La nature des branches de courbe qui sont favorisées dépend étroitement, pour un système donné, des points de fusion des constituants. Passons, en effet, en revue les exemples étudiés jusqu'à présent; nous verrons que les solutions offrant un excès du corps le plus facilement fusible semblent apparaître de préférence. Ce sont, pour les systèmes formés d'eau, de sels et d'alcalis, les solutions les plus aqueuses; et l'expérience a appris qu'à côté d'hydrates on ne rencontre que des solutions de cette nature, ou que la branche des solutions les moins aqueuses possède le développement le plus faible. Au contraire, on ne connaît pas d'exemple que deux branches correspondant aux solutions les moins aqueuses, telles que

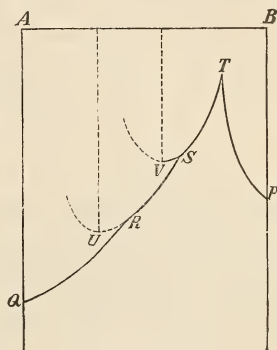
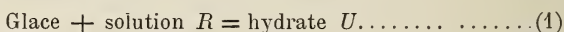


Fig. 5.

celles fig. 5, se rencontrent. Ceci s'applique également à la courbe correspondant à la glace ¹⁾).

¹⁾ Le point *R*, fig. 5, diffère des points cryohydratiques *R* des fig. 2 à 4. Là il représenterait une solution se congelant au-dessous de la température correspondante en un mélange de glace et de sel, ou de son hydrate le plus élevé. Au point *R* de la fig. 5 il ne doit pas y avoir nécessairement congélation complète, puisque la transformation a lieu avec dégagement de chaleur suivant le schéma :



D'après les quantités des deux premières phases il y aura, au-dessous de T_R , production du système glace + hydrate, ou du système hydrate + solution (courbe *RS*). Un cas de cette nature n'a pas encore été observé chez les systèmes de glace et d'autres corps solides. Ceci ne tient pas à ce que la condition thermique de la transformation (1) n'est pas remplie. Cette transformation doit, en effet, s'accomplir avec dégagement de chaleur, ce qui revient à dire que la chaleur de fusion d'un hydrate avec *m* mol. H_2O , p. ex, doit être plus grande que celle de (*m-n*) mol. de glace et la chaleur de mélange de (*m-n*) mol. d'eau avec la solution *R*, qui pour 1 molécule de sel renferme *n* mol. d'eau ($n < m$).

Or, chez les hydrates dont la chaleur de fusion est actuellement connue, cette valeur est la plupart du temps plus grande que la chaleur de fusion de *m* mol. de glace (pour 1 mol. = 1,44 calor). Voici, par exemple, celles qui me sont connues: $HBr, 2 H_2O = 3,04$; $Na_2 S_2 O_3, 5 H_2 O = 9,3$; $Ca Cl_2, 6 H_2 O = 9,40$; $Na_2 CrO_4, 10 H_2 O = 12,0$; $Na_2 HPO_4, 12 H_2 O = 23,9$.

Des recherches ultérieures feront donc bien découvrir des exemples des points *R*, fig. 5, chez les courbes correspondant à la glace, pourvu que l'on n'étudie que les hydrates dont les points de fusion sont inférieurs à 0°. Un cas impossible est représenté fig. 6. Ici la courbe *QR* relative à la glace

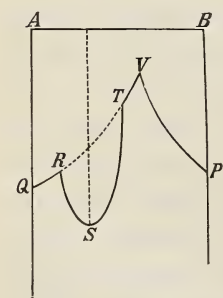


Fig. 6.

se terminerait au point cryohydratique *R*. L'hydrate, dont la composition et le point de fusion sont représentés par *S*, pourrait se rencontrer sur la courbe *RST*. Mais alors on verrait apparaître de nouveau de la glace sur la branche *ST* relative aux solutions les plus riches en sel; et cet état persisterait le long de la courbe *TU*, qui appartiendrait naturellement avec *QR* à une courbe *QRTU*, avec une partie

Inversement chez les systèmes, dans lesquels l'eau représente le constituant le moins fusible, — ainsi chez les systèmes où des gaz, des acides et des amines représentent le deuxième constituant, — nous trouverons à côté de points d'intersection de deux branches de nature différente, qui sont en majorité, des intersections entre deux branches correspondant à des solutions moins aqueuses, mais jamais nous ne verrons d'exemple de croisement entre branches appartenant aux solutions plus diluées.

La différence toutefois entre les points de fusion des sels constituants ne peut servir de base à une distinction d'une valeur générale entre les deux branches de la courbe. Si, en effet, on étudie une série de systèmes binaires, dans lesquels l'un des constituants reste toujours le même, tandis que l'autre est un élément quelconque d'une même classe de corps, on pourra rencontrer le cas où le point de fusion du deuxième constituant est situé plus bas que celui du premier pour quelques-uns des membres de la série, mais plus haut pour d'autres. Il serait cependant absurde de vouloir renverser la dénomina-

instable *RT*. L'impossibilité de ce cas peut être prouvée de différentes manières. On peut la déduire de la règle des phases, car en *R* et *T* on aurait, dans cette hypothèse, coexistence de glace + hydrate + solution. Or, sous pression constante, il ne peut y avoir deux phases solides et une solution (de deux constituants) qu' à une seule température. On peut arriver à la même conclusion en se servant de la méthode de représentation graphique des potentiels. La droite qui réunit les valeurs des potentiels de la glace et de l'hydrate n'ira en effet couper la courbe des potentiels qu' à une seule température déterminée.

De même, quand on établit les limites des domaines où n'existent que des phases isolées, les équilibres étant considérés sous pression de vapeur, on se heurterait à des contradictions incessantes, si l'on voulait admettre l'existence de glace en même temps que celle d'hydrate et de solution à deux températures différentes. La coexistence de glace et d'hydrate n'est donc possible qu' aux états représentés par une des branches de la courbe des hydrates, et non pas sur les deux.

tion des branches de la courbe. Cette dénomination reste donc purement arbitraire ¹⁾).

Nous pourrions résumer comme suit les résultats généraux obtenus jusqu'à présent :

Dans une solution de deux constituants ces deux corps sont en général équivalents au point de vue de la solubilité des phases solides possibles. Une différence plus ou moins grande de fusibilité fait tout simplement que des solutions présentant un excès d'un des constituants prennent une plus grande importance. Les points de fusion des combinaisons ont aussi une certaine influence ; la rencontre, en effet, de branches de courbe analogues devient d'autant plus probable que les points de fusion sont plus différents et que les compositions respectives le sont moins. Une grande différence de composition et des points de fusion voisins l'un de l'autre rendent au contraire plus probable la rencontre de branches de nature différente.

Il n'y a jusqu'aujourd'hui pas eu moyen de fixer des règles générales pour le nombre des combinaisons possibles de deux

¹⁾ J'ai signalé antérieurement une différence entre les deux branches de la courbe de solubilité, différence qui se montre quand on étudie les pressions de vapeur des solutions. Une série de solutions peut à cette occasion présenter une pression maxima ; l'autre série ne la présente point (voir *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 2, 1888, p. 465 et Bd. 4, 1889, p. 46). Cette différence résulte du fait qu'en général un liquide binaire change en s'évaporant de composition, les deux constituants n'étant pas également volatils. Souvent la volatilité suivra la même marche que la fusibilité. Les deux branches des courbes de solubilité sembleraient donc présenter une différence réelle dans la forme de leurs courbes de pression de vapeur. Mais on peut déjà prévoir que cette divergence n'existe pas d'une manière absolue. Ce que l'on sait des rapports entre la composition de la vapeur et celle de la solution dans un système binaire permet de conclure que celui des constituants qui, dans la solution, possède la prépondérance comparée à la phase solide, se trouvera encore plus en excès dans la vapeur dans certains cas, tandis que dans d'autres cas il n'en sera pas ainsi.

corps constituants, ni pour les rapports entre leurs points de fusion et ceux des constituants. On ne pourra donc jamais dire d'avance si le caractère général des courbes de solubilité sera donné par les fig. 3, 4, 5, ou par la combinaison de ces types.

Je ne parlerai pas maintenant des cas d'équilibre possibles quand les constituants ne peuvent donner en toute proportion un mélange liquide, et je passerai directement aux systèmes de trois constituants.

B. Systèmes de trois constituants.

Représentation graphique. L'étude des systèmes de trois constituants, au point de vue de l'équilibre entre la solution et les phases solides, n'a été entreprise que depuis quelques années. Cet ordre de recherches est destiné à prendre un développement considérable; et il semble donc à désirer que l'on s'entende sur le meilleur mode de représentation. Quelques mots donc à ce sujet.

M. van Rijn ¹⁾ a déjà fait remarquer qu'il est indifférent, dans la méthode de représentation graphique des potentiels, comment on exprime la composition des phases de trois constituants, pourvu que l'on choisisse comme unité une quantité telle que les masses des trois corps y contenus soient des fonctions linéaires des variables. Il a lui-même fait un choix qui ne me paraît pas très-heureux, prenant pour les systèmes de deux sels A et B , par exemple, et d'eau, comme variables: y , c'est-à-dire le nombre des molécules B , et k , le nombre de molécules d'eau contenues dans la phase, si l'on pose $A + B = 1$. Portant maintenant y et k sur un système de coordonnées rectangulaires, il obtient une bande de largeur égale à l'unité, qui s'étend à l'infini et ne permet pas de représenter des solutions très-diluées.

Nous avons choisi, M. Schreinemakers et moi,

¹⁾ *l.c.* p. 326.

comme variables x , le nombre de molécules A , et y , le nombre de molécules B contenues dans 100 mol. d'eau. Cette méthode a sur celle de M. van Rijn l'avantage que les solutions les plus fréquemment réalisées présentant un excès d'eau peuvent sans exception s'exprimer dans une même figure. Des sels anhydres et des solutions ne renfermant pas d'eau ne peuvent, il est vrai, pas être représentées. De plus, les deux modes de représentation ont le désavantage commun d'attribuer à l'eau une place exceptionnelle, que l'on pourrait sans doute justifier jusqu'à un certain point à l'égard des deux autres substances, quand celles-ci sont de même nature, des sels par exemple, mais qui en général doit être évitée. Il serait par exemple tout aussi propre, dans les systèmes récemment étudiés par M. L o b r y d e B r u y n ¹⁾, renfermant des sels, de l'eau et de l'alcool, d'exprimer la composition des solutions pour 100 mol. d'eau que pour 100 mol. d'alcool.

Il sera donc préférable de choisir un mode de représentation tel qu'il y soit attribué aux trois constituants la même valeur, et qu'en même temps on puisse exprimer toutes les phases imaginables, celles formées de trois aussi bien que celles formées de deux constituants.

M. G i b b s ²⁾ a déjà proposé une méthode qui réunit ces divers avantages. Il représente la composition de chaque phase par le centre de gravité d'un triangle, aux angles duquel on se représente les masses m_1 , m_2 , m_3 des trois corps. Le même mode de représentation a récemment été recommandé par M. le professeur Stokes, et employé par MM. Wright et T h o m p s o n ³⁾ dans l'étude des alliages ternaires. Si l'on prend, avec M. G i b b s, un triangle équilatéral d'une hauteur 1 (ou 100), et qu'on calcule la composition de manière que $m_1 + m_2 + m_3 = 1$ (ou 100), les distances du point aux trois

1) *Recueil trav. chim. des Pays-Bas*, T. 11, 1892, p. 112.

2) *Thermochem. Studien*, Deutsche Ausgabe, p. 141.

3) *Proc. Roy. Soc. London*, vol. 49, 1891, p. 174.

côtés du triangle seront numériquement égales à m_1, m_2 et m_3 .

L'équivalence des trois constituants se trouve donc, dans ce mode de représentation, complètement exprimée : et c'est ce mode qu'il faudrait, sans le moindre doute, recommander de préférence, si l'on avait à sa disposition du papier divisé en millimètres dans trois directions faisant entre elles des angles de 60° . Il est malheureusement assez difficile de porter sur le papier ordinaire une composition trouvée et de la lire sur la figure, alors même que l'on place horizontalement l'un des côtés du triangle.

Je pense donc qu'à cause de ces difficultés pratiques il vaut mieux choisir un mode de représentation quelque peu différent, et prendre un triangle rectangle isocèle tel que ABC , dans lequel on égale à 100 les côtés AB et AC (fig. 7).

Si maintenant on veut exprimer la composition d'une phase qui contient respectivement a, b, c mol. A, B et C ($a + b + c = 100$), on trouvera sans peine le point P par l'abscisse b et l'ordonnée c . La quantité a est en ce moment mesurée non par la distance entre P et BC mais par une des droites Pd et Pe . On la lira donc aussi sans peine sur la figure.

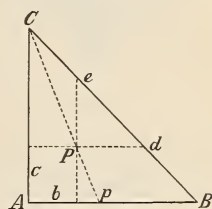


Fig. 7.

Celle-ci a perdu un peu de sa régularité, mais en revanche l'usage en est devenu bien plus commode. Avec ce mode de représentation d'ailleurs toutes les déductions graphiques (tout comme cela aurait lieu pour le triangle équilatéral) restent possibles telles que M. Schreinemakers les a données pour sa méthode ¹⁾.

Tous les systèmes formés de deux constituants s'expriment par les points des côtés, ceux formés de trois constituants sont représentés à l'intérieur du triangle.

Il s'agit donc maintenant, dans la résolution par voie gra-

¹⁾ Voir plus haut, p. 1.

phique des problèmes thermodynamiques, de mesurer les potentiels des phases pour une température et une pression données sur des verticales au plan ABC . Des solutions miscibles dans toutes les proportions des trois constituants (nous n'en envisagerons pas d'autres) donnent par ce procédé une série continue de points situés au-dessus de ce plan. Si nous élevons en A , B et C trois axes verticaux, la surface des

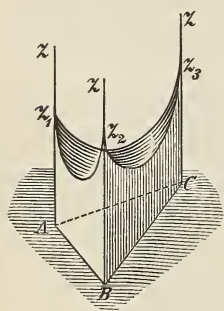


Fig. 8.

potentiels des solutions sera complètement limitée par les plans ABZ , ACZ , BCZ . On peut aussi démontrer par la méthode de M. van Rijn que la surface des potentiels sera tangente à ces trois plans, et que les courbes tangentes $z_1 z_2$, $z_1 z_3$ et $z_2 z_3$, de même que toute autre intersection avec un plan vertical quelconque, doit être convexe quand on l'examine par en-dessous. D'autre part, les points de contact de ces mêmes

courbes avec les axes sont situés de manière que Az_1 , Bz_2 , Cz_3 représentent les valeurs des potentiels pour 1 mol. des constituants isolés, à l'état liquide.

On trouvera comme plus haut la solution qui coëxiste avec une phase solide à l'aide du point de contact d'une tangente menée, à la surface des potentiels des solutions, du point exprimant les valeurs des potentiels de la phase solide. Ces derniers points seront situés sur les axes Az , Bz , Cz , si un des constituants apparaît comme phase solide; on les trouvera dans un des plans latéraux si c'est une combinaison binaire, et enfin dans l'espace au-dessus de ABC , si c'est une combinaison ternaire qui joue le rôle de phase solide.

Les projections de tous les points de contact, correspondant aux phases solides existant à une température donnée, sur le plan ABC , y dessineront l'isotherme de solubilité relatif à cette température. Cet isotherme sera constitué par un nombre de courbes égal à celui des phases solides, toutes ces cour-

bes devant être contenues dans l'intérieur du triangle ABC .

Toute variation de température (la pression restant la même) doit faire varier toutes les valeurs des potentiels. Nous aurons donc une figure 8 différente pour chaque température. Mais tous les nouveaux isothermes sont contenus dans l'intérieur du triangle ABC . On peut, dans beaucoup de cas, se contenter d'une représentation de cette nature, comme M. Schreinemakers l'a particulièrement fait ressortir. Si toutefois l'on a besoin de se rendre complètement compte des phénomènes, ou devra nécessairement avoir recours à une représentation dans l'espace, en portant les isothermes sur un axe des températures. La figure qui enveloppe ainsi les isothermes, les surfaces résultant de ceux-ci et les courbes dans l'espace, sera donc maintenant un prisme droit à base triangulaire $ABCT$. On peut évidemment, d'une façon tout à fait arbitraire, rendre horizontal ou vertical l'axe T . Pour rendre les figures plus claires je le placerai horizontalement.

Le triangle ABC , avec les courbes qui donnent, pour toutes les températures, la composition des solutions, peut alors être considéré comme la projection verticale de la représentation dans l'espace.

M. Meyerhoffer a essayé d'employer dans ses travaux un mode de représentation dans un plan, où l'on introduit cependant la température. Il y est arrivé en prenant la température comme abscisse et comme ordonnée le rapport de deux des constituants dans la solution. On déduira sans peine de la fig. 7 que pour une solution P le rapport $\frac{A}{B}$ s'exprime par le point p , où la droite CP coupe le côté AB . On trouvera d'une manière analogue les rapports $\frac{A}{C}$ et $\frac{B}{C}$. Le procédé de M. Meyerhoffer est donc une espèce de projection de la représentation dans l'espace que je propose sur l'une des faces de prisme ABT , ACT , BCT . Ce diagramme est sans doute propre à mettre en évidence certains points dans les

équilibres de solutions, mais le troisième constituant étant négligé il ne constitue qu'un mode de représentation fort imparfait. Il faudrait trois projections pour remédier à ce défaut.

Je crois ainsi avoir suffisamment montré l'utilité de la représentation dans l'espace et limitée que j'ai choisie, ou de sa projection verticale dans le triangle ABC . Je tâcherai de donner avec son concours une idée des phénomènes de dissolution dans un système de trois corps, en ne considérant toutefois que les cas les plus typiques.

1. Les constituants représentent les phases solides.

Le cas le plus simple imaginable est celui où les constituants du système forment à eux seuls les phases solides. Nous aurions un exemple de cette nature dans le système $H_2O(A)$, $AgNO_3(B)$, $KNO_3(C)$. Quoiqu'on n'ait pas étudié jusqu'ici systématiquement un cas de cette nature, il ne sera pas difficile de construire le diagramme général correspondant. Il sera nécessaire d'en faire une étude approfondie afin de bien comprendre les cas plus compliqués.

Considérons de nouveau la fig. 8 et supposons les valeurs des potentiels des constituants solides, Aa , Bb , Cc portées sur les axes verticaux. Commençons par la température de fusion la plus élevée, celle de C . A cette température les potentiels pour 1 mol. de C solide et liquide sont égaux. Un abaissement

de température rendra Cc plus petit que Cz_3 , et l'on peut alors mener de c des tangentes à la surface des potentiels des solutions. Leurs points de contact donneront une courbe qui commence au point de contact de la tangente menée de c à la courbe z_1z_3 et se termine en son point de contact avec la courbe z_2z_3 . La projection

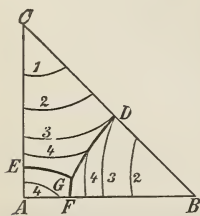


Fig. 9.

de la courbe de contact donnera toutes les solutions qui peuvent se trouver en équilibre avec C . Elle est également formée

d'une courbe (v. fig. 9) qui dans le triangle ABC marche de CA vers CB et comprend donc aussi bien des points exprimant des solutions renfermant C et A , C et B que des points relatifs aux solutions contenant C , A , B .

En général la courbe de contact s'éloignera, quand l'abaissement de température continue, de l'axe CZ ; sa projection s'éloignera donc de C .

Si l'on a fait descendre la température jusqu'au-dessous du point de fusion de B , des courbes prendront naissance qui représentent les solutions saturées de B ¹⁾, et s'étendront entre AB et CB . A ces températures l'isotherme des solutions saturées se compose donc de deux courbes séparées (2, 2). Plus la température devient basse, plus ces courbes se rapprochent, jusqu' à ce qu' enfin elles se rencontrent (3, 3). Ceci a lieu à la température à laquelle dans la fig. 8 la droite bc rencontre la courbe $z_2 z_3$.

Si l'on porte ces isothermes sur l'axe des températures, en dirigeant en avant les températures les plus élevées, on obtiendra un diagramme semblable à celui donné fig. 10. Les solutions accompagnées de C comme phase solide donnent une surface courbe CDP ; celles accompagnées de B comme phase solide donnent une surface DBQ . Ces deux surfaces se rencontrent en

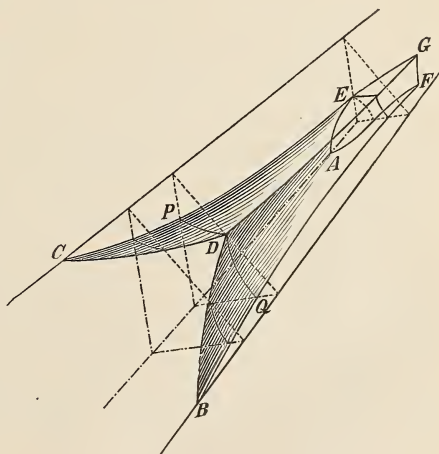


Fig. 10.

D . Le point D représente en même temps le minimum de température pour des solutions formées de $B + C$, puisque

¹⁾ Supposant qu' il n'existe pas de cristaux mixtes de C et B .

les courbes des solutions relatives à ce système binaire CD , et BD , se coupent en ce point.

Un abaissement de température encore plus considérable ferait se couper les deux courbes (4, 4 fig. 9) de l'isotherme avant qu'elles n'aient atteint BC . Ces points d'intersection représenteront donc des solutions, coexistant avec $B + C$ comme phases solides. Ils donneront, étant déterminés à différentes températures, la courbe DG (fig. 9 et 10).

Il pourra finalement apparaître à des températures situées au dessous du point de fusion de A des solutions renfermant A comme phase solide. La courbe correspondante se développera entre AB et AC (fig. 9). Ces courbes aussi s'éloigneront en général de A quand il y a abaissement de température; et, représentées dans l'espace, elles formeront la surface $AEFG$ relative à la phase solide A . Un abaissement de température ultérieur fera que cette surface rencontre les surfaces correspondant à B et C . Il a été admis, fig. 10, que cette rencontre a lieu d'abord en E avec la surface relative à C , et ensuite avec la surface correspondant à B en F . De ces deux points partent alors de nouvelles courbes dans l'espace se dirigeant vers de plus basses températures, EG pour les solutions coexistant avec $A + C$, FG pour celles coexistant avec $A + B$. Les courbes se rencontrent enfin elles-mêmes au point G , qui représente la solution existant en même temps avec les trois phases solides à une température déterminée, la température minima du domaine occupé par les solutions.

Si dans un système donné A représente l'eau, B et C , deux sels, E et F seront les points cryohydratiques des sels considérés séparément, EG et FG seront les courbes cryohydratiques correspondantes, G sera le point cryohydratique des deux sels. Ce cas spécial a dernièrement été traité par M. Schreinemakers¹⁾, qui a indiqué par la même occasion la manière dont les courbes d'un isotherme s'expri-

¹⁾ Voir plus haut. p. 50.

ment dans l'intérieur du triangle ABC (fig. 9) quand on passe de la température du point E à celui des points F et G . Je n'insisterai donc pas plus longtemps sur ce cas particulier.

Il résulte d'autre part des raisonnements qui précèdent que la courbe DG est elle-aussi équivalente aux courbes EG et FG , et qu'en conséquence le diagramme fig. 10 peut donner une représentation générale des équilibres de dissolution dans des systèmes de trois corps, qui ne contractent pas de combinaisons fixes entre eux. C'est ainsi qu'il s'appliquera sans le moindre doute à beaucoup d'alliages ternaires, à des mélanges d'eau, d'alcool et de sels anhydres, etc. La seule différence résidera dans l'étendue des courbes et des surfaces et dans l'ordre où seront placés les points de fusion A, B, C et D, E, F .

Ce qu'on obtiendra toujours à cette occasion, c'est une surface relative aux équilibres de dissolution avec un seul constituant, $AEGF$ pour A , $BDFG$ pour B , $CDGE$ pour C . Ces surfaces se coupent deux à deux en donnant trois courbes dans l'espace, qui représentent les équilibres de la solution avec deux des trois constituants. Ces courbes DG , EG , FG s'étendent des points de fusion communs des deux phases correspondantes, situés chacun dans une des faces latérales du prisme, au point G , le point de fusion commun des constituants, donnant en même temps la température minima pour toute solution qui renferme ces trois constituants. Les points D, E, F , qui représentent des températures minima pour les systèmes de deux constituants accompagnés d'une solution de ces deux mêmes corps, sont des températures maxima pour les mêmes systèmes accompagnés de solutions des trois constituants.

II. Des combinaisons binaires représentent les phases solides.

Considérons maintenant ce qui se passe quand à côté des constituants peuvent apparaître aussi, comme phases solides, des combinaisons de deux de ces corps. Leur composition

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. XXVIII. 7

sera toujours donnée par un point sur l'un des côtés du triangle. Chez les systèmes formés d'eau et de deux sels il y a donc équivalence entre les hydrates de l'un ou de l'autre de deux sels et les sels doubles anhydres.

Soit une combinaison que l'on puisse représenter par le point P (fig. 11), situé sur le côté AB . Si nous imaginons que dans la fig. 8 on élève en ce point une perpendiculaire, sur laquelle on mesure la valeur du potentiel PP' pour l'unité de combinaison (x mol. B , $1-x$ mol. A), on pourra mener de P' une série de tangentes à la surface des potentiels des solutions. Ces tangentes donneront une courbe de contact, qui rencontrera le plan ABZ en deux points de z_1, z_2 . La projection des courbes de contact sur ABC donnera également une courbe, telle que rpq , entourant le point P (fig. 11), et représentant toutes les solutions qui peuvent coexister avec la phase solide P à une température et une pression données.

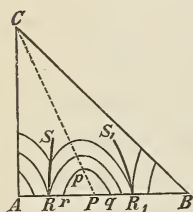


Fig. 11.

Les points q et r sont les projections des deux tangentes, menées de P' à la courbe z_1, z_2 , et représentent donc les deux solutions qui peuvent en général coexister avec P , si la solution ne renferme pas d'autres constituants que la phase solide. La droite CP coupe l'isotherme rpq au point p , qui donne donc la solution où

l'on trouve A et B dans les mêmes rapports que dans la phase solide. Les solutions rp présentent un rapport A/B plus considérable que P , les solutions pq un rapport plus faible. Elles peuvent de nouveau être distinguées comme première et deuxième branche de l'isotherme de solubilité; le choix de la dénomination demeurant arbitraire.

Le changement de forme des courbes avec la température peut être indiqué jusqu'à un certain point. Nous savons déjà qu'en général, quand la température s'abaisse, les points q et r s'éloignent l'un de l'autre et s'éloignent du point P . Il en est de même de p . Cette solution en effet peut être consi-

dérée comme résultant de l'addition du constituant C à la combinaison P . On peut donc aussi envisager la température, à laquelle p et P peuvent coexister, comme la température de fusion abaissée de P . Dès lors, quand il y a abaissement de température, il y aura en général augmentation de la teneur en C de la solution, et en conséquence augmentation de l'intervalle entre les points p et P . Il résulte de ceci que la courbe des solutions tout-entière doit acquérir un développement d'autant plus considérable que la température s'abaisse davantage au-dessous du point de fusion de P . Les isothermes successifs s'envelopperont les uns les autres, du moins au début, comme dans la fig. 11. Si on les porte de nouveau sur un axe des températures, il en résultera le système ci-contre (fig. 12), dans lequel la température va s'élevant en avant.

Le domaine tout-entier des solutions saturées par rapport à la phase P forme donc une sorte de voûte, établie sur le plan ABT , et limitée dans ce plan par la courbe de solubilité pure $r'Pq'$, qui exprime les solutions ne renferment pas C . La courbe $Pp p'$, située dans le plan $CC'pp'$, partage la voûte en deux parties, qui se distinguent par

un rapport A/B différent, plus grand que P dans la moitié gauche, plus petit dans la moitié droite. C'est ce que nous montrent aussi les deux branches $r'rP$ et $q'qP$ de la courbe de solubilité pure. Des exemples de voûtes pareilles ont déjà été rencontrés par M. Schreinemakers et moi dans l'étude des solubilités d'hydrates de chlorure ferrique en présence de HCl .

De même que, dans le système formé de deux constituants, la courbe $r'Pq'$ enveloppe les points relatifs aux solutions

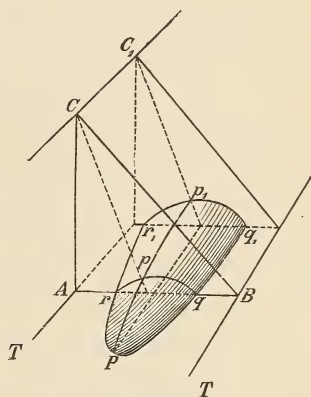


Fig. 12.

saturées par rapport à P , de même la voûte enveloppe les points exprimant les solutions analogues des trois constituants, tandis que les solutions non saturées sont situées en dehors de la voûte.

Toutes les solutions renfermées dans une voûte de cette nature ne pourront pas cependant être réalisées sans exception, car cela supposerait qu'elle est isolée, ce qui est impossible. De même que dans le domaine des deux constituants la courbe relative à P se raccorde de part et d'autre aux courbes exprimant les constituants A et B ou d'autres combinaisons de ces deux sels, de même la voûte correspondant aux solutions des trois constituants et à la phase P devra se raccorder, à droite et à gauche, à des voûtes de même nature, relatives à d'autres combinaisons solides ou aux constituants. On pourrait trouver de nouveau les rapports de voûtes de cette espèce à l'aide de la méthode de représentation des potentiels. On pourra cependant, même sans le secours de cette méthode, arriver à établir les points suivants.

Les sections des voûtes relatives à deux phases solides consécutives donneront en général un schéma tel que la fig. 13 ou la fig. 14. Dans la dernière figure, l'intersection

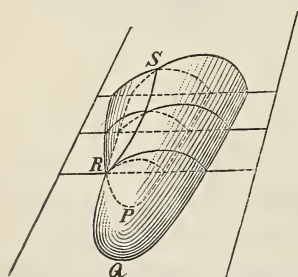


Fig. 13.

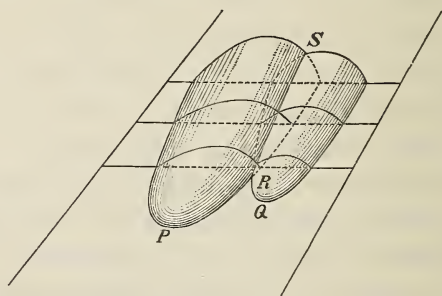


Fig. 14.

des deux voûtes a lieu entre des parties de nom différent; dans la première figure elle a lieu entre des parties analogues. Dans l'une et l'autre les parties instables des isothermes ont été représentées en pointillé. A des températures

élevées, les isothermes correspondant à P et à Q sont indépendants les uns des autres; ils sont tous deux stables dans la fig. 14; dans la fig. 13 celui relatif à P est instable, car il est complètement enveloppé par l'isotherme de Q , et se trouve donc compris dans le domaine des solutions sursaturées par rapport à Q .

En R il y a contact des deux isothermes. Ce contact est interne fig. 13, externe fig. 14. Aux températures inférieures ils se croisent et deviennent l'un et l'autre partiellement instables. La courbe RS , qui joint leurs points d'intersection, donne donc la limite des parties stables des deux voûtes. Nous avons jadis une température et une solution R uniques, pour lesquelles les deux phases renfermant A et B , c'est-à-dire P et Q , pouvaient coexister, la solution ne renfermant que A et B . Nous avons à présent une série de températures et de solutions coexistantes, représentées par RS , avec des proportions variables des trois constituants. La température maxima de cette courbe, d'après la représentation ici employée, est R . Des courbes de cette nature ont été déjà rencontrées dans nos recherches sur les systèmes de $H_2 O$, $H Cl$, $Fe_2 Cl_6$.

Les voûtes relatives respectivement à une des combinaisons et à un des constituants peuvent d'une manière analogue se rencontrer. Alors aussi il y a deux cas possibles, comme ceux des fig. 14 ou 13 (ou comme leur image symétrique). Il faut simplement remarquer que la voûte relative à un seul constituant est semblable à la moitié de la voûte relative à une combinaison binaire. La voûte correspondant à A sera semblable à la partie $P p' q'$ de la voûte fig. 12, la voûte relative à B ressemblera à la partie $P p' r'$ de la même surface. L'une et l'autre s'étendront du point de fusion du sel constituant vers les températures inférieures.

Si donc il n'existe qu'une seule combinaison P entre A et B , il y aura deux courbes telles que RS pour les solutions coexistant avec la combinaison et l'un ou l'autre des sels constituants. Dans la figure de projection 11 ces courbes RS

et $R' S'$ s'étendront du côté $A B$ vers l'intérieur du triangle. S'il y a plusieurs combinaisons entre A et B , chaque combinaison nouvelle fera apparaître une courbe analogue de plus.

Quant au trajet des courbes $R S$, un point doit être encore examiné de plus près. Une courbe de cette nature commence en R sur un côté déterminé de la surface en voûte correspondant à une certaine combinaison. Si on la poursuit toutefois du côté des températures inférieures, on pourra la voir passer du côté opposé, de manière à venir couper la courbe $P p p'$ (fig. 12). Cette circonstance serait révélée dans la figure de projection 11 par ce qu'il y aurait intersection avec la droite CP . Quand ce cas se présente, une solution contenant A et B dans les mêmes rapports que dans la combinaison P ne peut pas exister aux températures encore plus basses. Une solution de cette nature ne pourra donc plus être formée à l'aide de P et de C , mais elle devra déposer la phase qui se rencontre à côté de P sur la courbe $R S$. Ce cas a déjà été observé chez les sels doubles hydratés, quand on essayait de les dissoudre dans l'eau. Il pourra toutefois, en vertu de ce qui précède, se présenter chez toute combinaison binaire, quand on tâche de la dissoudre par l'addition d'un troisième constituant. Des sels doubles anhydres pourront donc, eux aussi, se décomposer à l'occasion en partie, quand on y ajoutera de l'eau; des hydrates de sels se décomposeront dans des conditions analogues par l'addition soit d'un deuxième sel, soit d'un acide, d'une base, ou d'alcool, etc. Il y aura en même temps élimination d'une autre combinaison binaire des mêmes constituants ou d'un de ces constituants. Comme $R S$ peut aussi bien que $R' S'$ couper CP (fig. 11), la décomposition d'un sel hydraté, par exemple, quand on y ajoute un troisième corps, pourra avoir lieu par élimination tout aussi bien de l'hydrate immédiatement inférieur que de l'hydrate immédiatement supérieur.

Un dernière remarque: les isothermes correspondant à une combinaison binaire P ne peuvent jamais acquérir un déve-

loppement tel qu'ils coupent CB par exemple. C'est ce qu'on peut déduire de nouveau de la fig. 8, dans laquelle une tangente menée d'un point du plan ABZ ne peut jamais rencontrer la surface correspondant à la solution, à cause de sa forme convexe, en un point de la courbe limite $z_2 z_3$. On peut d'autre part exprimer ces faits comme suit: une combinaison de A et B ne pourra jamais exister à côté d'une solution qui ne renferme que C et B , puisque dans tous les cas une certaine quantité de A passe également en solution.

Les phénomènes auxquels nous venons d'assister pourront se représenter de même chez les combinaisons binaires entre A et C et entre B et C . On peut donc attendre chez les divers systèmes une grande variété dans la manière dont les surfaces en voûte correspondant aux solutions saturées de chaque phase solide se rencontreront en formant les courbes qui expriment la coexistence de deux de ces phases. Il faut nécessairement que parmi tous ces cas se réalise celui où la surface en voûte correspondant à une combinaison binaire rencontre la surface relative au troisième constituant ou à une combinaison qui le renferme. De cette manière prennent naissance des courbes relatives à deux phases solides, qui diffèrent des courbes telles que RS que nous avons considérées jusqu'ici, lesquelles se rapportaient à deux phases ne renfermant pas à la fois le troisième constituant.

Considérons par exemple la rencontre de la surface en voûte correspondant à un combinaison de A et B , représentée par P (fig. 15), avec la voûte relative à Q , combinaison de C et A . A des températures telles que T_1 , légèrement inférieures à leurs points de fusion T_P et T_Q , les courbes de dissolution des deux corps sont encore indépendantes les unes des autres. Les deux combinaisons binaires ne peuvent donc pas encore coexister avec une même solution. A la température T_2 , il y a contact entre les deux courbes de dissolution, et P et Q peuvent exister ensemble en même temps que la solution unique R .

A des températures encore plus basses, telles que T_3 , les isothermes de dissolution iront se couper, mais cela donnera deux points d'intersection S et S' . Si nous nous rappelons que tous les points situés à l'intérieur d'une surface en voûte repré-

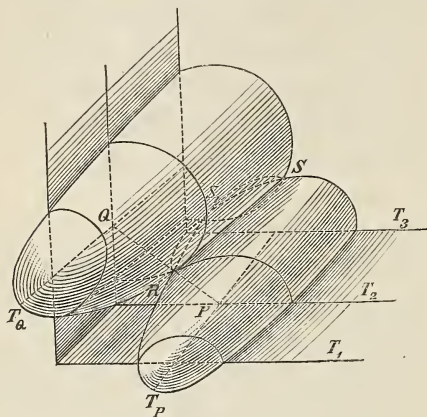


Fig. 15.

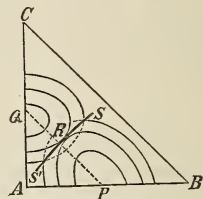


Fig. 16.

sentent des solutions instables, nous verrons sans difficulté que les parties des deux isothermes dessinées en pointillé deviennent instables. Tout ceci se montre en projection comme dans la fig. 16. La courbe SRS' donnera donc les solutions coexistant avec P et Q , et représentera dans la fig. 15 la courbe de séparation pour les parties stables restantes des voûtes relatives aux solutions, coexistant avec P et Q seuls. La représentation graphique des potentiels permet de déduire de la fig. 8 que le point de contact R des isothermes doit être situé sur la droite PQ (voir van Rijn, p. 113). La courbe SRS' atteint donc sa température maxima au point où la solution peut être formée dans un rapport déterminé des deux phases solides P et Q . Il n'en est plus ainsi des solutions appartenant aux deux branches RS et RS' . Parmi celles-ci les premières renferment un excès de A , les autres en renferment moins.

La courbe SRS' dans l'espace, représentant les solutions qui coexistent avec deux phases binaires de trois constituants, concorde donc absolument, dans sa forme et la signification

de ses deux branches, avec la courbe plane de dissolution, représentant une combinaison **unique** de **deux** constituants.

Des courbes dans l'espace analogues présentant deux branches ne se rencontrent pas seulement chez les systèmes de deux combinaisons binaires telles que P et Q , mais encore chez les systèmes tels que P et C ou Q et B . Il suffit en effet que les deux phases solides renferment ensemble les trois constituants. La droite qui réunit les points donnant leur composition respective passera toujours, dans ce cas, par le triangle ABC (fig. 16). Deux points d'intersection des isothermes sont alors toujours possibles, comme on le déduira sans peine de la fig. 8. La droite qui joint les valeurs des potentiels des phases solides est alors située dans l'espace au-dessus de ABC . Deux plans tangents peuvent ainsi être menés, par cette droite, à la surface qui exprime les potentiels des solutions, et il en résulte deux points de contact.

Nous n'avions pas rencontré de forme semblable chez les courbes RS (fig. 11, 13, 14), qui donnent les solutions coëxistant avec une phase binaire et une deuxième phase formée des mêmes constituants ou avec un de ces deux constituants. La raison de ce fait est évidente; la droite de jonction des deux phases coïncide dans ce cas avec un des côtés du triangle; et les isothermes relatifs aux deux phases solides ne peuvent avoir qu'un seul point d'intersection, car d'une droite située dans le plan ABZ (fig. 8) on ne peut mener qu'un seul plan tangent à la surface des solutions.

On pourra donc distinguer chez les systèmes de trois substances comme chez ceux qui n'en renferment que deux (voir p. 83) des courbes latérales telles que RS (fig. 11), et des courbes intermédiaires telles que $SR S'$ (fig. 16). Les premières n'ont qu'une seule branche et aboutissent dans la figure de projection à l'un des côtés du triangle. Ce point de terminaison est en même temps leur température maxima. Tandis que le point terminal d'une courbe latérale chez des systèmes de deux corps est situé au point de fusion d'un de ces consti-

tuants, il coïncide, chez les systèmes de trois corps, soit avec le point de fusion commun des deux phases solides appartenant à la courbe (fig. 14), soit avec le point où l'une des phases entre en fusion, en déposant l'autre (fig. 13).

Des courbes intermédiaires peuvent par contre présenter deux branches qui se rencontrent à la température maxima de la courbe, laquelle est en même temps le point de fusion commun des deux phases solides, — au moins pour les courbes considérées jusqu' à présent, relatives à des systèmes de combinaisons binaires et de constituants.

Les deux branches d'une courbe intermédiaire n'apparaîtront pas toujours chez les systèmes de trois substances, tout aussi peu que les deux branches de la courbe des solutions se montrent quand il s'agit d'une combinaison de deux corps seulement. Toute courbe intermédiaire en effet, quand on la poursuit de sa température maxima R dans la direction des températures inférieures, doit rencontrer quelque part une autre courbe, soit courbe intermédiaire ou courbe latérale, car en général un abaissement suffisant de température amènera la solidification d'un système liquide quelconque. Ainsi, dans les fig. 15 ou 16, la branche RS , quand entre P et A et entre Q et A ne se rencontrent pas d'autres combinaisons solides, rencontrera quelque part la surface en voûte correspondant aux solutions du constituant A . La courbe RS se termine donc en ce point, et se transforme en deux courbes nouvelles relatives à $P + A$ et $Q + A$, qui s'étendront jusqu' aux côtés AB et AC du triangle.

La branche RS' se terminera d'une manière analogue quand on la prolonge. On voit que de l'étendue que prendront les différentes surfaces en voûte dépendront entièrement la température et le degré de concentration auxquels se produira une rencontre de ces surfaces, et la nature des phases solides dont les courbes correspondantes viennent ainsi à se toucher. Nous pourrions observer de nouveau, de même que chez les systèmes de deux substances, le contact d'une branche d'une

courbe intermédiaire soit avec la branche analogue, soit avec la branche contraire d'une autre courbe intermédiaire. Pour quelques-unes de ces courbes nous trouverons donc les deux branches; d'autres ne seront représentées que par des parties plus grandes ou plus petites de l'une de ces branches. Dans ce cas le point de fusion commun R des phases n'existera pas.

Il faut toutefois que finalement toutes les courbes intermédiaires viennent se raccorder de nouveau à des courbes latérales. Dans tous les points d'intersection il y aura concours de trois courbes; la représentation dans l'espace nous montrera la rencontre de trois surfaces en voûte. Ces points représentent les seules températures auxquelles trois phases solides peuvent exister ensemble en même temps que leur solution commune. Dans la représentation dans l'espace, les courbes intermédiaires et latérales laisseront, entre elles et les parties adjacentes des voûtes, un espace libre creux. Celui-ci représente les solutions non saturées aux températures correspondantes par rapport à une phase solide quelconque, de même que dans la fig. 10, où se trouve représenté le cas le plus simple, celui où il n'y a pas de combinaisons solides des corps constituants.

La figure de projection donnera un réseau de courbes qui réunira les côtés du triangle, et qui en même temps développera davantage la figure 9. La fig. 17, par exemple, pourrait donner une représentation schématique d'un système, dans lequel A et B donnent deux combinaisons A_2B et AB ; A et C y forment de même deux combinaisons A_4C et A_2C ; B et C se combinent en donnant BC . Il a de plus été admis que les phases solides se succèdent dans la solution pure en présence d'une solution de composition intermédiaire.

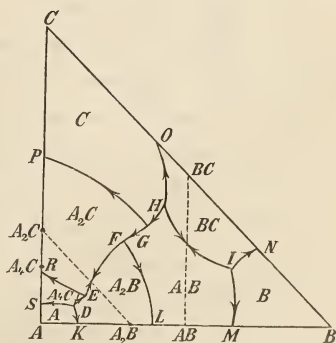


Fig. 17.

Le point K , par exemple, qui exprime la solution commune

de A et A_2B , sera situé entre A et A_2B , et ainsi de suite. Il n'y a que A_4C et A_2C pour lesquels on ait admis le cas contraire, celui où les deux combinaisons se rencontrent ensemble dans une solution plus riche en A que A_4C . R a pour cette raison été pris entre A et A_4C . Cette figure de projection suffira dans beaucoup de cas à donner une idée générale des conditions de solubilité; d'autant plus qu'il est très-facile d'indiquer sur cette figure la direction dans laquelle la température s'élève le long d'une courbe déterminée. Il suffit de se rappeler que sur chaque courbe latérale la température s'élève dans le sens du côté du triangle; que dans chaque courbe intermédiaire d'autre part l'élévation de température a lieu dans le sens de la droite joignant les points qui expriment la composition des phases solides appartenant à la courbe. C'est en se fondant sur ces deux règles que l'on a déterminé, dans la fig. 19, le sens des flèches donnant la direction dans laquelle la température s'élève.

On voit dans cette figure que les courbes intermédiaires EF et HJ présentent seules chacune une température maxima, appartenant à la solution exprimée par le point d'intersection de la courbe correspondante avec la droite A_2C , A_2B ou AB , BC . Les autres courbes intermédiaires n'ont qu'une seule branche et pas de point de fusion commun pour les deux phases.

Les points d'intersection de trois courbes ont aussi une double signification. Quelques-uns, tels que D , H , J sont des températures minima; les trois courbes qui s'y rencontrent se dirigent à partir de ces points vers des températures plus élevées. Ce cas se présente quand le point d'intersection se trouve à l'intérieur du triangle, dont les sommets donnent la composition des trois phases solides qui coexistent, en même temps qu'une solution, dans l'état exprimé par le point d'intersection. Cette circonstance permet de former la solution en question des trois phases solides; la solution D , par exemple, des phases A , A_2B et A_4C . La transformation qui s'opère en ces points quand il y a apport de chaleur est donc la fusion

commune des trois phases solides. Un cas pareil s'exprime aussi par le point G (fig. 9 et 10). Mais tandis que chez les systèmes dans lesquels n'apparaissent que les constituants comme phases solides, des points de cette nature sont les seuls possibles, il y a dans la fig. 17 encore des points de nature différente, tels que E, F, G . Ces points sont situés en dehors du triangle des trois phases solides: le point G par exemple se trouve en-dehors du triangle AB, A_2C, C . La solution G ne peut donc être formée de ces trois phases solides, mais seulement de deux phases, AB et C , avec élimination de la troisième A_2C . Nous trouvons, d'accord avec ces considérations, qu'à partir de G deux courbes se dirigent vers les températures plus élevées, et la troisième vers des températures plus basses. Il en est de même aux points E et F . La différence entre les points D, H, J d'une part et E, F, G de l'autre est semblable à celle que nous avons rencontrée chez les courbes correspondant aux systèmes de deux corps. Nous avons alors une température minima pour deux courbes, quand en leur point d'intersection les deux phases solides donnent, par fusion simultanée, la solution correspondante. Ici nous avons une température minima pour trois courbes, quand les trois phases subissent la fusion. Le premier cas nous avait au contraire donné une courbe dirigée vers les températures supérieures, et une autre vers les températures plus basses, quand au point d'intersection l'une des phases solides entrerait en fusion, l'autre se déposant. Nous avons à présent deux courbes dirigées vers les températures plus élevées et une vers les températures inférieures, quand au point d'intersection deux phases solides fondent en même temps, et que la troisième se dépose.

Les notions acquises par la considération de la fig. 17 se complètent par la représentation, dans cette figure, des parties possibles des isothermes, pour chaque phase, aux différentes températures. Elles constituent par leur ensemble le domaine des solutions saturées, qui se trouve donc enveloppé pour chaque phase solide par une quantité de courbes. Comme celles-ci

représentent les projections de courbes dans l'espace, il faut que l'on envisage la possibilité qu'elles se coupent, dans la fig. 17, en plus d'un point, quoique je n'aie pas tenu compte de ce cas dans ma représentation. Le nombre des courbes qui enveloppent le domaine d'une phase est au moins de deux (domaines de *A* et *B*); il y a, en ce cas, rencontre, d'une et d'autre part, des courbes latérales relatives aux solutions d'une phase solide avec la phase la plus proche. Les seuls exemples connus de cas de ce genre sont ceux relatifs à la délimitation du domaine occupé par la glace chez les systèmes formés d'eau et de deux sels, ne formant pas de sel double, qui ont été étudiés par M. Schreinemakers ¹). La représentation schématique fig. 7 permet d'attendre une délimitation analogue chez les domaines des sels anhydres.

Mais le nombre des courbes peut être plus grand que deux, quand deux courbes latérales ne sont pas réunies immédiatement, mais que la jonction a lieu au moyen d'une ou de plusieurs courbes intermédiaires, comme dans le domaine de *C* fig. 17. M. Schreinemakers a rencontré un cas semblable dans le domaine appartenant à la glace, pour deux sels pouvant former des sels doubles. Nous trouvons fig. 17 des domaines limités par trois, quatre ou cinq courbes. Le degré de complication pourra devenir d'autant plus considérable qu'il existe plus de combinaisons solides, et cette grande complication se rencontrera surtout dans les domaines des phases binaires, qui à cause de leur position peuvent rencontrer plus souvent d'autres domaines que ceux des corps constituants isolés.

Il est même peu probable qu'une combinaison binaire offrira

¹) Voir plus haut, p. 50. Dans les exemples de M. Schreinemakers, la transformation réalisée par apport de chaleur au point cryohydratique était toujours Glace + 2 sels \rightarrow solution. Chez les sels hydratés, la transformation suivante: 2 hydrates \rightarrow Glace + solution serait théoriquement possible. Elle n'a été toutefois pas plus observée que la transformation plus simple analogue chez les systèmes de deux corps, dont il a été question plus haut p. 86.

un domaine simplement limité par deux courbes latérales. S'il en était ainsi, comme cela se rencontre p. ex. fig. 18 pour le domaine BC , il en résulterait que les courbes HF et HG se dirigeraient vers les températures supérieures, la courbe HK au contraire vers les températures inférieures. La transformation qui s'accomplit en H doit être telle que le système de la courbe KH donne, par apport de chaleur, un des systèmes des courbes HF ou HG . Or, on trouve réunies en H : les phases solides B , C et BC et la solution H ; cette dernière toutefois ne prend point part à la transformation, parce que B et C peuvent, sans son concours, se transformer en BC).

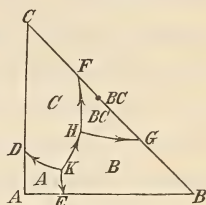


Fig. 18.

Il faut maintenant, en vertu de la direction des courbes, que la formation de BC à l'aide de B et C ait lieu avec absorption de chaleur. Or ce cas est peu probable. Si cependant on l'observait par hasard, la température à laquelle a lieu la transformation de BC en $B + C$ serait également indépendante de la nature du troisième corps A , et elle serait de plus toujours la même, comme dans la transformation des substances pures. H toutefois appartient à des températures plus basses que les points F et G , qui représentent les solutions de $B + C$, en présence desquelles BC peut exister en même temps que C ou B . Il résulte donc des considérations qui précèdent que si jamais la transformation de BC en $B + C$, dans une solution renfermant A , est possible, cette transformation ne peut avoir lieu, quand A fait défaut, au sein d'une solution, mais entre les substances sèches.

Si, au contraire, BC prenait naissance avec dégagement de chaleur, il devrait résulter, au point de transformation, d'un

1) Aux points de transformation D et J fig. 17, où l'on ne rencontre qu'un seul constituant parmi les phases solides, la solution prend toujours part à la réaction.

apport de chaleur, la décomposition de BC en $B + C$. La courbe relative à $B + C +$ solution marcherait donc de ce point vers les températures plus élevées, et les deux courbes relatives à $BC + C$ et $BC + B$ conduiraient vers des températures plus basses. Or, si BC peut exister en solution pure (sans A), en présence de B et C , les courbes qui prennent naissance par addition de A , et marchent, à partir de F et G , vers des températures plus basses, ne pourront se rencontrer. La fig. 19 donnerait donc, au lieu de la fig. 18, une

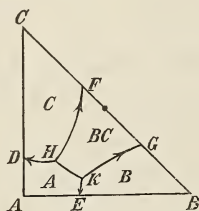


Fig. 19.

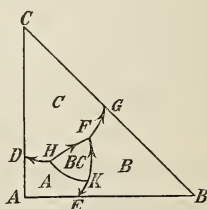


Fig. 20.

représentation schématique de la manière dont les courbes FH et GK se prolongent jusqu'à leur point de rencontre avec le domaine du corps constituant A . Il n'y a donc, dans ce cas, pas de température de transformation. Si celle-ci pouvait apparaître, les courbes devraient suivre à peu près le trajet représenté fig. 20, où à partir de F les courbes FH et FK , appartenant aux systèmes $BC + C$ et $BC + B$ comme phases solides conduisent vers les températures inférieures. La courbe FG , correspondant au système $B + C +$ solution marche, dans la même figure, vers les températures plus élevées. Mais alors le domaine relatif à BC est complètement enveloppé par d'autres domaines, et ne s'étend pas même jusqu'au côté BC . BC ne peut donc pas coexister dans ce cas avec la solution pure.

L'existence d'un point de transformation et l'existence de la combinaison en présence de solution pure s'excluent donc mutuellement, au cas où la combinaison prend naissance avec dégagement de chaleur.

Ce cas au contraire concorde avec le précédent en ceci qu'une transformation s'accomplissant au sein d'une solution qui outre $B + C$ renferme encore A , cette transformation ne peut se produire qu'entre substances sèches, quand A fait défaut. Dans la fig. 20 en effet, F appartient à une température plus basse que G tandis que G représente déjà la température minima pour des solutions composées de $B + C$.

Les cas spéciaux que nous venons de décrire peuvent se déduire aussi de considérations empruntées aux changements de position des valeurs des potentiels de BC par rapport à la droite qui joint ces valeurs pour B et C , et par rapport à la surface des potentiels des solutions. Quoique des considérations de cette nature soient très-utiles pour bien faire comprendre cet ordre de phénomènes, je les ai négligées pour ne pas trop allonger cette note.

On peut s'attendre, avec les circonstances particulières dans lesquelles s'opère la transformation d'une combinaison binaire en ses constituants, à ce qu'un cas de cette espèce sera rare. Aussi n'a-t-il pas été observé jusqu'ici chez les sels hydratés ni chez les sels doubles anhydres. Les règles que nous venons d'établir permettront toutefois d'étudier avec plus de facilité de nouveaux exemples.

III. Des combinaisons ternaires comme phases solides.

Quand des combinaisons des trois corps constituants apparaissent comme phases solides, les phénomènes de dissolution deviennent encore plus compliqués. Heureusement, la méthode de représentation graphique des potentiels nous permettra encore une fois d'embrasser d'une manière très-simple la forme générale des isothermes, et par suite celle des surfaces en voûte correspondant à des phases ternaires de cette nature. Du moment que cette forme est connue, il est facile d'envisager dans leur ensemble les phénomènes qui se passent quand des phases

ternaires se rencontrent soit entre elles, soit avec des phases binaires, soit avec les corps constituants.

Des phases ternaires de cette nature sont par exemple les sels doubles hydratés. Les expériences de dissolution entreprises jusqu'aujourd'hui n'ont pas cependant mis en lumière la forme générale des isothermes. Je me propose pour cette raison de déterminer cette forme à l'aide de la méthode de représentation graphique des potentiels.

Si dans le triangle ABC (fig. 21) A représente de l'eau, B et C deux sels, chaque sel double hydraté peut s'exprimer par un point S dans l'intérieur du triangle. Imaginons de nouveau que ce triangle soit la base de la fig. 8, et élevons au point S une perpendiculaire SS' à cette base, d'une hauteur égale à l'unité de phase solide (x mol. B , y mol. C , $1 - x - y$ mol. A). Au point de fusion T de cette phase, le point S' sera situé dans la surface des potentiels des solutions. A une température plus basse T_1 , ce point S sera situé au-dessous de la même surface, et par suite on pourra mener par ce point, à la surface, une série de tangentes, dont les points de contact donneront, à cause de la forme convexe de la surface, une courbe fermée. Leur projection sur le plan ABC donnera également une courbe tout autour du point S . Cette dernière courbe exprimera les différentes solutions susceptibles d'existence à la température T_1 , en présence de la phase solide S .

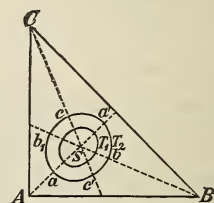


Fig. 21.

Un abaissement ultérieur de température au-dessous du point de fusion T donnera en général à la courbe une plus grande extension. On peut, en effet, rapporter ce cas à celui des phases binaires, si l'on considère successivement les solutions qui ne diffèrent de S que par leur teneur en le troisième corps constituant; a et a_1 présentant par exemple le même rapport $\frac{B}{C}$ que S , et ainsi de suite. S peut être envi-

sagé, à l'égard des couples de solutions aa' , bb' , cc' , comme une combinaison binaire, et nous avons vu précédemment qu'en général les couples de points aa' etc. s'éloignaient les uns des autres et s'éloignaient de S , quand il y avait abaissement de température.

Les isothermes successifs s'envelopperont donc les uns les autres et envelopperont également S . Si on les porte sur un axe des températures, ils donneront une surface en voûte fermée de toutes parts, qui se prolongera en une pointe mousse du côté de la température de fusion, et ressemblera à un dédoublement de la voûte Ppq fig. 12. Cette voûte enveloppe de nouveau tous les points qui expriment des solutions saturées par rapport à S ; des solutions non-saturées sont situées en dehors de la surface.

Des isothermes fermés de cette nature n'avaient encore été rencontrés dans aucune des séries de recherches sur les sels doubles hydratés. Cette forme doit cependant être reconnue maintenant comme générale. Mais on a d'ordinaire opéré à des températures de beaucoup inférieures à la température de fusion. La plus grande extension que prennent alors les isothermes fait attendre que leur réalisation complète sera empêchée par la rencontre avec les isothermes relatifs à d'autres phases, ce qui était également le cas dans tous les exemples étudiés jusqu'à présent. Des isothermes complets de cette nature ont toutefois déjà été rencontrés par M. Schreinemakers et moi chez une combinaison ternaire, à point de fusion bas, de $Fe_2 Cl_6$, HCl et H_2O .

Pour ce qui concerne le rencontre des isothermes ou de la surface en voûte correspondant à une combinaison ternaire avec ceux d'autres phases, la variété des cas possibles sera naturellement encore beaucoup plus grande que chez les phases binaires; d'autant plus qu'un système de trois corps peut montrer aussi plusieurs combinaisons ternaires. Sans développer en détail ce sujet, il est facile de déduire des raisonnements relatifs aux phases binaires que l'intersection de

la voûte correspondant à une phase ternaire avec la voûte d'une autre phase quelconque, ternaire, binaire ou simple, donnera toujours des courbes intermédiaires: c'est-à-dire des courbes chez lesquelles on peut rencontrer deux branches qui se rejoignent en un point donnant une température maxima.

Ce point de température maxima était toujours, pour les courbes intermédiaires correspondant soit à deux phases binaires, soit à une phase binaire et une autre simple, le point de fusion commun des deux phases en présence. Chez les courbes intermédiaires exprimant un système dont une des phases est ternaire, on peut trouver réalisé, outre le cas que nous venons de citer, celui où, à la température maxima il y a, par apport de chaleur, fusion de la phase ternaire avec élimination de l'autre phase appartenant à la courbe intermédiaire. Cette différence est en rapport avec le fait que, comme dans les fig. 13 et 14, le contact des isothermes peut à la température maxima être aussi bien interne qu'externe.

Il peut d'ailleurs parfaitement arriver que chez les courbes intermédiaires correspondant à des phases ternaires, la température maxima, de même que dans les cas précédemment décrits, ne soit pas susceptible d'existence, seule une partie plus ou moins grande de l'une des branches prenant naissance.

Le seul exemple connu jusqu' à présent d'une température maxima a été observé par M. Schreinemakers pour la courbe intermédiaire correspondant à la glace et le sel double hydraté $CuCl_2, 2NH_4Cl, 2H_2O$. Ici la température maxima de la courbe était le point de fusion commun des deux phases solides. Le second cas possible pourra être attendu avec plus de raison lorsque les deux phases solides sont des combinaisons ternaires.

Le domaine d'une phase ternaire sera enveloppé par trois courbes au moins. En tous les points d'intersection il y aura confluence de trois courbes; et la transformation, qui s'accomplit

dans les circonstances exprimées par ces points entre les trois phases solides et la solution, soit par apport soit par enlèvement de chaleur, pourra sans peine être déterminée dans chaque cas particulier. Il suffira de comparer la position du point qui représente la solution avec le triangle résultant de la réunion des points, exprimant les compositions des trois phases solides. Il n'y a qu'un des sels doubles hydratés étudiés jusqu'à présent pour lequel on connaisse complètement le domaine de ses solutions saturées; c'est le sel $K_2SO_4, MgSO_4, 6H_2O$. Les recherches de M. van der Heide ¹⁾ ont montré que le domaine correspondant à ce sel est enveloppé par les courbes intermédiaires relatives à $D + MgSO_4, 7H_2O$; $D + MgSO_4, 6H_2O$; $D + K_2SO_4$, et $D + D'$ (D étant le sel double en question et $D' = K_2SO_4, MgSO_4, 4H_2O$). La position, en dehors de ce domaine, du point qui représente D montre que pour le sel double D il n'y a pas de point de fusion possible, comme cela paraît être le cas pour la grande majorité des sels doubles hydratés.

L'étude ultérieure des phénomènes de dissolution des phases ternaires promet de mettre au jour bien des particularités intéressantes. Les résultats généraux auxquels on sera conduit dans chaque cas spécial ont été établis dans le présent travail. Ils serviront de guide, un guide utile, et à mon avis même indispensable, quand il s'agira de résoudre les difficultés parfois très-sérieuses qui ne manqueront pas de se produire.

Afin de faciliter le coup d'œil général sur mes résultats, je réunis ci-dessous en tableau les différents caractères des courbes et de leurs points d'intersection, chez les systèmes formés de deux ou trois constituants. Les différentes phases solides s'exprimeront par S_1, S_2 etc., la solution sera désignée par L .

¹⁾ Dissertation, Amsterdam 1893.

Caractères des courbes des solutions,

Nature des courbes.	Phases solides appartenant à la courbe.	Transformation à la température maxima de la courbe, avec absorption de chaleur.
---------------------	---	--

A. Deux corps constituants.

Courbe latérale.	Une seule phase simple	$S \rightarrow L$
C. intermédiaire.	Une seule phase binaire	$S \rightarrow L$

B. Trois corps constituants.

Courbe latérale	Deux phases binaires	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
	Une simple + une binaire	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
	Deux phases binaires	ou $S_1 \rightarrow L + S_2$
Courbe interméd.	Une simple	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
	+une binaire	
	Deux binaires	renfermant ensemble les trois corps.
	Une simple + une ternaire	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
	Une binaire + une ternaire	ou $S_1 \rightarrow L + S_2$
	Deux phases ternaires	

Caractères des points d'intersection.

Courbes qui se rencontrent.	Le point d'intersection est une température minima pour :	Transformation au point d'intersection avec absorption de chaleur.
-----------------------------	---	--

A. Deux corps constituants.

Deux courbes latérales	les deux courbes	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
Une courbe latérale et une interméd.	les deux courbes	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
Deux courbes intermédiaires	ou une seule courbe	$S_1 \rightarrow L + S_2$

B. Trois corps constituants.

Trois courbes latérales	les trois courbes	$S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow L$
Deux courbes latérales et une interméd.	les trois courbes	$S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow L$
Une courbe latérale et deux interméd.	ou deux courbes	$S_1 + S_2 \rightarrow L + S_3$
Trois courbes intermédiaires		

Nous avons rencontré, dans le présent travail, plus d'un exemple de températures maxima chez les courbes des solutions correspondant à deux phases solides. Ces exemples ne sont que des cas particuliers de la loi déjà établie par M. Gibbs par voie analytique et au moyen de la méthode de représentation géométrique des potentiels: en général la température de trois phases coexistantes de trois constituants est, sous pression constante, un maximum (ou un minimum), si la

composition des phases obéit à la condition que l'une d'elles peut être formée par combinaison des deux autres (voir pp. 119 et 152 de la traduction de M. Ostwald). Cette loi, comme tant d'autres, était restée sans usage jusqu'à présent. Ce n'est que maintenant, que les recherches expérimentales sur les systèmes de trois constituants ont fait quelque progrès, que l'on peut juger de sa grande importance.

Une étude analytique spéciale à l'aide du potentiel a été faite par M. Lorentz, dans le cas d'équilibre de deux sels doubles hydratés en présence de solution (voir le travail de M. Schreinemakers: plus haut, p. 50).

LEYDE, Laboratoire de Chimie inorganique
de l'Université, juillet 1893.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

THÉORIE THERMODYNAMIQUE DE LA CAPILLARITÉ, DANS L'HYPOTHÈSE D'UNE VARIATION CONTINUE DE DENSITÉ,

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Introduction.

Laplace considérait les phénomènes capillaires comme du domaine de la statique. Gauss partageait ces idées: ce fut en appliquant le principe des vitesses virtuelles, qui permet de trouver, en statique, les conditions de l'équilibre, qu'il arriva à formuler les lois de ces phénomènes. Ni l'un ni l'autre de ces auteurs ne suppose que les molécules soient en mouvement thermique dans la masse même du corps comme dans la couche limite; et si l'on se rappelle à quelle époque leurs théories ont été formulées, ceci ne peut guère nous surprendre. Les molécules sont donc, pour eux, en repos; si elles l'étaient réellement, le phénomène serait, en effet, d'ordre purement statique. Mais une telle hypothèse est en opposition directe avec les idées actuelles sur la nature de la chaleur, qui supposent les molécules continuellement animées de mouvements rapides. Le phénomène doit, suivant cette nouvelle théorie, être bien au contraire de nature thermodynamique; et ce n'est pas en appliquant un principe, valable seulement en statique, que l'on découvrira les lois de la capillarité; il faut partir d'un principe qui nous montre dans quelles con-

ditions une substance se trouve en équilibre thermodynamique. Un tel équilibre n'est pas un état de repos, mais un état stationnaire de mouvement.

Une théorie thermodynamique de la capillarité avait déjà été développée par M. Gibbs. Son mémoire „On the equilibrium of heterogeneous substances” est en grande partie consacré à l'étude de ces phénomènes; l'auteur emploie plus de cent pages à expliquer leur nature et traiter de leurs applications plus ou moins connues. L'équation (502) du travail de M. Gibbs peut être considérée comme renfermant la théorie nouvelle.

M. Gibbs fait lui même remarquer (p. 432, en note) que l'on pourrait interpréter les phénomènes capillaires d'une manière complètement différente. Or, des circonstances qu'il est inutile de rapporter ici m'ont conduit à concevoir une théorie toute différente de ces phénomènes; il me semble qu'il peut y avoir quelque intérêt à la faire connaître, d'autant plus qu'à mon avis des objections peuvent être élevées contre une supposition, dont M. Gibbs a besoin pour arriver à son équation fondamentale (502).

D'ailleurs, suivant la théorie de M. Gibbs, les phénomènes capillaires n'apparaissent que s'il y a discontinuité entre les milieux en présence. Le chapitre de son ouvrage traitant de la capillarité porte, en effet, le titre: „Influence of surfaces of discontinuity” etc. Au contraire, la méthode que je me propose d'exposer dans ces pages ne se prête pas à un développement complet à moins d'admettre que dans la couche limite et dans son voisinage la densité du corps varie d'une manière continue. Il ne sera pas sans intérêt de montrer que les deux hypothèses, en apparence si contradictoires, conduisent, pour la tension et l'énergie capillaires, à des quantités du même ordre de grandeur.

Le principe thermodynamique d'équilibre.

§ 2. Le principe thermodynamique d'équilibre peut être formulé comme suit: Une matière se distribue dans un espace donné de telle manière que pour une énergie donnée l'entropie atteigne un maximum.

Ce principe, que M. Gibbs prit pour base de ses recherches, est déjà contenu en germe dans le travail de Clausius. Ce dernier montra en effet que si des processus non-réversibles peuvent être effectués, et qu'il n'y a donc évidemment pas d'équilibre, l'entropie de l'ensemble augmente.

La vérité de cette proposition se laisse démontrer sans peine dans un ou deux cas de non-réversibilité, comme par exemple dans le cas d'inégalité de température ou d'une différence finie de pression. Mais ces faits sont encore bien loin de permettre logiquement la conclusion qu'un maximum d'entropie implique nécessairement un état d'équilibre; donc on doit reconnaître que le principe en question n'est par là nullement démontré. Il est tout au plus rendu probable.

Et cependant, la vérité du principe d'équilibre thermodynamique ne peut pas plus être mise en doute que celle de plusieurs autres principes pareils, qui ont été déduits par généralisation de ce que l'observation nous révéla dans des cas particuliers. La loi de la conservation de l'énergie n'a pas, à mon avis, de base logique plus sûre.

L'entropie totale peut être représentée par $\int \rho \eta dk$; dk exprimant l'élément de volume dans l'espace donné, ρ la densité dans cet élément, et η l'entropie pour l'unité de masse, lorsque cette masse se trouve dans l'état existant dans l'élément de volume considéré.

De même, $\int \rho \epsilon dk$ exprime l'énergie totale, $\int \rho dk$ la quantité de matière donnée.

Le principe d'équilibre veut donc que si

$$\int \rho \, d k = c_1,$$

$$\text{et } \int \rho \, \varepsilon \, d k = c_2,$$

la matière se distribuera dans le volume donné de telle manière que $\int \rho \, \eta \, d k$ atteindra une valeur maxima.

En d'autres termes, quand l'équilibre est établi, on aura

$$\delta \int \rho \, \eta \, d k = 0$$

lorsque, en même temps, $\int \rho \, \varepsilon \, d k = c_2$

$$\text{et } \int \rho \, d k = c_1.$$

Mais on peut renverser comme suit le principe d'équilibre: Une matière donnée se distribue dans un espace donné de telle manière, que pour une valeur donnée de l'entropie totale, l'énergie totale ait une valeur minima; ou bien on aura

$$\delta \int \rho \, \varepsilon \, d k = 0,$$

lorsque

$$\int \rho \, \eta \, d k = c_1,$$

$$\text{et } \int \rho \, d k = c_2.$$

La forme enfin, sous laquelle le même principe s'applique le plus facilement, sous laquelle aussi j'en ai fait usage entre autres dans ma „Théorie moléculaire” etc. (*Arch. néerl.* T. XXIV), et que je me propose d'appliquer dans le présent travail est la suivante: Une substance donnée se distribue dans un espace donné, à une température donnée, de telle manière que $\int \rho (\varepsilon - \tau, \eta) \, d k$ devienne un minimum.

Cette troisième forme se déduit de la deuxième comme il suit. Représentons par l un facteur constant; il faut, en vertu des règles du calcul des variations, que l'équation

$$\delta \int \rho (\varepsilon - l \eta) dk = 0,$$

$$\text{quand } \int \rho dk = c_2,$$

soit équivalente à l'équation

$$\delta \int \rho \varepsilon dk = 0,$$

$$\text{quand } \int \rho \eta dk = c_1,$$

$$\text{et } \int \rho dk = c_2.$$

En d'autres termes, toute solution qui satisfait aux trois dernières équations, satisfait aussi aux deux précédentes, et réciproquement. Il importe seulement de bien définir la signification de l ; ce qui se fera par exemple en prenant, dans l'équation $\int \rho (\varepsilon - l \eta) dk$, la température pour un des paramètres qui déterminent l'état en un des points de l'espace.

Si les autres paramètres, choisis arbitrairement, ne changent pas — si, par conséquent, la densité reste elle aussi constante —, il vient

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} - l \frac{d\eta}{d\tau} = 0.$$

Comparant cette équation à une des premières équations de la théorie mécanique de la chaleur

$$\tau d\eta = d\varepsilon + p dV,$$

nous verrons que l représente la température τ , qui, pour qu'il y ait équilibre, doit donc être constante.

Cette troisième forme du principe d'équilibre est plus simple dans l'application que les deux précédentes, parce que les trois équations sont réduites à deux, sans que la généralité

de la solution en souffre. La condition supplémentaire de la constance de τ_1 n'exclut aucun état d'équilibre imaginable. Elle est plus simple aussi pour cette raison, que l'expression $(\varepsilon - \tau_1 \eta)$, qu'on appelle l'énergie libre, peut être immédiatement trouvée à l'aide de l'équation d'état, du moins pour ce qui concerne des phases homogènes.

Il y a encore une quatrième forme sous laquelle on peut exprimer le principe thermodynamique d'équilibre. On pourrait la formuler comme suit: Une matière donnée se distribue, à une température et une pression données, de telle manière que la valeur totale de

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$$

devienne un minimum. Il ne serait pas difficile de déduire cette forme de la précédente. Elle donne des solutions qui s'appliquent nécessairement aux seuls cas où la pression reste constante, et où les forces extérieures sont, en conséquence, exclues. Elle est donc moins générale que la troisième forme.

§ 3. Application à l'équilibre d'une seule substance, les phénomènes capillaires n'entrant pas en considération.

L'état qui règne en un point quelconque de l'espace donné se trouve déterminé, la température étant également connue, par la densité ou le volume spécifique. Ceci ne veut toutefois pas dire que la grandeur ε ou $\varepsilon - \tau_1 \eta$ soit, elle aussi, complètement déterminée par cette densité. Elle dépend également de la densité dans les points voisins. Mais l'erreur, que nous commettrons en général en posant cette grandeur uniquement dépendante de la densité au point considéré même, disparaîtra complètement quand l'état d'équilibre cherché exige également une distribution homogène de la substance. Il ne reste alors plus d'erreur que pour les limites, où la substance se trouve en contact avec les parois. Dans le cas où la substance se sépare dans le vase en deux parties de densité

inégale, l'erreur existera également pour une autre couche, savoir la couche limite des deux corps. Si, enfin, l'état d'équilibre est tel que, dans toute l'étendue du vase, il règne une densité différente, comme dans une substance soumise à l'action de la pesanteur, l'erreur subsistante, quoique extrêmement faible, devient générale. Dans toutes ces circonstances c'est à des phénomènes de capillarité que l'on a affaire. Si nous admettons en conséquence que la grandeur ε , et par suite aussi $\varepsilon - \tau, \eta$ soit déterminée, en chaque point de l'espace, par la densité en ce point, nous trouverons les conditions d'équilibre en négligeant les phénomènes capillaires.

Ces conditions seront données par les équations

$$\delta \int \varrho (\varepsilon - \tau, \eta) dk = 0$$

$$\text{et } \int \varrho dk = C;$$

ou, si l'on représente $\varepsilon - \tau, \eta$ par ψ , par les équations

$$\delta \int \varrho \psi dk = 0$$

$$\text{et } \int \varrho dk = C.$$

L'application de ces formules peut être ramenée au calcul de la variation d'une intégrale sans conditions accessoires, en soustrayant un nombre constant de fois la deuxième intégrale de la première, et en posant ensuite

$$\delta \int \varrho (\psi - \mu_1) dk = 0,$$

$$\text{ou } \int \delta \varrho dk \left\{ \psi + \varrho \frac{d\psi}{d\varrho} - \mu_1 \right\} = 0.$$

Il faut donc qu'en un point quelconque de l'espace, on ait

$$\psi + \varrho \frac{d\psi}{d\varrho} = \mu_1,$$

$$\text{ou } \psi - V \frac{d\psi}{dV} = \mu_1,$$

ou encore

$$\varepsilon - \tau, \eta + p, V = \mu_1.$$

La densité en chaque point de l'espace doit donc être telle que les deux grandeurs τ_1 et μ_1 aient partout la même valeur, S'il n'y a pas de forces extérieures qui agissent, il y a encore une troisième quantité, à savoir la pression p , qui doit satisfaire à la même condition.

Cette dernière règle se déduit de l'équation différentielle

$$d\varepsilon - \tau_1 d\eta + p dV + V dp = 0.$$

Comme, lorsque ε n'est pas fonction des coordonnées, on a

$$d\varepsilon = \tau_1 d\eta - p dV,$$

dp sera 0 ou $p = \text{constante} = p_1$.

La condition de l'égalité des trois grandeurs τ_1 , μ_1 et p_1 ne peut être satisfaite, dans le cas d'une seule et même substance, que si l'on se représente une phase unique homogène ou deux phases de cette espèce occupant toute la capacité du vase ¹⁾.

Les conditions que nous venons de trouver font que la première variation de l'intégrale $\int \varrho (\psi - \mu_1) dk$ est égale à zéro. Pour que ces conditions puissent réduire l'intégrale à un minimum, il faut que $\delta^2 \int > 0$. Or

$$\delta^2 \int \varrho (\psi - \mu_1) dk = \frac{1}{2} \int \left(\delta \varrho \right)^2 \frac{\partial^2 [\varrho (\psi - \mu_1)]}{\partial \varrho^2} dk,$$

$$\text{ou } 2 \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} + \varrho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varrho^2} > 0.$$

Cette dernière condition se simplifie quand on introduit dans les formules, à la place de ϱ , la valeur de $\frac{1}{V}$; elle devient alors

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} > 0,$$

$$\text{ou } - \frac{\partial p}{\partial V} > 0.$$

¹⁾ Voir fig. 1 de la Théorie molécul. *Arch. néerl.* T. XXIV, p. 6. C'est la figure 2 du présent Mémoire.

Toute quantité quelconque de substance ne peut donc pas se distribuer dans un vase de capacité déterminée de manière que la phase soit homogène; ou bien, si la quantité est supposée donnée, soit par exemple l'unité de masse, cette quantité ne peut pas se distribuer d'une manière homogène dans un vase de capacité quelconque. C'est seulement quand le volume a une valeur telle que la ligne des ψ présente sa concavité vers le bas pour les états homogènes ¹⁾, que la phase est stable. Il y a au contraire instabilité pour les volumes compris entre les points d'inflexion de la courbe; et dans ces cas l'homogénéité de phase ne saurait être réalisée. Il faut alors que la substance se partage en deux phases différentes, chacune de la densité donnée par les volumes correspondants aux points de contact de la double tangente. Et même lorsque l'état serait stable dans le cas d'homogénéité et que la séparation en question est néanmoins possible, la phase homogène, en règle générale, ne se montrera pas. Dans ces circonstances, la valeur totale de ψ satisfait bien à la condition d'une valeur minima. Mais si la séparation se réalise, la somme des valeurs de ψ devient, pour les deux couches, encore plus petite; et cet état présente aussi une stabilité plus grande. La somme des valeurs de ψ est donnée dans ce cas par un point sur la double tangente. On voit donc que la stabilité d'un état montre bien que celui-ci peut se réaliser; mais que la démonstration de la stabilité d'une phase demande, pour être complète, que l'on recherche s'il n'y a pas d'autres états possibles, pour lesquels la valeur totale de ψ est inférieure à la valeur minima trouvée. Y-a-t-il séparation, on trouvera certains points, à savoir ceux placés dans la couche limite, pour lesquels la valeur de $\varepsilon - \tau, \eta$ n'est pas seulement une fonction de la densité, ce qui pourtant a été supposé pour tous les points de la masse remplissant le vase. En d'autres termes, les conditions trouvées,

¹⁾ Voir fig. 2 l. c. pag. 7.

auxquelles les deux phases coexistantes doivent satisfaire, restent encore sujettes à l'objection qu'elles ont été obtenues par une voie insuffisante.

§ 4. Déduction de l'état d'équilibre, en tenant compte de la capillarité.

On arriverait à donner une solution complète du problème de la capillarité, si l'on était en mesure d'exprimer pour chaque point la grandeur $\varepsilon - \tau, \eta$ en fonction de la densité au point même, et des différences de densité avec les phases environnantes jusqu' à la distance limite où les forces moléculaires se font sentir. On doit donc décrire autour de chaque point comme centre une sphère de rayon égal à cette distance, supposer dans l'intérieur de cette sphère une distribution de matière quelconque, et se trouver alors en mesure d'exprimer l'énergie et l'entropie, pour la densité au centre, en fonction de cette densité et d'autant de paramètres qu'il est nécessaire pour la densité environnante. En choisissant ainsi arbitrairement cette distribution de la densité dans la sphère d'action on devra naturellement se laisser guider par ce qui nous est connu d'avance au sujet de l'état d'équilibre. On devra alors avoir égard aussi bien à des sauts brusques de densité qu' à des variations continues. Celles-ci auront lieu dans tous les cas. De même qu'une couche d'un corps gazeux, condensée sur un corps solide, présentera un changement de densité continu, quoique rapide, ainsi la vapeur au-dessus d'un liquide subira certainement une condensation qui, à l'origine tout au moins, sera continue.

Cependant, la difficulté que l'on éprouve à exprimer l'énergie quand, dans le voisinage d'un point, il y a discontinuité dans la densité, m'a conduit à ne soumettre au calcul que le cas de variations continues. Ce n'est pas, il est vrai, de la densité seule que dépendra l'énergie dans ces circonstances; mais les autres paramètres qui, pour ce point, sont compris dans l'expression $\varepsilon - \tau, \eta$, s'offrent d'eux mêmes.

En effet, si l'on mène à partir de ce point une droite sur laquelle on mesure la distance h , les nouveaux paramètres seront exprimés par $\frac{d\rho}{dh}$, $\frac{d^2\rho}{dh^2}$, etc. Si l'on sait d'avance que la densité aura toujours la même valeur dans les couches parallèles, la droite ne devra avoir qu'une seule direction, savoir celle perpendiculaire aux couches parallèles.

§ 5. Calcul de l'énergie dans le cas d'une variation continue des densités dans des couches parallèles planes.

Représentons-nous, dans un vase à parois verticales, un liquide à la partie inférieure, surmonté de sa vapeur saturée. Soient ρ_1 et ρ_2 les densités, ρ_1 étant $> \rho_2$. La surface de séparation est supposée horizontale; et quoique ceci ne puisse avoir lieu que sous l'influence de la pesanteur, nous écarterons cependant la complication inutile qui résulterait, dans nos calculs, de la considération de forces extérieures, et nous ne ferons jouer d'autre rôle à la gravitation que celui de rendre les couches planes.

Si toutefois on objectait contre l'inconséquence d'un tel procédé, on pourrait se représenter une membrane liquide, tendue horizontalement, et séparant deux couches gazeuses.

Menons maintenant, perpendiculairement aux couches, une droite sur laquelle nous prendrons la distance h . Supposons que la valeur $h = 0$ soit située au milieu de la plus grande des densités, savoir ρ_1 . En ce point l'énergie est donc fonction de ρ_1 seule, et peut être représentée, pour l'unité de masse, par

$$\epsilon_1 = C - a\rho_1,$$

où a est la constante qui entre dans l'équation d'état, quand on prend comme unité de densité celle que la vapeur possède à 0° et sous 76 cM. de pression. Dans la grandeur C se trouve comprise l'énergie cinétique qui, τ_1 restant constant, peut être traitée comme invariable. Si nous faisons passer l'unité de

masse du champ où règne la densité constante ρ_1 , en un point situé dans la couche de passage à une hauteur h , où la densité est ρ et l'énergie ε , on n'aura plus, en cet endroit

$$\varepsilon = C - a \rho,$$

à moins d'un seul cas particulier, savoir le cas où la sphère d'attraction dont le point considéré est le centre aurait dans sa moitié inférieure une densité plus grande, précisément égale à, et distribuée de la même manière que la densité plus petite de la moitié supérieure de la sphère. On peut déjà conclure de là que la correction, à appliquer à l'équation

$$\varepsilon = C - a \rho,$$

ne renfermera pas $\frac{d\rho}{dh}$. En représentant par $f(h)$ la force avec laquelle l'unité de masse est contrariée dans son mouvement ascendant, on aura

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \int_0^h f(h) dh.$$

En effet, le travail à effectuer pour parcourir le chemin h est égal à $\int_0^h f(h) dh$, et la moitié de ce travail se retrouve sous forme d'un accroissement d'énergie de la particule considérée; l'autre moitié est l'accroissement de l'énergie de la matière ambiante.

Il nous faudra donc, pour pouvoir déterminer l'énergie par unité de masse à la hauteur h , connaître la valeur de $f(h)$.

A cet effet, nous supposerons temporairement que les couches agissant sur le point d'unité de masse sont situées à des distances u de la couche qui le renferme. Nous prendrons u positivement pour les couches situées plus haut, et négativement pour celles situées plus bas. Pour trouver $f(h)$, il nous faudra soustraire de la force attractive des couches inférieures, dirigée vers le bas, celle dirigée en sens inverse des couches supérieures.

Découpons ensuite, dans la couche située, en bas, à une

distance u , et possédant une épaisseur du , un anneau dont le centre est formé par le pied de la perpendiculaire abaissée du point, pour lequel nous nous proposons de déterminer $f(h)$. Désignons par t le rayon de cet anneau, par $2\pi t dt du$ son volume. La composante verticale de l'attraction sera égale à

$$\rho_{h-u} 2\pi t dt du \frac{u}{r} \varphi(r),$$

lorsque r représente la distance entre le point considéré et les différentes parties de l'espace annulaire, et $\varphi(r)$ la force avec laquelle s'attirent deux unités de masse, placées à une distance r l'une de l'autre.

La composante verticale de l'attraction, exercée par la couche entière du , sera donc

$$\int_{t=0}^{t=\infty} \rho_{h-u} 2\pi t dt du \frac{u}{r} \varphi(r).$$

Or

$$r^2 = u^2 + t^2, \text{ ou } r dr = t dt;$$

de sorte que la valeur de la composante verticale peut prendre la forme

$$\int_{r=u}^{r=\infty} \rho_{h-u} 2\pi u du \varphi(r) dr.$$

Posons maintenant $\varphi(r) dr = -d\zeta(r)$, alors la dernière intégrale devient $\rho_{h-u} 2\pi u \zeta(u) du$, si nous introduisons la condition connue $\zeta(\infty) = 0$. Posons de même $2\pi u \zeta(u) du = -d\psi(u)$; nous pourrions représenter l'attraction exercée par la couche du par

$$- \rho_{h-u} d\psi(u).$$

Si la densité demeurerait constante dans toutes les couches, situées à une distance plus grande que u , l'attraction totale de ces couches serait égale à

$$\rho_{h-u} \psi(u),$$

ce qui fait connaître la signification de $\psi(u)$. En effet, cette fonction représente l'attraction exercée sur l'unité de masse

par toutes les couches situées entre u et ∞ , dans le cas où elles possèdent la densité constante 1.

Le pouvoir attractif s'arrête-t-il à la distance du rayon de la sphère d'action, $\psi(u)$ représente encore la force exercée par un segment sphérique, commençant à une distance u , et rempli de substance de densité = 1.

Soient maintenant deux couches, situées l'une en $h - u$ et l'autre en $h + u$; elles exercent l'une et l'autre une action dirigée vers le bas, et qui s'exprime par

$$d\psi(u) \left\{ -\varrho_{h-u} + \varrho_{h+u} \right\}.$$

Pour l'ensemble des couches la force dirigée vers le bas est égale à

$$- \int_0^{\infty} d\psi(u) \left\{ \varrho_{h-u} - \varrho_{h+u} \right\};$$

ou, intégrant par parties, à

$$- \psi(u) \left[\varrho_{h-u} - \varrho_{h+u} \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \psi(u) du \left\{ \frac{\partial \varrho_{h-u}}{\partial u} - \frac{\partial \varrho_{h+u}}{\partial u} \right\}.$$

Le terme intégré est nul pour les deux limites: pour $u = \infty$ parce que $\psi(\infty) = 0$; pour $u = 0$ parce que $\varrho_{h-0} = \varrho_{h+0}$.

Nous aurons donc:

$$f(h) = \int_0^{\infty} \psi(u) du \left\{ \frac{\partial \varrho_{h-u}}{\partial u} - \frac{\partial \varrho_{h+u}}{\partial u} \right\}.$$

Or, on a

$$\varrho_{h-u} = \varrho_h - u \frac{\partial \varrho_h}{\partial h} + \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^2 \varrho_h}{\partial h^2} \text{ etc.}$$

$$\frac{\partial \varrho_{h-u}}{\partial u} = - \frac{\partial \varrho_h}{\partial h} + u \frac{\partial^2 \varrho_h}{\partial h^2} - \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^3 \varrho_h}{\partial h^3} \text{ etc.}$$

De même

$$\frac{\partial \varrho_{h+u}}{\partial u} = \frac{\partial \varrho_h}{\partial h} + u \frac{\partial^2 \varrho_h}{\partial h^2} + \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^3 \varrho_h}{\partial h^3} \text{ etc.}$$

ou

$$f(h) = \int_0^\infty 2 \psi(u) du \left\{ - \frac{\partial \rho_h}{\partial h} - \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^3 \rho_h}{\partial h^3} - \dots \right\}$$

ou encore, en nous bornant aux deux premiers termes,

$$f(h) = - 2 \frac{\partial \rho_h}{\partial h} \int_0^\infty \psi(u) du - \frac{2}{2!} \frac{\partial^3 \rho_h}{\partial h^3} \int_0^\infty u^2 \psi(u) du.$$

La deuxième de ces intégrales est beaucoup plus petite que la première, car chaque élément de la seconde renferme encore un facteur $\frac{u^2}{2}$, et u est toujours très-petit: tout au plus égal au rayon de la sphère d'attraction. La première de ces deux intégrales n'est autre chose que la quantité K de *L a p l a c e* pour une densité = 1. L'intégrale $\int_0^\infty u \psi(u) du$, qui fait défaut, représenterait la quantité H de *L a p l a c e* pour cette même densité.

Nous trouvons pour $\int_0^h f(h) dh$:

$$- 2 (\rho_h - \rho_1) \int_0^\infty \psi(u) du - \left(\frac{\partial^2 \rho_h}{\partial h^2} - \frac{\partial^2 \rho_{h=0}}{\partial h^2} \right) \int_0^\infty u^2 \psi(u) du.$$

Or, si l'origine de h se trouve dans la partie homogène de la masse, où la densité est ρ_1 , on a $\frac{d^2 \rho_h}{dh^2}_{h=0} = 0$.

Nous avons trouvé $\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \int_0^h f(h) dh$. Cette valeur devient donc:

$$\varepsilon = C - a \rho_1 - (\rho - \rho_1) \int_0^\infty \psi(u) du - \frac{1}{2} \frac{d^2 \rho}{dh^2} \int_0^\infty u^2 \psi(u) du.$$

D'après la manière dont a a été trouvée l'équation d'état, on a $a = \int_0^\infty \psi(u) du$; et si nous posons $c_1 = \int_0^\infty u \psi(u) du$, $c_2 = \int_0^\infty u^2 \psi(u) du$, nous pourrions représenter l'énergie, pour l'unité de masse au point h , par

$$\varepsilon = C - a \rho - \frac{c^2}{2} \frac{d^2 \rho}{d h^2}.$$

Si, dans le développement de ρ_{h-u} et ρ_{h+w} , nous ne nous étions pas bornés à quelques termes, nous aurions trouvé :

$$\varepsilon = C - a \rho - \frac{c^2}{2!} \frac{d^2 \rho}{d h^2} - \frac{c^4}{4!} \frac{d^4 \rho}{d h^4} \text{ etc.}$$

Il est sans doute frappant que le terme considéré par Laplace comme caractéristique pour la capillarité fasse précisément défaut dans l'équation de l'énergie, et doive donc nécessairement manquer dans la suite du développement de cette théorie des actions capillaires. Le facteur qui devra ici rendre compte des phénomènes est c_2 , et cette quantité est autant de fois plus petite que c_1 , que ce facteur est contenu dans a . Cette circonstance pourrait facilement faire croire que, dans l'hypothèse d'une variation continue de la densité, la quantité d'énergie capillaire serait si petite qu'elle ne s'accorderait nullement avec la valeur que lui attribue l'expérience, à moins qu'on n'admette pour la sphère d'activité des dimensions qui, à leur tour, seraient en désaccord avec d'autres observations. La suite montrera cependant que ces difficultés sont imaginaires. Un obstacle plus sérieux se présente quand il s'agit de décider si l'expression $\varepsilon = C - a \rho - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{d h^2}$ peut être considérée comme offrant un degré d'approximation suffisant. Les coefficients successifs c_4 et c_6 etc. sont d'une grandeur telle que $\frac{c_6}{c_4}$ est du même ordre de petitesse que $\frac{c_4}{c_2}$ et $\frac{c_2}{a}$; d'un ordre que nous pouvons donc poser égal à celui du carré du rayon de la sphère d'activité. Il est vrai d'autre part que les facteurs successifs, par lesquels ces expressions doivent être multipliées, peuvent aller en croissant, de telle manière que

nous pouvons considérer $\frac{d^2 \rho}{d h^2} = \frac{d^4 \rho}{d^2 h^4}$ etc. comme inversement

proportionnel aux carrés de l'épaisseur de la couche de transition. Tout dépend donc du point de savoir si l'on peut considérer cette épaisseur comme relativement grande par rapport au rayon de la sphère d'action, et il me semble que rien ne s'oppose à l'admettre. Bien au contraire, des observations optiques semblent indiquer qu'il en est réellement ainsi. Quoique ce point réclame un examen plus approfondi, je me bornerai provisoirement à conserver le terme renfermant le facteur c_2 ¹⁾.

Il nous reste encore, avant de pouvoir donner la valeur de $\psi = \varepsilon - \tau, \eta$, à résoudre la question de savoir si la valeur de η dans la couche de transition est déterminée par la seule densité. Il me semble probable qu'il en est bien ainsi. Gibbs lui-aussi incline évidemment à cette manière de voir (page 382 du mémoire bien connu). L'entropie, me paraît-il, est déterminée en chaque point par la vitesse du mouvement moléculaire et le nombre des chocs. Quoiqu'il en soit, il nous manque encore toute donnée d'où nous puissions déduire la modification que doit subir la grandeur de l'entropie par l'effet d'une différence d'état de la masse environnante. Je me crois donc excusable, sinon dans mon plein droit, quand je fais dépendre, dans la suite de ces développements, l'entropie de la densité seule.

§ 6. Forme de l'intégrale de l'énergie libre dans le cas des variations de densité. Dédution de la loi de la variabilité des densités.

L'énergie libre, pour une phase de volume spécifique V , est égale à $-\int p dV$. L'équation d'état étant connue, il est donc possible de calculer immédiatement l'énergie libre. Quand on a $p = \frac{R\tau}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, $\psi = -R\tau \log. (V-b) - \frac{a}{V}$, ou si

¹⁾ Voir la dernière partie de ce travail pour l'équation complète.

l'on pose $V = \frac{1}{\varrho}$, ψ devient égal à $-R\tau \log. \left(\frac{1}{\varrho} - b \right) - a\varrho$. Dans le cas de densité variable il faut, d'après ce qui précède, ajouter à cette expression le terme $-\frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2}$. Afin de séparer des conséquences produites par la forme particulière de l'équation d'état celles qui en sont indépendantes, je représenterai $-\int p dV$ par $f(\varrho)$ ¹⁾.

La valeur totale de l'énergie libre est donc $\int \varrho \left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \right] dh$, quand nous attribuons au vase, renfermant les couches planes parallèles, l'unité de section, tandis que $\int \varrho dh$ représente la quantité de matière donnée.

Il faut donc, pour l'équilibre, que

$$\delta \int \varrho \left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \right] dh = 0,$$

$$\text{quand } \int \varrho dh = C.$$

Soustrayons μ_1 fois la deuxième intégrale de la première, il ne nous reste qu'à chercher les conditions nécessaires pour que l'on ait:

$$\delta \int \varrho \left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \mu_1 \right] dh = 0.$$

Ceci est un problème connu du calcul des variations, dont la solution peut être indiquée d'une manière nettement définie. La fonction placée sous le signe d'intégration renferme deux paramètres: ϱ et $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$, que l'on doit faire varier tous les deux, mais dont les variations ne sont pas indépendantes ²⁾.

Posons, pour abrégé,

¹⁾ Voir l'appendice 1 à la suite du travail.

²⁾ On ne prend pas en considération ici un changement possible de c_2 avec l'état du fluide, donc avec ϱ et τ ; voir l'appendice 1.

$$I = \int \rho \left[f(\rho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \mu_1 \right] dh;$$

alors

$$\delta I = \int \delta \rho dh \left[f(\rho) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \mu_1 \right] - \int \frac{c_2}{2} \rho \delta \frac{d^2 \rho}{dh^2} dh.$$

L'intégration par parties doit ramener $-\frac{c_2}{2} \int \rho \delta \frac{d^2 \rho}{dh^2} dh$ à une forme telle, que $\delta \rho$ se trouve sous le signe d'intégration.

$$\begin{aligned} \text{Or } -\frac{c_2}{2} \int \rho \delta \frac{d^2 \rho}{dh^2} dh &= -\frac{c_2}{2} \int \rho d \left(\delta \frac{d \rho}{dh} \right) = \\ &= -\frac{c_2}{2} \left\{ \left[\rho \delta \frac{d \rho}{dh} \right]_+ - \int \delta \frac{d \rho}{dh} \cdot \frac{d \rho}{dh} dh \right\} = \\ &= -\frac{c_2}{2} \left\{ \left[\rho \delta \frac{d \rho}{dh} \right]_+ - \left[\delta \rho \frac{d \rho}{dh} \right]_+ + \int \delta \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2} dh \right\} = -\frac{c_2}{2} \int \delta \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2} dh; \end{aligned}$$

$$\text{donc } \delta I = \int \delta \rho \left[f(\rho) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - c_2 \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \mu_1 \right] dh.$$

Les conditions, auxquelles le contenu entier du vase doit satisfaire dans le cas d'équilibre, se trouvent en posant le facteur de $\delta \rho$ égal à 0, de sorte qu'il vient

$$f(\rho) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - c_2 \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \mu_1 = 0 \dots \dots \dots (1)$$

Sur les limites du vase, liquide et vapeur sont suffisamment éloignés de la couche-limite pour y supposer une densité homogène; on y a donc aussi $\frac{d^2 \rho}{dh^2} = 0$. En d'autres termes, nous retrouvons pour ce liquide et cette vapeur les mêmes conditions d'équilibre que lorsque nous n'avions pas considéré les phénomènes capillaires; à savoir:

$$\epsilon_1 - \tau_1 \eta_1 + p_1 V_1 = \mu_1$$

$$\epsilon_2 - \tau_1 \eta_2 + p_1 V_2 = \mu_1.$$

μ_1 est donc ce que l'on appelle d'ordinaire le potentiel thermodynamique. Comme $\frac{d \rho}{dh}$ disparaît toujours à une distance suffisante de la couche-limite, la condition que les termes intégrés s'évanouissent se trouve satisfaite.

Toutefois, si l'on calcule pour les différentes parties de la couche-limite la grandeur $\varepsilon - \tau_1 \eta + p V$, on ne trouve pas la valeur μ_1 . La différence trouvée est en général $\sum_1^{\infty} \frac{c_{2n}}{2n!} \frac{d^{2n} \rho}{d h^{2n}}$; de sorte que, comme nous nous bornons au premier terme,

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p V - \mu_1 = \frac{c_2}{2!} \frac{d^2 \rho}{d h^2}.$$

Que l'on considère toutefois que p , pour toutes les parties du vase et par conséquent aussi pour la couche-limite, représente la grandeur $-\frac{\delta f}{\delta V}$, ou, en d'autres termes, la fonction de V que l'équation d'état donne comme la valeur de p pour une phase homogène dans le cas d'une densité uniforme. On ne peut donc pas considérer p , dans la couche-limite, comme représentant la pression proprement dite. La valeur de p en un point quelconque est donc celle d'une fonction qui représenterait la pression, dans le cas où la portion de substance considérée n'est pas environnée par des parties de densité différente. Dès que nous quittons la couche-limite, la valeur de p et la pression réellement existante coïncident.

L'équation (1) fait connaître la loi des variations de densité dans la couche-limite comme suit:

$$c_2 \frac{d^2 \rho}{d h^2} = f(\rho) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \mu_1.$$

Il n'est pas difficile de voir de quelle manière la densité correspondant au liquide passe, suivant cette équation, à celle correspondant à la vapeur. Ecrivons-la, à cet effet, de la manière suivante:

$$c_2 \frac{d_2}{d h^2} \frac{1}{V} = \psi' + p V - \mu_1; \dots \dots \dots (2)$$

ψ' et p représentant, dans cette équation, la valeur que possèdent ces fonctions pour une phase homogène du volume spécifique V . Dans la fig. 2 de la Théor. moléc., la marche de

ψ' se trouve représentée pour des phases de cette espèce. Si l'on mène une tangente à la courbe des ψ' , le segment intercepté sur l'axe des ψ' est égal à $\psi' + pV$, avec la signification qui doit être attribuée à cette expression dans l'équation (2). La grandeur μ_1 est représentée par le fragment intercepté sur l'axe des ψ' par la double tangente. Au commencement de la couche-limite, partant du côté du liquide, on a $\psi' + pV = \mu_1$, et $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ débute donc avec une valeur nulle.

Pour de plus grands volumes au contraire, et par conséquent pour de plus petites valeurs de ϱ , $\psi' + pV - \mu_1$ est négatif. C'est ce qui a lieu tant que l'on n'a pas atteint un volume pour lequel $\psi' + pV - \mu_1$ redevient nul; et ce volume s'obtient en menant du point de l'axe des ψ' , où cet axe est coupé par la double tangente, une tangente à la courbe des ψ' , dont le point de tangence sera nécessairement situé dans la partie instable de l'isotherme. Pour des volumes encore plus grands, $\psi' + pV$ reste toujours plus grand que μ_1 ; $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ continue donc à être positif jusqu'à ce que, la densité de la vapeur étant atteinte, il finisse par s'annuler. Si donc l'on prend comme axe des h une perpendiculaire à la couche-limite, la densité se trouvera représentée par la courbe de la forme, très-simple, ci-dessous (voir fig. 1).

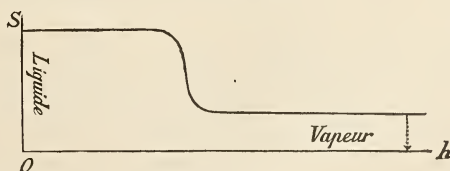


Fig. 1.

On pourrait tout aussi bien se servir de la fig. 2 (Théor. molécul. fig. 1) pour conclure à cette marche de la densité. Dans cette figure en effet, la valeur de $\psi' + pV$ est prise comme ordonnée. L'abscisse, il est vrai, représente la pression p , mais comme la marche de l'isotherme fait connaître

la relation entre p et V , ou entre p et q , cela ne peut causer aucune difficulté. La valeur de μ_1 est, dans cette figure, l'ordonnée du point e . Partant de e et restant sur la branche

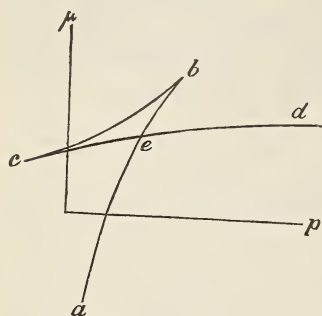


Fig. 2.

respondant au liquide, on arrive d'abord au point c . Durant tout cet intervalle, $\psi' + p V - \mu_1$ est négatif, et atteint sa plus grande valeur négative au point c , ce qui est donc aussi le cas pour $\frac{d^2 q}{d h^2}$. Si maintenant, à partir de c , nous suivons la branche correspondant à l'instabilité, $\psi' + p V$ commencera à se rapprocher de nouveau de la valeur μ_1 . En

un point déterminé entre c et b la différence est nulle, et ce point pourrait être indiqué sur la branche $c b$ en traçant à partir du point e une parallèle à l'axe des p . Au point b , $\psi' + p V - \mu_1$ atteint sa plus grande valeur positive; c'est donc ici que l'on trouvera la valeur de p , et à l'aide de celle-ci la valeur de q , pour laquelle la ligne $q = F(h)$ présente la plus grande valeur de $\frac{d^2 q}{d h^2}$.

§ 7. Recherche de la stabilité.

Si la marche des densités dans la couche-limite est bien telle qu'elle a été donnée ci-dessus, il y aura donc certaines densités qui, lorsqu'elles règneraient sur un espace fini, seraient à l'état instable. C'est d'ailleurs une conséquence nécessaire de l'hypothèse d'un changement continu de densité. Si l'on réussit à démontrer la stabilité d'une telle distribution de la densité, il en résultera que des phases, instables quand elles se distribuent sur un espace fini, peuvent au contraire être stables lorsqu'elles servent de transition entre des densités différentes.

C'est dans le signe de l'expression $\delta^2 \int \rho \left\{ f(\rho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \mu_1 \right\} dh$ qu'il faudra chercher le critérium de la stabilité. Cette expression est-elle positive, l'énergie libre est en effet minima, quand la matière s'est distribuée de la manière indiquée; et une distribution de cette nature devra en effet être réalisable.

Après variation, on a

$$\Delta I = \delta \int \rho dh \left\{ f(\rho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \mu_1 \right\} + \frac{1}{2} \delta^2 \int \rho dh \left\{ f(\rho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \mu_1 \right\}.$$

Or, si l'on a :

$$c_2 \frac{d^2 \rho}{dh^2} = f(\rho) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \mu_1,$$

$\delta \int$ sera zéro, et le signe de ΔI coïncidera donc avec celui de l'expression

$$\frac{1}{2} \delta^2 \int \rho dh \left\{ f(\rho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \mu_1 \right\}.$$

Mettons q à la place de $\frac{d^2 \rho}{dh^2}$, et laissons de côté dans la suite l'indice 2 de c_2 ; il vient:

$$I = \int dh \left\{ \rho \left[f(\rho) - \mu_1 \right] - \frac{c}{2} \rho q \right\}$$

$$\delta I = \int dh \left\{ \delta \rho \frac{\partial [\rho f(\rho) - \rho \mu_1 - \frac{c}{2} \rho q]}{\partial \rho q = \text{const.}} - \frac{c}{2} \rho \delta q \right\}$$

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int dh \left\{ (\delta \rho)^2 \frac{\partial^2 \rho f(\rho)}{\partial \rho^2} - c \delta \rho \delta q \right\}.$$

Transformons la deuxième partie, à savoir

$$-\frac{c}{2} \int dh \delta \rho \delta q.$$

Considérant que $\delta q = \delta \frac{d^2 \rho}{dh^2} = \frac{d}{dh} \left(\delta \frac{d \rho}{dh} \right)$, nous pouvons mettre

à la place de cette expression, en écartant pour un moment le facteur $-\frac{c}{2}$,

$$\begin{aligned} & \left[\delta \varrho \delta \frac{d\varrho}{dh} \right]_{-}^{+} - \int \delta \frac{d\varrho}{dh} \frac{d\delta\varrho}{dh} dh = \\ & \left[\delta \varrho \delta \frac{d\varrho}{dh} \right]_{-}^{+} - \int d\delta\varrho \frac{d\delta\varrho}{dh} = \\ & \left[\delta \varrho \delta \frac{d\varrho}{dh} \right]_{-}^{+} - \left[\delta\varrho \frac{d\delta h}{dh} \right]_{-}^{+} + \int \delta\varrho dh \frac{d^2\delta\varrho}{dh^2}. \end{aligned}$$

Les termes intégrés se détruisent mutuellement, $\delta \frac{d\varrho}{dh}$ ayant la même valeur que $\frac{d\delta\varrho}{dh}$. Nous avons donc

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int dh \delta\varrho \left\{ \frac{\partial^2(\varrho f(\varrho))}{\partial \varrho^2} \delta\varrho - c \frac{d^2\delta\varrho}{dh^2} \right\},$$

équation que nous pouvons écrire comme suit :

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int dh \delta\varrho \left\{ \frac{\partial^2(\varrho [f(\varrho) - \mu_1])}{\partial \varrho^2} \delta\varrho - c \frac{d^2\delta\varrho}{dh^2} \right\},$$

tandis que

$$\delta I = \int dh \delta\varrho \left\{ \frac{\partial^2(\varrho [f(\varrho) - \mu_1])}{\partial \varrho} - c \frac{d^2\varrho}{dh^2} \right\}.$$

Or, il y a toujours moyen de trouver pour $\delta\varrho$ une série de valeurs telles que

$$\frac{\partial^2(\varrho [f(\varrho) - \mu_1])}{\partial \varrho^2} \delta\varrho' = c \frac{d^2\delta\varrho'}{dh^2},$$

et que par conséquent $\delta^2 I = 0$.

Un tel système de variations de ϱ s'obtient en effet quand on déplace la couche parallèlement à elle-même, tout en conservant la loi de variation des densités du cas d'équilibre, et qu'on représente en même temps par $\delta\varrho'$ la variation de densité qui a lieu en chaque point.

En effet, soit $\varrho = F(h)$, et désignons la variation de h , c'est-à-dire δh , par α , alors

$$\delta\varrho' = \alpha \frac{d\varrho}{dh}.$$

L'état d'équilibre de la couche répond à l'équation

$$\frac{\partial (\varrho [f(\varrho) - \mu_1])}{\partial \varrho} - c \frac{d^2 \varrho}{d h^2} = 0;$$

et comme on obtient, par différentiation de l'équation d'équilibre,

$$\frac{\partial^2 (\varrho [f(\varrho) - \mu_1])}{\partial \varrho^2} d \varrho = c \frac{d^2 \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)}{d h^2} d h,$$

on trouve aussi

$$\frac{\partial^2 (\varrho [f(\varrho) - \mu_1])}{\partial \varrho^2} \alpha \frac{d \varrho}{d h} = c \frac{d^2 \left(\alpha \frac{d \varrho}{d h} \right)}{d h^2},$$

ou bien

$$\frac{\partial^2 (\varrho [f(\varrho) - \mu_1])}{\partial \varrho^2} \delta \varrho' = c \frac{d^2 (\delta \varrho')}{d h^2}.$$

Un tel système de variations de ϱ peut bien être imaginé, mais est en désaccord avec les données du problème; tout au moins dans le cas où l'on a du liquide dans la partie inférieure du vase et de la vapeur au-dessus. Dans le deuxième cas, où l'on a de la vapeur au-dessus et au-dessous d'une membrane liquide, le système est possible. En déplaçant alors cette membrane on trouve donc réalisées les conditions d'équilibre neutre; mais quoique le système de variations de ϱ soit dans ce cas possible, il faut, pour l'examen de la stabilité de la densité donnée dans la couche limite, un autre système de $\delta \varrho$. Toute autre variation de ϱ peut être représentée par $t \delta \varrho'$. Nous avons dans ce cas:

$$\frac{d^2 (\delta \varrho)}{d h^2} = t \frac{d^2 (\delta \varrho')}{d h^2} + 2 \frac{d t}{d h} \frac{d (\delta \varrho')}{d h} + \delta \varrho' \cdot \frac{d^2 t}{d h^2};$$

ce qui donne

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int t \delta \varrho' \left\{ \frac{\partial^2 (\varrho [f(\varrho) - \mu_t])}{\partial \varrho^2} t \delta \varrho' - c \left(t \frac{d^2 (\delta \varrho')}{d h^2} + 2 \frac{d t}{d h} \frac{d (\delta \varrho')}{d h} + \delta \varrho' \cdot \frac{d^2 t}{d h^2} \right) \right\} d h;$$

ou, sous une forme plus simple,

$$\delta^2 I = -\frac{c}{2} \int t \delta \varrho' \left\{ 2 \frac{d t}{d h} \frac{d (\delta \varrho')}{d h} + \delta \varrho' \cdot \frac{d^2 t}{d h^2} \right\} d h,$$

ou encore

$$\delta^2 I = -\frac{c}{2} \int t \left\{ \frac{d t}{d h} \frac{d (\delta \varrho')^2}{d h} + (\delta \varrho')^2 \frac{d^2 t}{d h^2} \right\} d h,$$

ou enfin

$$\delta^2 I = -\frac{c}{2} \int t \frac{d \left[(\delta \varrho')^2 \frac{d t}{d h} \right]}{d h} d h.$$

Intégrant par parties, on trouve:

$$\delta^2 I = -\left[\frac{c}{2} t (\delta \varrho')^2 \frac{d t}{d h} \right]_+ + \frac{c}{2} \int (\delta \varrho')^2 \left(\frac{d t}{d h} \right)^2 d h.$$

Le terme intégré, que nous pouvons écrire encore $-\frac{c}{2} \delta \varrho \delta \varrho' \frac{d t}{d h}$, s'annule aux limites, quand les densités sont données pour le liquide et la vapeur et qu'il s'agit simplement de déterminer l'influence d'une autre distribution de la densité dans la couche limite. Il ne reste donc plus que

$$\delta^2 I = + \frac{c}{2} \int (\delta \varrho')^2 \left(\frac{d t}{d h} \right)^2 d h.$$

Cette intégrale est positive dans tous ses éléments puisqu'elle ne contient que des carrés. Elle est nulle dans le seul cas où t est constant; mais alors on revient au déplacement parallèle déjà considéré.

§ 8. Valeur constante de la pression, tant dans l'intérieur du liquide et de la vapeur que dans la couche limite.

Nous avons trouvé, pour l'état d'équilibre, l'équation

$$f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \mu_1 = c \frac{d^2 \varrho}{dh^2}.$$

Si l'on remplace ϱ , dans le premier terme, par $\frac{1}{V}$, il vient

$$-\int p dV + Vp - \mu_1 = c \frac{d^2 \varrho}{dh^2},$$

p représentant de nouveau la pression correspondant à une phase homogène du volume spécifique V . On a par différentiation

$$V dp = c d \frac{d^2 \varrho}{dh^2},$$

ou bien

$$dp = c \varrho d \frac{d^2 \varrho}{dh^2};$$

et l'on déduit, par intégration, de l'équation précédente,

$$p + k = c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d \varrho}{dh} \right)^2 \right\}.$$

La signification de la nouvelle constante k est facile à établir.

Au milieu du liquide et au milieu de la vapeur, où $\frac{d \varrho}{dh}$ aussi

bien que $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$ sont nuls, on a

$$p + k = 0,$$

ou $k = -p_1$, p_1 représentant la pression extérieure, qui prend donc dans toute l'étendue du vase le caractère d'une constante. Nous aurons dès lors, dans la couche-limite,

$$p_1 = p - c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d \varrho}{dh} \right)^2 \right\};$$

et si nous empruntons p à l'équation d'état,

$$p_1 = \frac{R\tau}{\frac{1}{\rho} - b} - a\rho^2 - c \left\{ \rho \frac{d^2\rho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 \right\}.$$

Cette dernière équation permet de trouver la pression, quand dans une couche plane règne la densité ρ , et que les valeurs de $\left(\frac{d\rho}{dh}\right)$ et $\frac{d^2\rho}{dh^2}$ sont données.

Il résulte de la dernière formule que la pression dans une couche plane est indépendante du signe de $\frac{d\rho}{dh}$. C'est un résultat qu'on eût pu prévoir d'avance. En effet, le signe de ce quotient dépend de la direction dans laquelle les valeurs de h augmentent, ce qui évidemment ne peut avoir aucune influence sur la pression. Le signe de $\frac{d^2\rho}{dh^2}$ au contraire ne dépend pas de la direction dans laquelle h a été mesuré.

Nous pouvons calculer maintenant la valeur de l'expression

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V,$$

que nous devons connaître pour déterminer l'énergie capillaire. Si nous posons

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V = \varepsilon - \tau_1 \eta + p V + (p_1 - p) V,$$

la condition d'équilibre nous donne, pour la première partie,

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p V = \mu_1 + \frac{c}{2} \frac{d^2\rho}{dh^2}.$$

La deuxième partie $(p_1 - p)V = \frac{p_1 - p}{\rho}$ doit être égale, d'après

la valeur trouvée pour $p_1 - p$, à $-c \left\{ \frac{d^2\rho}{dh^2} - \frac{1}{2\rho} \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 \right\}$;

et nous aurons par conséquent:

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V = \mu_1 + \frac{c}{2} \left\{ \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 - \frac{d^2\rho}{dh^2} \right\}.$$

Donc, que nous prenions comme potentiel thermodynamique pour les parties constituantes de la couche limite soit

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p V,$$

soit

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V,$$

nous ne pouvons lui attribuer la valeur constante μ_1 , trouvée en un point quelconque du vase, où $\frac{d\varrho}{dh}$ et $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ sont zéro.

C'est cependant ce que M. Gibbs admet quand il déduit l'équation fondamentale (502); c'est même ce qu'il démontre pag. 384. Mais sa démonstration me paraît renfermer une erreur, de même nature que celle que nous commettrions si dans la variation d'une intégrale qui renferme aussi des dérivées — ainsi dans notre cas, outre ϱ , aussi $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ —, nous faisons varier par rapport à ϱ seul, en négligeant la variation de $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ qui en dépend nécessairement. A mon avis, la circonstance que le potentiel thermodynamique

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$$

est en moyenne plus grand dans la couche limite que dans les masses homogènes, est justement la raison de l'existence d'énergie capillaire. M. Gibbs rectifie, il est vrai, son erreur en introduisant dans l'équation (493) le terme σdS , et son équation (502) est donc aussi parfaitement correcte; mais il aurait dû motiver autrement l'introduction du terme σdS , et c'est, je crois, l'inégalité du potentiel thermodynamique qui aurait dû lui servir de base.

§ 9. L'énergie capillaire.

Soit un espace où règne une pression constante p_1 et une température constante τ_1 , où par exemple se trouvent un liquide et sa vapeur saturée. Réduisons, dans cet espace, une partie de la matière de volume V_2 , d'énergie ε_2 et d'entropie η_2 au volume V_1 , à l'énergie ε_1 et l'entropie η_1 . S'il ne faut que de la chaleur pour réaliser cet état nouveau, nous aurons

$$\varepsilon_1 - \tau_1 \eta_1 + p_1 V_1 = \varepsilon_2 - \tau_1 \eta_2 + p_1 V_2.$$

C'est ce qui résulte immédiatement de l'équation différentielle

$$d\varepsilon = \tau_1 d\eta - p_1 dV.$$

Comme p_1 et τ_1 sont constants, l'intégration donne

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -p_1 (V_1 - V_2) + \tau_1 (\eta_1 - \eta_2).$$

Si $\varepsilon_1 + p_1 v_1 - \tau_1 \eta_1 > \varepsilon_2 + p_1 v_2 - \tau_1 \eta_2$, il faudra, outre la chaleur apportée, qu'une énergie de nature spéciale soit encore fournie et par suite une quantité de travail effectuée, égale à la différence.

Le cas qui se présente dans la couche capillaire est tel qu'il y a équilibre et qu'il existe cependant un excès de la valeur de $\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$ dans cette couche sur celle de cette expression dans les autres parties de la masse. Si donc, comme précédemment, les quantités ε , η et V représentent l'énergie, l'entropie et le volume par unité de masse,

$$\sigma = \int \rho dh \left\{ \varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1 \right\}$$

sera l'énergie capillaire par unité de surface. Si S est la section du vase, l'énergie capillaire de la surface libre du liquide sera

$$\sigma S = S \int \rho dh \left\{ \varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1 \right\}.$$

L'équation

$$\sigma = \int \rho dh (\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1)$$

est au fond identique à l'équation (502) de M. Gibbs, comme je vais le démontrer.

L'équation de M. Gibbs s'écrit comme suit:

$$\varepsilon_s = \tau_1 \eta_s + \sigma S + \mu_1 m_s.$$

M. Gibbs se représente une surface de séparation, qui ne doit pas nécessairement coïncider avec la surface de discon-

tinuité, mais s'étend parallèlement à ce plan, et à très-peu de distance de celui-ci.

La quantité ε_s , est l'excès d'énergie, dans la couche-limite, sur celle qui s'y trouverait si de part et d'autre de la surface de séparation choisie la densité de l'énergie près de cette surface même avait la même valeur que celle à une grande distance. De même pour η_s et m_s . Cette dernière quantité est donc l'excès de matière présent dans la couche limite sur celle qui s'y trouverait dans la supposition énoncée. Soient ϱ_2 et ϱ_1 les densités constantes, ϱ'_1 et ϱ'_2 les densités réelles, ε_1 et ε_2 les valeurs constantes de l'énergie par unité de masse, ε'_1 et ε'_2 les valeurs réelles, et ainsi de suite pour l'entropie, nous aurons

$$\varepsilon_s = \int \varepsilon'_1 \varrho'_1 dh_1 + \int \varepsilon'_2 \varrho'_2 dh_2 - \int \varepsilon_1 \varrho_1 dh_1 - \int \varepsilon_2 \varrho_2 dh_2$$

$$\eta_s = \int \eta'_1 \varrho'_1 dh_1 + \int \eta'_2 \varrho'_2 dh_2 - \int \eta_1 \varrho_1 dh_1 - \int \eta_2 \varrho_2 dh_2,$$

et par conséquent

$$\begin{aligned} \varepsilon_s - \tau_1 \eta_s = & \int \varrho'_1 dh_1 (\varepsilon'_1 - \tau_1 \eta'_1) + \int \varrho'_2 dh_2 (\varepsilon'_2 - \tau_1 \eta'_2) \\ & - \int \varrho_1 dh_1 (\varepsilon_1 - \tau_1 \eta_1) - \int \varrho_2 dh_2 (\varepsilon_2 - \tau_1 \eta_2) \quad ^1). \end{aligned}$$

Ajoutons $\int p_1 dh_1$ à la première intégrale positive et à la première intégrale négative; de même $\int p_2 dh_2$ aux deuxièmes intégrales positive et négative; nous n'aurons rien changé à la valeur du second membre, et nous obtiendrons :

$$\begin{aligned} \varepsilon_s - \tau_1 \eta_s = & \int \varrho'_1 dh_1 (\varepsilon'_1 - \tau_1 \eta'_1 + p_1 V'_1) + \\ & \int \varrho'_2 dh_2 (\varepsilon'_2 - \tau_1 \eta'_2 + p_1 V'_2) - \mu_1 \int \varrho_1 dh_1 - \mu_1 \int \varrho_2 dh_2; \end{aligned}$$

¹⁾ Toutes les intégrales précédentes doivent être multipliées par S , quand la section du vase est S .

équations que nous pouvons écrire comme suit :

$$\begin{aligned} \varepsilon_s - \tau_s \eta_s = & \int \varrho'_1 d h_1 (\varepsilon'_1 - \tau_s \eta'_1 + p_1 V'_1 - \mu_1) \\ & + \int \varrho'_2 d h_2 (\varepsilon'_2 - \tau_s \eta'_2 + p_1 V'_2 - \mu_1) \\ & + \mu_1 \left\{ \int \varrho'_1 d h_1 + \right. \\ & \left. \int \varrho'_2 d h_2 - \int \varrho_1 d h_1 - \int \varrho_2 d h_2 \right\}. \end{aligned}$$

Le facteur de μ_1 est ce que M. Gibbs appelle m_s , et les deux autres intégrales, quelle que soit la position de la surface de séparation, peuvent être réunies dans l'expression

$$\int \varrho d h (\varepsilon - \tau_s \eta + p_1 V - \mu_1)^1).$$

Nous trouvons donc :

$$\varepsilon_s = \tau_s \eta_s + S \int \varrho d h (\varepsilon - \tau_s \eta + p_1 V - \mu_1) + \mu_2 m_s.$$

La définition de la quantité σ , telle qu'elle découle des considérations de M. Gibbs, conduit absolument à la même grandeur que celle résultant de la théorie ici développée. Nous aurons, en conséquence,

$$\sigma = \int \varrho d h (\varepsilon - \tau_s \eta + p_1 V - \mu_1).$$

Cette intégrale doit, à la vérité, être étendue à toute la hauteur du vase; mais on ne doit tenir compte de ses éléments qu'aux points où $\frac{d\varrho}{dh}$ et $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ ont eux-mêmes une valeur sensible. Nous avons trouvé antérieurement qu'il est également permis d'écrire :

$$\sigma = \int \varrho d h \frac{c}{2} \left[\frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 - \frac{d^2\varrho}{dh^2} \right],$$

ou bien

$$\sigma = \frac{c}{2} \int d h \left\{ \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 - \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \right\}.$$

¹⁾ Voir la note page 151.

Or, les deux parties de cette intégrale, quand nous les étendons à la hauteur entière de la couche, sont égales en grandeur :

$$\int \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 dh = \int \frac{d\rho}{dh} d\rho = \left[\rho \frac{d\rho}{dh} \right] - \int \rho \frac{d^2\rho}{dh^2} dh.$$

Aux limites on a $\frac{d\rho}{dh} = 0$. Nous pouvons donc encore écrire pour σ :

$$\sigma = c \int \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 dh;$$

ou bien

$$\sigma = -c \int \rho \frac{d^2\rho}{dh^2} dh.$$

Mais toutes les parties de la couche ne contribuent pas à l'énergie capillaire. Examinons ce point et écrivons

$$\sigma = \int \rho (\varepsilon - \tau, \eta + p V - \mu_1) dh + \int (p_1 - p) dh;$$

ou bien

$$\sigma = \int \rho \frac{c}{2} \frac{d^2\rho}{dh^2} dh + \int (p_1 - p) dh.$$

Représentons de nouveau par ψ' et p les valeurs que possèdent ces fonctions dans une phase homogène, nous aurons encore :

$$\sigma = \int dh \left\{ p_1 - p + \frac{1}{2} \rho (\psi' + p V - \mu_1) \right\}.$$

Si σ était constitué par la première partie $\int dh (p_1 - p)$ seule, toutes les couches dans lesquelles la densité est supérieure à celle correspondant au point où l'isotherme empirique coupe, dans la branche instable, l'isotherme théorique, donneraient des éléments positifs; toutes les couches où la densité est plus petite fourniraient au contraire des éléments négatifs.

L'adjonction de la deuxième partie toutefois rapproche du côté des petites densités la limite où les valeurs positives passent aux négatives. A l'origine de la couche, la valeur de $(p_1 - p) + \frac{1}{2} \frac{\psi' + p V - \mu_1}{V}$ est nulle. Représentons-nous encore la fig. 2 (fig. 1, Théor. moléc.); la valeur maxima est située sur la branche instable, un peu au-dessus de c . Nous avons, pour le point de la branche instable situé à la hauteur de e , $\psi' + p V - \mu_1 = 0$; mais $p_1 - p$ étant encore positif, le point où se fait le passage vers les valeurs négatives n'est pas encore atteint. Au point placé verticalement au-dessus de e , on a $p_1 - p = 0$, mais en ce point $\psi' + p V - \mu_1$ est positif; ce n'est donc pas encore ici que la transition se trouve atteinte. Au point extrême de h la valeur est nulle, comme au commencement. Mais il est facile de montrer qu'à une petite distance de cette extrémité la valeur est négative. En effet

$$d \left\{ p_1 - p + \frac{1}{2} \frac{\psi' + p V - \mu_1}{V} \right\} = -\frac{1}{2} \left\{ dp + \frac{\psi' + p V - \mu_1}{V^2} dV \right\}.$$

Là aussi la valeur de p est décroissante, comme il résulte de l'isotherme théorique; et comme $\psi' + p V - \mu_1$ peut être négligé, la valeur de la différentielle $-\frac{1}{2} dp$ est par suite positive. Cela veut dire que la fonction considérée est finalement croissante; et comme elle finit par être nulle, il faut qu'elle ait été négative à une petite distance de l'extrémité.

Le sens de tout ceci, c'est que les couches que l'on peut considérer comme du liquide distendu contribuent à l'énergie capillaire, tandis que celles que l'on peut considérer comme de la vapeur comprimée diminuent cette énergie. Cette règle pourra sans doute être énoncée comme générale. C'est ainsi qu'une couche gazeuse, condensée sur une paroi solide, diminuera l'énergie capillaire de la surface libre.

§ 10. Capillarité pour une sphère.

Il importe pour plus d'une raison de résoudre le problème capillaire encore dans d'autres cas que celui d'une masse limitée par une surface plane. Choisissons à cet effet une masse sphérique. Nous pourrons alors faire abstraction complète de la pesanteur.

Il ne sera pas non plus sans intérêt d'examiner de quelle manière la pression capillaire entre en jeu dans ces conditions. Enfin nous aurons l'occasion de voir jusqu'à quel point les propriétés d'une couche superficielle sphérique diffèrent de celles d'une couche plane; nous pourrons donc décider jusqu'à quel point on a le droit de considérer, ainsi qu'on le fait ordinairement, comme égale dans les deux cas l'énergie par unité de surface. Prenons une masse sphérique dans un vase de même forme et de même centre; la densité pourra être considérée comme partout égale dans une couche sphérique. La seule difficulté, c'est de calculer la valeur de ϵ pour l'unité de masse en un point de la couche superficielle.

Pour y parvenir nous calculerons la force exercée, par unité de masse, dans la direction du centre, lorsque cette masse se trouve dans la couche de densité variable, à une distance R du centre ¹⁾. Une couche plane, perpendiculaire au rayon R , exerce une attraction $\int_{r=u}^{r=\infty} \rho \, 2\pi u \, du \, \varphi(r) \, dr$; u étant la distance à laquelle l'unité de masse se trouve au-dessus de cette couche. Soient P le pied de la perpendiculaire, et Q un point quelconque de la couche plane. Intégrant par parties, nous trouvons pour l'attraction

$$2\pi u \, du \left\{ \rho_P \zeta(u) + \int_{r=u}^{r=\infty} \zeta(r) \, dr \frac{d(\rho Q)}{dr} \right\}.$$

¹⁾ Comparez la marche du calcul § 5.

Or, nous pouvons mettre $\frac{d \varrho_Q}{d R_Q} \frac{d R_Q}{d r}$ à la place de $\frac{d \varrho_Q}{d r}$, et comme $R^2_Q = (R - u)^2 + r^2 - u^2 = R^2 - 2 u R + r^2$, et que par conséquent $\frac{d R_Q}{d r} = \frac{r}{R_Q}$, nous aurons aussi que $\frac{d \varrho_Q}{d r} = \frac{d \varrho_Q}{d R_Q} \cdot \frac{r}{R_Q}$. Si l'on se contente du même degré d'approximation

auquel nous nous sommes borné dans le cas de couches planes, si l'on néglige donc tous les c supérieurs à c_2 , il est permis de poser $\frac{d \varrho_Q}{d R_Q} = \frac{d \varrho_P}{d R_P}$, et d'égaliser l'attraction de la couche à

$$2 \pi u d u \left\{ \zeta(u) \varrho_P + \int_{r=u}^{r=\infty} \zeta(r) \frac{r}{R_P} \frac{d \varrho_P}{d R_P} d r; \right.$$

ou bien

$$2 \pi u d u \zeta(u) \varrho_{R-u} + \frac{u \psi(u)}{R_P} d u \frac{d \varrho_{R-u}}{d R_P}.$$

Retranchons de cette valeur la force d'attraction exercée par une couche vers le haut, savoir

$$2 \pi u d u \zeta(u) \varrho_{R+u} + \frac{u \psi(u)}{R_P} d u \frac{d \varrho_{R+u}}{d R_P},$$

il vient pour la force dirigée vers le centre :

$$f(R) = \int_0^\infty - d \psi(u) \left\{ \varrho_{R-u} - \varrho_{R+u} \right\} + \int_0^\infty u \psi(u) d u \left\{ \frac{1}{R_P} \frac{d \varrho_{R-u}}{d R_P} - \frac{1}{R_P} \frac{d \varrho_{R+u}}{d R_P} \right\};$$

ou bien

$$f(R) = \int_0^\infty \psi(u) d u \left\{ \frac{d \varrho_{R-u}}{d u} - \frac{d \varrho_{R+u}}{d u} \right\} + \int_0^\infty u \psi(u) d u \left\{ \frac{1}{R_P} \frac{d \varrho_{R-u}}{d R_P} - \frac{1}{R_P} \frac{d \varrho_{R+u}}{d R_P} \right\}.$$

Nous pouvons, dans la première intégrale, nous borner pour $\frac{d \varrho_{R-u}}{d u} - \frac{d \varrho_{R+u}}{d u}$ à deux termes, savoir $-\left(2 \frac{d \varrho_R}{d R} + u^2 \frac{d^3 \varrho_R}{d R^3}\right)$; dans la seconde, comme

$$\frac{1}{R_P} \frac{d \varrho_{R+u}}{d R_P} = \frac{1}{R} \frac{d \varrho_R}{d R} + u \left(\frac{1}{R} \frac{d^2 \varrho_R}{d R^2} - \frac{1}{R^2} \frac{d \varrho}{d R} \right) + \dots,$$

nous nous bornerons, pour

$$\left\{ \frac{1}{R_P} \frac{d \varrho_{R-u}}{d R_P} - \frac{1}{R_P} \frac{d \varrho_{R+u}}{d R_P} \right\} \hat{=} - \left(2 \frac{d^2 \varrho_R}{R d R^2} - \frac{2}{R^2} \frac{d \varrho}{d R} \right).$$

Dans ces conditions, nous aurons :

$$f(R) = - \left\{ \left(2 a - \frac{2 c}{R^2} \right) \frac{d \varrho}{d R} + c \frac{d^3 \varrho}{d R^3} + \frac{2 c}{R} \frac{d^2 \varrho}{d R^2} \right\};$$

et la valeur de ε deviendra

$$\varepsilon = C - a \varrho - \frac{c}{2} \frac{d^2 \varrho}{d R^2} - \frac{c}{R} \frac{d \varrho}{d R}.$$

Les conditions d'équilibre sont maintenant données par l'équation

$$\delta I = \delta \int 4 \pi R^2 d R \varrho \left\{ f(\varrho) - \mu_1 - \frac{c}{R} \frac{d \varrho}{d R} - \frac{c}{2} \frac{d^2 \varrho}{d R^2} \right\}.$$

Après réduction, le facteur de $\delta \varrho$, qui doit être égalé à 0, peut s'exprimer par

$$f(\varrho) + \varrho \frac{d f}{d \varrho} - c \frac{d^2 \varrho}{d R^2} - 2 \frac{c}{R} \frac{d \varrho}{d R} - \mu_1 = 0.$$

Les termes intégrés exigent que $\frac{d \varrho}{d R}$ et $\delta \frac{d \varrho}{d R}$ disparaissent aux limites

On voit donc que dans ce cas aussi, aux points où règne une densité uniforme, et où par conséquent $\frac{d \varrho}{d R}$ et $\frac{d^2 \varrho}{d R^2}$ sont nuls, il faut que l'on ait $f(\varrho) + \varrho \frac{d f}{d \varrho} = \mu_1$; c'est-à-dire que cette valeur doit être en tous ces points la même. Si nous supposons donc le liquide placé à l'intérieur, et de la vapeur

aux limites du vase, nous aurons

$$\varepsilon_l - \tau_l \eta_l + p_l V_l = \varepsilon_v - \tau_v \eta_v + p_v V_v.$$

Mais les valeurs de p_l et p_v ne sont plus égales, comme dans le cas d'une surface limite plane. Pour chercher le rapport entre ces deux quantités nous pourrions choisir entre deux routes différentes. D'abord, nous pouvons différencier l'équation d'équilibre

$$f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1 = c \frac{d^2 \varrho}{dR^2} + \frac{2c}{R} \frac{d\varrho}{dR},$$

ou cette autre

$$- \int p dV + pV - \mu_1 = c \frac{d^2 \varrho}{dR^2} + \frac{2c}{R} \frac{d\varrho}{dR} \text{ (voir § 8).}$$

Il vient alors

$$V dp = c. d \frac{d^2 \varrho}{d^2 R} + 2c. d \left(\frac{1}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right),$$

ou encore

$$dp = c \varrho. d \frac{d^2 \varrho}{dR^2} + 2c \varrho. d \left(\frac{1}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right).$$

Nous obtenons en intégrant

$$p + K = c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 \right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - 2c \int \frac{1}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR.$$

Considérons maintenant deux points, l'un situé dans l'intérieur de la couche limite, — donc, dans notre hypothèse, dans le liquide homogène — et à une distance R_1 du centre. Désignons la pression en cet endroit par p_l . L'autre point sera pris en dehors de la couche limite, c'est-à-dire dans la vapeur; la distance au centre et la pression étant respectivement R_2 et p_v . Nous pourrions écrire:

$$p_l - p_v = - 2c \int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR;$$

Si nous avons supposé la vapeur à l'intérieur et le liquide formant la partie extérieure, nous aurions constamment trouvé la pression intérieure excédant de $\int_{R_1}^{R_2} \frac{2c}{R} \left(\frac{d\rho}{dR} \right)^2 dR$ la pression extérieure; l'intégrale devant être étendue à toute l'épaisseur de la couche limite.

Désignons, comme pour une surface plane, $c \int_{R_1}^{R_2} \left(\frac{d\rho}{dR} \right)^2 dR$ par σ , ce que nous aurons à examiner de plus près tout-à-l'heure, et faisons abstraction de la petite variation subie par R en suite de l'étendue finie de la couche limite. Alors

$$p_l = p_v + \frac{2\sigma}{R}.$$

C'est la formule connue de la théorie ordinaire de la capillarité.

Si le liquide est situé dans la partie intérieure et la vapeur dans la partie extérieure du vase, la valeur de $\varepsilon - \tau_1 \eta + pV$ est bien la même pour les deux phases homogènes; mais comme la pression est différente, — celle du liquide surpassant celle de la vapeur —, l'état de la vapeur saturée aussi bien que celui du liquide diffèrent de ce qu'ils sont dans le cas d'une surface limite plane. La figure 2 permet de trouver les phases réalisées dans ces conditions. Il suffit de mener une petite droite parallèlement à l'axe des p , l'une des extrémités s'appuyant sur la branche correspondant à l'état de vapeur, l'autre sur celle de l'état liquide, et sa longueur étant égale à la différence de pression. Puisque maintenant la pression du liquide est supérieure à celle de la vapeur, cette droite est située au-dessus du point e . Il faut donc considérer la vapeur aussi bien que le liquide comme des phases comprimées.

Dans le cas contraire, où la vapeur se trouverait à l'intérieur, le liquide dans la partie extérieure du vase, la petite droite en question serait située au-dessous du point e , et l'état des deux phases devrait être considéré comme renversé.

Dans le premier cas, l'excès de pression de la vapeur sur celle qu'il faut considérer comme pression de la vapeur saturée Δp_v se calcule comme suit:

$$\Delta(\psi' + pV) = \frac{1}{\varrho_l} \Delta p_l = \frac{1}{\varrho_v} \Delta p_v.$$

Or

$$\Delta p_l = \frac{2\sigma}{R} + \Delta p_v,$$

et par conséquent

$$\frac{2\sigma}{R} = \frac{\varrho_l - \varrho_v}{\varrho_v} \Delta p_v;$$

ou bien

$$\Delta p_v = \frac{\varrho_v}{\varrho_l - \varrho_v} \frac{2\sigma}{R}.$$

Inversément, la vapeur étant à l'intérieur du vase et le liquide dans la partie extérieure, nous trouvons

$\Delta p_v = -\frac{\varrho_v}{\varrho_l - \varrho_v} \frac{2\sigma}{R}$. Ces rapports sont connus, mais ont été

déduits ici d'une toute autre manière qu'on ne le fait ordinairement.

Nous aurions pu, en second lieu, pour déterminer la fonction p , intégrer aussi l'équation d'équilibre par rapport à ϱ .

De l'équation

$$f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1 = c \frac{d^2\varrho}{dR^2} + \frac{2c}{R} \frac{d\varrho}{dR}$$

nous déduisons:

$$\varrho(\psi' + pV - \mu_1) - \int_{p_l}^p dp = \frac{c}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 + \int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR;$$

ou bien, quand le deuxième point est encore situé dans la portion homogène:

$$p_l - p_v = \int \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR.$$

La première déduction nous a donné pour la valeur de la fonction p en un point de la couche limite

$$p + K = c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 \right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \int \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR,$$

ou bien

$$p - p_l = c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 \right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR,$$

ou encore

$$p - \left\{ p_l - \int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR \right\} = c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 + 2 \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\}.$$

Il s'agit maintenant de savoir ce qu'il faut considérer comme étant la pression réelle dans une couche arbitrairement choisie. C'est la quantité suivante:

$$p_l - \int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR.$$

Représentons-la par p_c (p dans la couche), l'application de l'équation d'état nous donnera donc

$$= \frac{R\tau}{\frac{1}{\varrho} - b} - a\varrho^2 - c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 + \frac{2\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\}.$$

Ce que nous avons soustrait de p_l , afin de déterminer la pression véritable, c'est une quantité $\int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$, qui ne disparaît pas quand nous faisons évanouir dans la couche même les quantités $\frac{d\varrho}{dR}$ et $\frac{d^2 \varrho}{dR^2}$. Elle représente au contraire la somme de tout ce qui, dans des couches éloignées, peut être considéré comme influant sur la pression. Or, la pression véritable dans une couche doit être déterminée par l'état dans cette couche, lequel est donné par ϱ , $\frac{d\varrho}{dR}$ et $\frac{d^2 \varrho}{dR^2}$; et c'est là précisément ce que l'équation précédente exprime. Le premier

membre $p_c = p_l - \int \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$ exprime la pression en fonction de la pression en un point éloigné et des modifications survenant entre ces deux points; le deuxième membre l'exprime en fonction des propriétés appartenant au point considéré lui-même. Nous avons à examiner préalablement la question de savoir ce qu'il faut considérer comme pression externe avant de pouvoir trouver une expression pour l'énergie capillaire, par unité de surface, d'une masse sphérique.

Pour obtenir l'énergie de la couche entière, il s'agira de déterminer

$$\int 4\pi R^2 dR \varrho \left\{ \varepsilon - \tau_1 \eta + p_c V - \mu_1 \right\}$$

Si nous écrivons

$\varrho (\varepsilon - \tau_1 \eta + p_c V - \mu_1) = \varrho (\varepsilon - \tau_1 \eta + p V - \mu_1) + (p_c - p) V$;
et si nous considérons que

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_l V = f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \frac{c}{2} \frac{d^2\varrho}{dR^2},$$

et que

$$\mu_1 = f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - 2 \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR} - c \frac{d^2\varrho}{dR^2},$$

nous aurons:

$$\varrho (\varepsilon - \tau_1 \eta + p V - \mu_1) = \frac{c\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} + \frac{c}{2} \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2}.$$

Eu égard à l'équation

$$p_c - p = -c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 + \frac{2\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\},$$

nous pourrons écrire:

$$\begin{aligned} & \int 4\pi R^2 dR \varrho \left\{ \varepsilon - \tau_1 \eta + p_c V - \mu_1 \right\} = \\ & c \int 4\pi R^2 dR \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 - \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\}, \\ & = c \int 4\pi R^2 dR \left\{ \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 - \frac{1}{2R^2} \frac{d(R^2\varrho \frac{d\varrho}{dR})}{dR} \right\}. \end{aligned}$$

Dans toutes les parties de l'espace où $\frac{d\varrho}{dR} = 0$, les éléments dont se compose cette intégrale sont nuls. Donc, pour le liquide homogène aussi bien que pour la vapeur homogène, leur valeur est nulle. Etendue à la couche capillaire, comme $R^2\varrho \frac{d\varrho}{dR}$ s'annule à la limite, cette valeur devient

$$= c \int 4\pi R^2 \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR.$$

Faisons abstraction de la variabilité de R , la couche ayant une épaisseur finie; l'énergie, par unité de surface, s'exprimera par

$$\sigma = c \int \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR.$$

Dans le cas d'une couche plane, nous trouvons pour déterminer ϱ en fonction de h , la relation

$$c \frac{d^2\varrho}{dh^2} = f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1.$$

Dans le cas d'une couche sphérique, nous pourrions écrire

$$\frac{c}{R^2} \frac{d \left(R^2 \frac{d\varrho}{dR} \right)}{dR} = f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1.$$

Tant que R conserve une grande valeur relativement à l'épaisseur de la couche, nous pouvons considérer comme insignifiante la différence de constitution de celle-ci.

§ 11. Valeur de l'énergie capillaire dans le voisinage de la température critique.

Quand, dans l'expression $\sigma = c \int \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 dh = c \int \frac{d\varrho}{dh} d\varrho$, nous remplaçons $\frac{d\varrho}{dh}$ par la fonction de ϱ , sous la forme que

l'on peut déduire de ce qui précède, l'intégration, si elle est possible, exprimera, les limites de q étant les valeurs connues q_l et q_v , la quantité σ en fonction des densités des phases coexistantes. Nous devons donc déduire la valeur de $\frac{d q}{d h}$ en nous servant des relations antérieurement obtenues :

$$p - p_1 = c \left[q \frac{d^2 q}{d h^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d q}{d h} \right)^2 \right]$$

et

$$c \frac{d^2 q}{d h^2} = p V - \int p d V - \mu_1.$$

En introduisant dans cette expression l'équation d'état on obtient :

$$c \frac{d^2 q}{d h^2} = \frac{p}{q} - R \tau_1 \log. \left(\frac{1}{q} - b \right) - a q - \mu_1.$$

Nous trouvons pour σ :

$$\sigma = \sqrt{2c} \int_{q_v}^{q_l} d q \sqrt{\left\{ p_1 - \mu_1 q - a q^2 - R \tau_1 q \log. \left(\frac{1}{q} - b \right) \right\}}.$$

Cette forme de σ nous permet déjà, sans que nous puissions la résoudre, de conclure pour la valeur cherchée à une propriété générale. Les termes du radical sont nécessairement de même dimension. Prenons le terme $a q^2$; l'intégrale sera donc de la dimension $q^2 \sqrt{a}$, et par conséquent de la forme $k \times q_l^2 \sqrt{a c}$, k étant une valeur numérique.

D'après la théorie de Laplace, nous aurons $\sigma = c_1 \frac{(q_l - q_v)^2}{2}$

ou $\sigma = k' q_l^2 \times c_1$. De ce qu'il entre un radical dans la valeur que notre calcul assigne à σ , nous pouvons donc déjà conclure que dans notre théorie la valeur du rayon de la sphère d'activité n'aura pas d'autre dimension que celle résultant de la théorie de Laplace. En effet, les valeurs de c_1 et $\sqrt{a c}$ sont absolument du même ordre de grandeur.

S'il n'est pas possible de calculer en général la valeur in-

tégrale de σ , nous pouvons cependant déterminer, avec un degré d'approximation suffisant, sa valeur dans le voisinage de la température critique.

A cet effet, écrivons

$$\sigma = \sqrt{2c} \int_{V_l}^{V_v} \frac{dV}{V^{\frac{5}{2}}} \sqrt{\left\{ p(V - V_l) - \int_{V_l}^V p dv \right\}},$$

et remplaçons p et V par εp_k , $n V_k$, p_k et V_k étant les valeurs critiques de p et V ; nous obtenons:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2c p_k}{V_k^2}} \int_{n_1}^{n_2} \frac{dn}{n^{\frac{5}{2}}} \sqrt{\left\{ \varepsilon_1 (n - n_1) - \int_{n_1}^n \varepsilon dn \right\}}$$

(voir l'appendice II à la suite du travail).

Si nous développons la fonction $\varepsilon_1 (n - n_1) - \int_{n_1}^n \varepsilon dn$ d'après les puissances croissantes de $(n - n_1)$, le théorème de Taylor donnera

$$f(n) = f(n_1) + (n - n_1) f'(n_1) + \frac{(n - n_1)^2}{1.2} f''(n_1) + \frac{(n - n_1)^3}{1.2.3} f'''(n_1) \text{ etc.}$$

Or, évidemment $f(n_1) = 0$; et comme $f'(n) = \varepsilon_1 - \varepsilon$, nous aurons aussi $f'(n_1) = 0$.

De plus

$$f''(n) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial n}, \quad f'''(n) = -\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \text{ etc.}$$

$$f(n) = -(n - n_1)^2 \left\{ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n - n_1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{4!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1 \dots \right\}$$

Dans le voisinage du point critique $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1$ et $\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1$ ont des valeurs faibles, puisque, au point critique même, ces termes disparaissent. On voit donc sans peine que, dans la

série qui se trouve multipliée par $(n - n_1)^2$, on doit conserver trois termes; mais que les termes suivants peuvent être négligés, du moins tant que $n - n_1$ reste petit. Si nous conservons ces trois termes:

$$\left\{ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n - n_1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{4!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1 \right\}.$$

avec leur facteur $(n - n_1)^2$ on peut montrer que la série est un carré. Résolue comme équation du second degré, elle devrait naturellement donner n_2 comme racine. Il faudra conclure encore du fait que $f(n)$ renferme la quantité $(n - n_1)^2$ comme facteur, que $(n - n_2)^2$ le sera également. Mais on peut aussi le démontrer directement, et sans avoir recours à ce raisonnement, en considérant que ε doit prendre, pour $n = n_2$, la valeur ε_1 . Développons

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + (n - n_1) \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^3}{3!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1,$$

et posons $\varepsilon = \varepsilon_1$, il faudra également que:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n_2 - n_1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n_2 - n_1)^2}{3!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1 = 0.$$

Comparant cette équation avec la précédente, que l'on peut mettre sous la forme

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n_2 - n_1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n_2 - n_1)^2}{4!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1 = 0,$$

on trouve

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1 (n_2 - n_1),$$

et

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 = \frac{1}{12} (n_2 - n_1)^2 \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3},$$

et on vérifie facilement ce que nous venons de dire.

Nous trouvons donc :

$$f(n) = -\frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1 (n - n_1)^2 (n_2 - n)^2,$$

et par conséquent

$$\sigma = \sqrt{\frac{2cp_k}{V_k^2}} \sqrt{-\frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1} \int_{n_1}^{n_2} \frac{dn (n - n_1) (n_2 - n)}{n^{5/2}}.$$

Or n , pour le point critique même, devient égal à l'unité. Si nous restons dans le voisinage de la température critique, n_1 est naturellement plus petit que 1 et n_2 plus grand. Mais nous pouvons obtenir un degré d'approximation suffisant en posant, dans le dénominateur, $n = 1$, et dans le numérateur, $n = n_1 + \Delta$. En ce cas, l'intégrale devient

$$\int_0^{n_2 - n_1} d\Delta \cdot \Delta [(n_2 - n_1) - \Delta],$$

et cette valeur est égale à $\frac{1}{6} (n_2 - n_1)^3$.

Donc :

$$\sigma = \sqrt{\frac{2cp_k}{V_k^2}} \sqrt{-\frac{\left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1}{4!}} \cdot \frac{(n_2 - n_1)^3}{6}.$$

Si nous égalons encore $\left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1$ à la valeur -9 que cette expression possède au point critique, nous aurons :

$$\sigma = \sqrt{\frac{2cp_k}{V_k^2}} \times \sqrt{\frac{3}{8}} \times \frac{(n_2 - n_1)^3}{6};$$

et introduisant $\frac{1}{3} a \varrho_k^2$ pour p_k :

$$\sigma = \sqrt{\frac{ca \varrho_k^4}{4}} \cdot \frac{(n_2 - n_1)^3}{6}.$$

D'après la théorie de Laplace on a

$$\sigma = \int u \psi(u) du \frac{(\rho_1 - \rho_2)^2}{2},$$

ou bien

$$\sigma = \int u \psi(u) du \rho_k \frac{(n_2 - n_1)^2}{2}.$$

Si l'on fait attention à la quantité $\sqrt{\int \psi(u) du \int u^2 \psi(u) du}$, qui est absolument du même ordre que $\int u \psi(u) du$, on obtiendra partout où $(n_2 - n_1)$ n'est pas lui-même très-petit, une valeur pour l'énergie capillaire du même ordre de grandeur, sans qu'il soit nécessaire d'admettre pour le rayon de la sphère d'activité une valeur particulière. Il n'y a que cette seule différence que, en vertu de la théorie de Laplace, dans le voisinage de la température critique l'énergie capillaire sera proportionnelle aux carrés des différences de densité du liquide et de la vapeur, tandis que la théorie thermodynamique, dans l'hypothèse d'une transition continue des densités, indique que cette énergie est proportionnelle aux cubes de ces différences.

De la forme $\sigma = \sqrt{\frac{ca}{4}} \cdot \delta_k^2 \frac{(n_2 - n_1)^3}{6}$, nous pouvons,

dès que nous savons comment $n_2 - n_1$ dépend de la température, déduire la fonction de τ qui exprime, du moins dans le voisinage de τ_k , la valeur de σ . M. Mathias a donné ¹⁾, pour la densité du liquide et de la vapeur, des formules empiriques qui pourraient ici nous être utiles. Puisque nous avons jusqu'ici exclusivement suivi la voie de la théorie, il pourra avoir son importance d'examiner dans quelle mesure la théorie est capable de conduire à ces formules expérimentalement vérifiées.

Or, nous avons montré ci-dessus que si nous remplaçons dans

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n - n_1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{4!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1,$$

¹⁾ *Ann. de Toulouse*, V.

n par la valeur n_2 , cette forme devient un carré, et que par suite :

$$4 \times \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 \times \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1 = \left\{ \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 \right\}^2.$$

Cette équation devra tout au moins être vraie aussi longtemps que nous nous trouvons dans le voisinage *immédiat* de la température critique.

Les quantités $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1$ etc. n'ont pas la valeur qu'elles possèdent au point critique, mais bien celles qui appartiennent à $n_k + dn$ et $m_k + dm$. L'état représenté par l'indice 1 est-il un état liquide, dn aussi bien que dm sont négatifs. Dé-

veloppons les valeurs que présentent $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)$ etc, nous trouvons :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_1 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_k} + \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n \partial m_k} dm + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n_k^2} dn \right) + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n \partial m_k^2} dm^2 + 2 \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dm dn + \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^3} dn^2 \right\}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n^2} \right)_1 = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n_k^2} + \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dm + \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^2} dn \right)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^3} \right)_1 = \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^3}.$$

Nous obtenons ainsi la relation suivante entre dn et dm , considérant que $\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_k}$ et $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n_k^2}$ sont nuls :

$$4 \cdot \frac{1}{2!} \frac{1}{4!} \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^3} \left\{ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n \partial m_k} dm + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n \partial m_k^2} dm^2 + 2 \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dn dm + \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^3} dn^2 \right) \right\} = \left(\frac{1}{3!} \right)^2 \left\{ \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dm + \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^3} dn \right\}^2.$$

La solution de cette équation en dn montre que dn^2 et dm sont des quantités du même ordre de petitesse; nous pouvons

donc négliger le terme avec dm^2 , à côté de celui avec dm , multiplié par dm^2 , que nous obtiendrions après développement.

Nous avons alors:

$$\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^3} dn^2 + 2 \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dn dm + 6 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n \partial m_k} dm = 0;$$

d'où nous tirons:

$$dn = - \frac{\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n^2 \partial m_k}}{\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^3}} dm \pm \sqrt{-6 dm \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n \partial m_k}}{\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial n_k^3}}}.$$

La valeur négative de dn est donc (représentant par α et β des coefficients) $-\alpha dm - \beta \sqrt{-dm}$. La valeur positive de dn , qui appartient à la vapeur, est égale à $-\alpha dm + \beta \sqrt{-dm}$; ou bien, remplaçant $-dm$ par $1-m$, et $n_l - n_k$ par $+dn$,

$$n_k - n_l = \alpha(1-m) - \beta \sqrt{1-m}$$

et

$$n_v - n_k = \alpha(1-m) + \beta \sqrt{1-m};$$

ou bien

$$n_v - n_l = n_2 - n_1 = 2\beta \sqrt{1-m}.$$

Introduisons cette valeur de $n_2 - n_1$ dans l'expression antérieurement trouvée pour σ ; celle-ci deviendra:

$$\sigma = \frac{2}{3} \sqrt{ca \cdot \rho_k^2 \cdot \beta^3 \left(\frac{\tau_k - \tau}{\tau_k} \right)^{3/2}}.$$

La valeur de β , empruntée à l'équation d'état $\varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3}{n^2}$, serait trouvée égale à 2. L'équation d'état $\varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3}{m n^2}$ ou bien $\varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3e^{1-m}}{m^2}$ la ferait monter à $2,83 = 2\sqrt{2}$.

Enfin la formule empirique de Mathias, pour laquelle toutefois les coefficients ont été calculés afin de trouver un accord jusqu'à $m = 0,8$, exigerait une valeur encore plus

grande, que nous pouvons fixer à environ 3,5. Il suit de la forme du facteur de température de ρ , savoir $\left(\frac{\tau_k - \tau}{\tau_k}\right)^{3/2}$, que non-seulement σ disparaît à la température critique, — une conséquence que devront naturellement avoir toutes les théories —, mais encore que $\frac{d\sigma}{d\tau}$ est lui aussi nul à cette température. Quand donc σ est considéré comme fonction de τ , la courbe qui le représente pour $\tau = \tau_k$, touchera l'axe des τ , tandis qu'il suivrait de

$$\sigma = \int u \psi(u) du \frac{(\rho_l - \rho_v)^2}{2}$$

que cette courbe couperait l'axe des τ sous un angle aigu. ¹⁾

§ 12. Dimension de la couche capillaire.

L'équation

$$\sqrt{\frac{c}{2} \frac{d\rho}{dh}} = \sqrt{\left\{ p_1 - \mu_1 \rho - a \rho^2 - R \tau \rho \log. \left(\frac{1}{\rho} - b \right) \right\}}$$

peut être considérée aussi comme équation différentielle servant à déterminer h . Réduisons-la à cet effet à la forme

$$dh = \frac{\sqrt{\frac{c}{2}}}{V_k \sqrt{p_k} n^{3/2} \sqrt{\left\{ \varepsilon_1 (n - n_1) - \int_{n_1}^n \varepsilon dn' \right\}}};$$

¹⁾ C'est à la suite des observations de M. E. C. de Vries. (Metingen over den invloed der temperatuur enz. Proefschrift, Leiden 1893), sur lesquelles M. le Prof. Kamerlingh Onnes attira mon attention, et où l'auteur conclut à la première forme de la courbe des σ , que j'ai repris et développé cette théorie, d'ailleurs déjà conçue dans ses grandes lignes en 1888. Les chiffres communiqués par M. de Vries, page 47, dans la colonne placée sous *CH*, ne concordent pas, il est vrai, avec $\left(\frac{\tau_k - \tau}{\tau_k}\right)^{3/2}$, mais avec un exposant que l'on peut fixer à environ 1,23, croissant lentement à mesure que l'on se rapproche de la température critique.

Voir l'appendice III. A la suite de ce mémoire on trouvera encore un extrait de la thèse de M. E. de Vries.

ou, au voisinage de τ_k , à la forme

$$dh = \sqrt{\frac{c}{2}} \frac{1}{V_k \sqrt{p_k}} \frac{1}{\sqrt{-\frac{1}{4!} \frac{\partial \varepsilon^3}{\partial n_k^3}}} \frac{dn}{n^{3/2} (n - n_1) (n_2 - n)};$$

ou bien encore

$$dh = 2 \sqrt{\frac{\int u^2 \psi(u) du}{\int \psi(u) du}} \frac{dn}{n^{3/2} (n - n_1) (n_2 - n)}.$$

Prenons $\int u^2 \psi(u) du = u_1^2 \int \psi(u) du$, de sorte que u_1 représente une quantité pouvant donner une idée du rayon de la sphère d'attraction, nous aurons

$$h = 2 u_1 \int_{n_1}^{n_2} \frac{dn}{n^{3/2} (n - n_1) (n_2 - n)},$$

et il ressort, comme première conséquence, que h sera grand relativement à n_1 . Si nous intégrons en attribuant, pour plus grande simplicité, au facteur $n^{3/2}$ la valeur constante 1, et en posant les limites égales à n_2' et n_1' , afin d'éviter une difficulté qui se présente ici, nous aurons

$$h = u_1 2 \frac{1}{n_2 - n_1} \log. \frac{n_2' - n_1}{n_2 - n_2'} \cdot \frac{n_2 - n_1'}{n_1' - n_1}.$$

Si nous faisons coïncider les limites avec n_2 et n_1 , h devient même infiniment grand; et cependant il ne me paraît pas que ce fait plaide contre la présente théorie. Prenons n_2' et n_1' si près de n_2 et n_1 que, dans l'expérience, il faille les considérer comme coïncidant avec ces quantités, par exemple:

$$n_2 - n_2' = \frac{n_2 - n_1}{10^6} \text{ et } n_1' - n_1 = \frac{n_2 - n_1}{10^6},$$

il viendra

$$h = 2 u_1 \frac{1}{n_2 - n_1} \log. 10^{12}.$$

1) Si l'on accepte la loi $\psi(u) = e^{-\frac{u}{\lambda}}$, où λ est une constante (voir p.179), $u_1 = \lambda \sqrt{2}$. En faisant certaines suppositions on trouve pour l'éther sulfurique (voir Appendice IV) $\lambda = 1,74.10^{-8}$ cm; on aurait donc $u_1 = 2,46.10^{-8}$ cm.

Or, aux températures telles que $n_2 - n_1$ soit une fraction de valeur pas très-petite, par exemple $\frac{1}{10}$, h sera, pour ces limites, encore inférieur à 600 fois u_1 . Ce n'est que pour $h = 2000 u_1$ que la valeur des longueurs d'onde lumineuse serait atteinte. Or, la température pour laquelle $n_2 - n_1 = \frac{1}{10}$ se trouve dans le voisinage immédiat de la température critique. Le fait que, même pour les limites admises ci-dessus, la valeur de h doit être encore infiniment grande quand $n_2 - n_1 = 0$ ne peut être un inconvénient. Nous avons alors, il est vrai, une couche d'épaisseur infinie, mais ses propriétés ne peuvent différer de celles de la vapeur ou du liquide à la limite même. Nous pouvons donc bien conclure de ceci que les dimensions de la couche augmentent avec l'accroissement de température.

§ 13. Propriétés thermiques de la couche capillaire.

Soit un vase renfermant du liquide et de la vapeur, le liquide étant limité par une surface plane, par exemple une membrane tendue; dans toutes les parties du vase règnera la même pression. Soit p cette pression et soit τ la température.

Soit encore m_1 la masse du liquide, et ε_1 l'énergie de cette masse etc.; les relations suivantes s'appliquent à ces trois masses

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 - \tau \eta_1 + p V_1 &= m_1 \mu_1 \\ \varepsilon_2 - \tau \eta_2 + p V_2 &= m_2 \mu_1 \\ \varepsilon_c - \tau \eta_c + p V_c &= m_c \mu_1 + \sigma S.\end{aligned}$$

Supposons qu'une modification ait lieu, nous aurons

$$\begin{aligned}d\varepsilon_1 - \tau d\eta_1 + p dV_1 &= \mu_1 dm_1 \\ d\varepsilon_2 - \tau d\eta_2 + p dV_2 &= \mu_1 dm_2 \\ d\varepsilon_c - \tau d\eta_c + p dV_c &= \mu_1 dm_c + \sigma dS.\end{aligned}$$

La quantité totale de matière est-elle restée invariable, de sorte que l'on ait: $dm_1 + dm_2 + dm_c = 0$, et le volume total

n'a-t-il pas varié, de manière que $dV_1 + dV_2 + dV_c = 0$; alors:

$$dE - \tau d\eta = \sigma dS,$$

ou bien

$$\tau d\eta = dE - \sigma dS;$$

E et η représentant ici l'énergie et l'entropie totales présentes dans le vase. Comparons cette équation avec

$$\tau d\eta = dE + p dV;$$

nous concluons que les relations données par la théorie mécanique de la chaleur à l'égard de p peuvent être immédiatement, et sans modifications pour le cas considéré, appliquées à $-\sigma$. Le volume n'avait-il pas été supposé invariable, nous aurions obtenu

$$\tau d\eta = dE + p dV - \sigma dS.$$

Si nous considérons E comme fonction de τ , V et S , l'équation précédente devient

$$\tau d\eta = \frac{\partial E}{\partial \tau_{vs}} d\tau + \left[\frac{\partial E}{\partial V_{\tau s}} + p \right] dV + \left[\frac{\partial E}{\partial S_{\tau v}} - \sigma \right] dS.$$

Comme $d\eta$ doit être une différentielle totale, et que $d\tau$, dV , dS sont des grandeurs indépendantes les unes des autres, nous déduisons de ceci de la manière connue:

$$\tau d\eta = \frac{\partial E}{\partial \tau_{vs}} d\tau + \tau \frac{\partial p}{\partial \tau_{vs}} dV - \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_{sv} dS.$$

De cette équation nous concluons que si à volume constant la surface augmente, il faut, pour maintenir la même température, ajouter une quantité de chaleur donnée par l'équation

$$\left(\frac{dQ}{dS} \right)_{V\tau} = -\tau \left(\frac{d\sigma}{d\tau} \right)_{SV}^1 \text{ (voir Gibbs pages 434 et 436).}$$

¹⁾ De cette équation on déduit, comme $\sigma = 0$ et par conséquent $\left(\frac{dQ}{dS} \right)_{V\tau} = 0$ à la température critique, que $\frac{d\sigma}{dt}$ y sera nul, et que la courbe qui représente σ comme fonction de la température est tangente à l'abscisse de la température au point critique; comme l'exige ma théorie, d'accord en cela avec les observations de M. E. de Vries.

Comme σ est purement fonction de la température, nous pouvons remplacer $\left(\frac{d\sigma}{d\tau}\right)_{S_V}$ simplement par $\frac{d\sigma}{d\tau}$. C'est d'ailleurs ce qui suivrait encore de la condition suivante:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial \tau \partial S_V} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \tau \partial V_S}.$$

L'équation $p dV = \tau d\eta - dE + \sigma dS$ nous permet de conclure d'une manière analogue, en nous représentant que l'état soit déterminé par η , p et S , et considérant que dV doit être une différentielle totale:

$$dV = \frac{\partial \tau}{\partial p_{\eta S}} d\eta - \frac{\partial E}{\partial p_{\eta S}} \frac{dp}{p} + \frac{d\sigma}{d p_{\eta S}} dS.$$

Supposons qu'il n'y ait pas de chaleur ajoutée, que par conséquent $d\eta = 0$, et que l'abaissement de température soit compensé par condensation, que l'on ait donc $dp = 0$, il viendra

$$\frac{\partial v}{\partial s_{\eta p}} = \frac{\partial \sigma}{\partial p_{\eta S}}.$$

Le travail effectué à l'intérieur par la pression p sur le vase, qui diminue de volume par suite de la condensation, est égal à $-p \frac{dv}{ds_{\eta p}}$; d'après la relation précédente, ce travail sera donc

$$-p \frac{dv}{ds_{\eta p}} = -p \frac{d\sigma}{dp_{\eta S}}.$$

Cette relation peut être mise sous une forme propre à montrer que nous aurions pu la déduire immédiatement d'autres considérations. Comme σ est une pure fonction de la température, et par conséquent indépendant de S et de η , ce travail peut être encore exprimé comme suit:

$$A = -p \frac{d\sigma}{d\tau} \frac{d\tau}{dp}.$$

Dans cette expression p représente la pression de la vapeur

saturée, et par conséquent $\tau \frac{dp}{d\tau} = \frac{r}{u}$, et $A = -\frac{up}{r} \tau \frac{d\sigma}{d\tau}$ 1)

La chaleur qu'il nous aurait fallu ajouter, sous volume constant, pour faire augmenter la surface de l'unité tout en maintenant la température constante, est $-\tau \frac{d\sigma}{d\tau}$. Or, nous n'ajoutons pas cette quantité de chaleur, mais il se condense de la vapeur; et quand cela a lieu, le travail externe fournit une partie de la chaleur qui devient libre, et cette partie est représentée par la fraction $\frac{pu}{r}$.

Si l'on détermine la valeur de $\left(\frac{dE}{dS}\right)_{\tau}$, on trouve $\sigma - \tau \frac{d\sigma}{d\tau}$. Ceci n'est pas en désaccord avec le § 9, où nous avons posé l'énergie capillaire égale à σ . Quand nous augmentons la couche de l'unité de surface, par exemple en étirant une membrane, nous effectuons un travail égal à σ , qui profite donc à l'énergie de la membrane. Nous devons en outre fournir une quantité de chaleur égale à $-\tau \frac{d\sigma}{d\tau}$.

L'accroissement total d'énergie est donc $\sigma - \tau \frac{d\sigma}{d\tau}$. Nous avons désigné, au § 9, par $\sigma -$ d'accord en cela avec les présentes considérations — le travail spécial à effectuer, outre la chaleur à fournir; et c'est aussi cette quantité que l'on appelle généralement la constante capillaire.

§ 14. Couche limite discontinue.

La forme, trouvée pour la constante capillaire dans le cas d'une transition graduelle des densités, permet de calculer

1) La valeur de p et par suite celle de $\frac{dp}{d\tau}$ ne sont pas modifiées par la présence de la couche plane; ou plutôt, les relations démontrées ordinairement dans la théorie mécanique de la chaleur sont également valables pour le liquide et la vapeur séparés par une couche plane.

aussi la valeur ordinaire telle qu'elle résulte de la théorie de Laplace, dans le cas où les variations sont discontinues.

Posons

$$\begin{aligned}\sigma &= \int u^2 \psi(u) du \int \frac{d q_h}{d h} d q_h = \\ &= \int u \psi(u) du \int u \frac{d q_h}{d h} d q_h.\end{aligned}$$

Or, on a

$$q_{h-u} = q_h - u \frac{d q_h}{d h} + \frac{u^2}{2} \frac{d^2 q_h}{d h^2} \dots$$

Lorsque h est plus petit que u , ce que l'on peut admettre si h est réellement nul, $q_{h-u} = q_1$, et par suite

$$u \frac{d q_h}{d h} = q_h - q_1 + \frac{u^2}{2} \frac{d^2 q_h}{d h^2} \dots$$

Si nous considérons maintenant que $\int \frac{d^2 q}{d h^2} d q = \frac{1}{2} \left(\frac{d q}{d h} \right)^2$, ce qui, aux limites, peut être égalé à 0; et que de plus des remarques semblables s'appliquent aux termes suivants; il ne reste plus pour σ que:

$$\frac{1}{2} \int \frac{u \psi(u) du}{2} (q_1 - q_2)^2.$$

Mais on reconnaît généralement que cette dernière équation ne concorde pas avec la marche de l'énergie capillaire lorsque la température vient à changer. Pour écarter cette difficulté, il faut avoir recours à l'hypothèse en vertu de laquelle la manière d'agir des forces moléculaires est différente pour le liquide et pour la vapeur; une hypothèse qui n'est pas soutenue par la continuité existant entre les deux états. D'ailleurs une telle supposition n'explique rien; elle ne revient guère en réalité qu'à l'aveu de notre impuissance à expliquer les phénomènes capillaires, parce que trop de données nous font encore défaut.

L'état décrit dans les pages précédentes peut exister; c'est ce que prouve l'étude de la stabilité. Veut-on démontrer

qu'un autre état est impossible, il faudrait prouver non-seulement que l'énergie libre est minima dans le cas d'un passage continu, mais aussi qu'on ne peut se représenter un état donnant, pour cette énergie, des valeurs encore plus petites. Une telle démonstration est toujours difficile à donner. La théorie cependant qui suppose une discontinuité n'a pas même encore examiné si un tel état est un état d'équilibre et moins encore s'il est stable; je me crois donc en droit de conclure qu'en ce moment l'hypothèse de la continuité a pour elle une plus grande probabilité.

§ 15. Résolution de l'équation différentielle complète.

La résolution précédente du problème capillaire serait entièrement rigoureuse, si tous les coefficients c_{2n} pour $n > 1$ pouvaient être égaux à 0. La manière dont nous sommes arrivés à ces fonctions $\int u^4 \psi(u) du$ etc. rend cette condition peu probable. Il faut donc s'attendre à ce que la solution donnée ci-dessus ne pourra être considérée que comme une approximation; la possibilité n'étant pas exclue que la résolution complète, si elle était réalisable, nous donnerait des indications relatives aux limites d'une température au-dessus de laquelle, comme il a été supposé ci-dessus, auraient lieu des passages continus, tandis qu'au-dessous de cette température il y aurait discontinuité réelle. La résolution complète est malheureusement rendue impossible par le fait que nous ignorons la valeur des fonctions c_{2n} .

Plus ces fonctions décroissent rapidement, et plus la solution donnée se rapprochera de la solution véritable. Si nous admettons une relation entre c_2 et c_4 etc. qui attribue des valeurs évidemment exagérées aux coefficients successifs, et si nous pouvons alors résoudre la question, la solution vraie sera sans nul doute située entre celle que l'on obtient en

égalant $c_4, c_6, \text{ etc.}$ à 0, et celle que l'on obtient en donnant à ces fonctions une valeur trop grande.

Guidé par cette considération, j'ai cherché une solution dans l'hypothèse que

$$\frac{a c_4}{4!} = \left(\frac{c_2}{2!}\right)^2, \quad \frac{a^2 c_6}{6!} = \left(\frac{c_2}{2!}\right)^3 \text{ etc.};$$

et que par suite

$$\frac{\int \psi(u) du \int u^4 \psi(u) du}{4!} = \left(\frac{\int u^2 \psi(u) du}{2!}\right)^2 \text{ etc.,}$$

relation qui existerait rigoureusement entre ces coefficients, si l'on pouvait poser $\psi(u) = e^{-\frac{u}{\lambda}}$ (voir appendice IV à la suite du travail).

Dans cette hypothèse, et faisant $c_2 = c$, nous aurons

$$\frac{2}{2!} c \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{2}{4!} c^2 \frac{d^4 \varrho}{dh^4} \text{ etc.} = f(\varrho) - \mu_1$$

$$\frac{c^2}{2a} \frac{d^4 \varrho}{dh^4} \text{ etc.} = \frac{c}{2a} \left\{ \frac{\partial f(\varrho)}{\partial \varrho} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \right\};$$

ou bien

$$f(\varrho) - \mu_1 - c \frac{d^2 \varrho}{dh^2} = \frac{c}{2a} \left\{ \frac{\partial f}{\partial \varrho} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 \right\};$$

ou encore

$$f(\varrho) - \mu_1 - \frac{c}{2a} \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 = c \left\{ 1 + \frac{1}{2a} \frac{\partial f}{\partial \varrho} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \dots \right\} \quad (A)$$

La fonction $f(\varrho)$ représente maintenant ce qu'exprimait antérieurement $f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho}$, et $f(\varrho) - \mu_1$, c'est-à-dire ce que devient la fonction $pV - p_1 V_1 - \int_{V_1}^V p dV$ quand, par la substitution $V = \frac{1}{\varrho}$, elle est exprimée en fonction de ϱ . Si l'on porte sur un axe des ϱ les longueurs ϱ_2 et ϱ_1 , puisque $\frac{df(\varrho)}{d\varrho} = \frac{1}{\varrho} \frac{dp}{d\varrho} = -V^3 \frac{dp}{dV}$, la courbe $f(\varrho) - \mu_1$ présente une forme sinusoïdale, c'est-à-dire

que les ordonnées sont d'abord positives sur une certaine étendue, puis négatives sur une autre; elles partent de la valeur zéro pour y revenir après une variation continue.

Nous pouvons la représenter par $\sum \beta_m \sin. 2m \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}$.
Contentons-nous d'un seul terme, et posons donc pour résoudre (A):

$$f(\varrho) - \mu_1 = a k (\varrho_1 - \varrho_2) \sin. 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Comme $\frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} = - \frac{4 \pi^2 f}{(\varrho_1 - \varrho_2)^2}$, l'équation (A) peut encore être écrite comme suit:

$$\begin{aligned} (f(\varrho) - \mu_1) \left\{ 1 + 4 \pi^2 \frac{c}{2 a (\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2 \right\} &= \\ &= c \left(1 + \frac{1}{2 a} \frac{\partial f}{\partial \varrho} \right) \frac{d^2 \varrho}{d h^2}; \end{aligned}$$

et par conséquent

$$\frac{c \frac{d^2 \varrho}{d h^2}}{1 + 4 \pi^2 \frac{c}{2 a (\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2} = \frac{f(\varrho) - \mu_1}{1 + \frac{1}{2 a} \frac{\partial f}{\partial \varrho}};$$

ou bien

$$\frac{c \frac{d^2 \varrho}{d h^2}}{1 + 4 \pi^2 \frac{c}{2 a (\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2} = \frac{a k (\varrho_1 - \varrho_2) \sin. 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}}{1 + \pi k \cos. 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}};$$

ou encore

$$\frac{\frac{c}{2} d \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2}{1 + 4 \pi^2 \frac{c}{2 a (\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2} = \frac{- a k (\varrho_1 - \varrho_2)^2 d \cos. 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}}{1 + \pi k \cos 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}},$$

dont l'intégrale s'écrit:

$$1 + 4 \pi^2 \frac{c}{2 a (\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2 = \frac{C}{\left\{ 1 + \pi k \cos. 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \right\}^2}.$$

La constante doit pouvoir être déterminée de telle manière que, si l'on a $\varrho = \varrho_1$ et ϱ_2 , $\frac{d \varrho}{d h} = 0$.

En conséquence

$$1 + 4 \pi^2 \frac{c}{2 a (\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2 = \frac{(1 + \pi k)^2}{\left\{ 1 + \pi k \cos. 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \right\}^2} \dots (B)$$

J'ai développé l'équation *B*, parce qu'il se peut qu'elle nous donne une idée de la manière dont il faudra décider si la couche limite est continue, ou bien s'il y aura discontinuité.

En effet, cette équation donne $\left(\frac{d \varrho}{d h} \right) = \infty$, quand $\cos. 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} = - \frac{1}{\pi k}$. Pour de très-petites valeurs de *k* on ne peut pas satisfaire à ces conditions. Prenons *k* de telle manière que l'on ait $\frac{1}{\pi k} = 1$, il y aura un élément de la courbe $\varrho = f(h)$ où la tangente est perpendiculaire à l'axe des *h*; mais de plus grandes valeurs de *k* donnent une courbe qui fait présumer la discontinuité.

C'est ainsi que la courbe représentée par (*B*) a pour $\frac{1}{\pi k} < 1$ la marche indiquée par la fig. (3): c'est une courbe qui

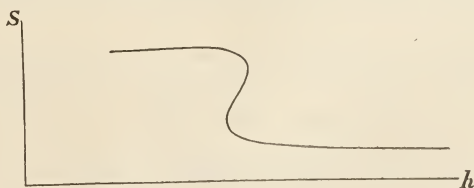


Fig. 3.

exigerait pour une série de valeurs de *h* trois densités différentes et implique ainsi une absurdité.

Or, ceci n'est pas à craindre au voisinage de la température critique; k y est trop petit. J'ai même vérifié que k se rapproche de 0 quand on atteint τ_k , de sorte que la valeur de σ , que nous avons calculée ci-dessus pour ces températures, conserve dans tous les cas sa valeur comme approximation.

Sans avoir recours à l'équation (B), nous pouvons conclure de l'équation (A) que le cas particulier $\frac{d\varrho}{dh} = \infty$ se réalisera lorsque $1 + \frac{1}{2a} \frac{\partial f}{\partial \varrho} = 0$. Si nous commençons du côté liquide, $f(\varrho) - \mu_1$ devient négatif, et $\frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2}$ est positif. Le premier membre de A est donc tout entier négatif et par suite aussi $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$, puisque la fonction $1 + \frac{1}{2a} \frac{\partial f}{\partial \varrho}$ est positive. Si donc $\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)$ augmente jusqu'à devenir infiniment grand, un peu avant et après le point où ceci a lieu, le signe du premier membre restera négatif; à moins que l'on ait ce cas spécial que $\frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2}$ change également de signe. Mais comme alors le signe de $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$ changera aussi, la même chose doit encore avoir lieu pour le facteur de $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$, c'est-à-dire $1 + \frac{1}{2a} \frac{\partial f}{\partial \varrho}$.

Ceci nous permet de rechercher, à l'aide de l'équation exprimant l'état du liquide, à quelle température la relation $\frac{d\varrho}{dh} = \infty$ se vérifiera pour la première fois. Nous savons que $\frac{df}{d\varrho} = \frac{1}{\varrho} \frac{dp}{d\varrho}$, ou bien $-2a\varrho = \frac{dp}{d\varrho}$; et puisque $\frac{dp}{d\varrho}$ est négatif, cette température doit se trouver sur la branche instable de l'isotherme.

L'équation $\frac{\partial p}{\partial \varrho} = -2a\varrho$, ou $\frac{dp}{dV} = \frac{2a}{V^3}$, ou encore $\frac{RT}{(V-b)^2} = 0$ exige $\tau = 0$.

Si nous avons représenté l'équation d'équilibre

$$\sum \frac{c_{2n}}{2n!} \frac{d^{2n} \varrho}{d h^{2n}} = \frac{f(\varrho) - \mu_1}{2}$$

par

$$c \frac{d^2 \varrho}{d h^2} + m \frac{c^2 d^4 \varrho}{a d h^4} \text{ etc. . . .} = f(\varrho) - \mu_1,$$

et attribué par conséquent au rapport des coefficients successifs une valeur m fois plus grande, nous trouverions, toujours en supposant que la valeur de $\left(\frac{m c}{a}\right)^n \frac{d^{2n} \varrho}{d h^{2n}}$ converge vers zéro, pour déterminer les circonstances dans lesquelles $\frac{d \varrho}{d h} = \infty$, l'équation $1 + \frac{m}{2} \frac{\partial f}{\partial \varrho} = 0$. Elle donne

$$R \tau = a \frac{(V - b)^2}{V^3} \left(2 - \frac{2}{m}\right).$$

Les deux racines égales sont données par $V = 3b$ et $\frac{\tau}{\tau_k} = 1 - \frac{1}{8m}$; de sorte que c'est seulement si nous posions $m = \infty$, que la discontinuité pourrait se présenter près de τ_k . L'hypothèse $m = 1$ conduit à la continuité pour toute température.

L'hypothèse $m = 1$ me paraît être la vraie. Comme je l'ai fait remarquer à la page 179, elle résulte de l'hypothèse $\psi(u) = e^{-\frac{u}{\lambda}}$. Depuis que j'ai écrit les pages précédentes, j'ai pu me convaincre, et j'espère pouvoir le montrer bientôt, que cette fonction se trouve d'accord avec toutes les propriétés mathématiques ¹⁾ des actions moléculaires qui nous sont connues. Elle conduit à l'expression

$$P = C - f \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u}$$

pour le potentiel de deux points matériels placés à la distance

¹⁾ Voir l'appendice V.

u l'un de l'autre. L'expression $e^{-\frac{u}{\lambda}}$ peut être considérée comme un facteur d'extinction, dans lequel la quantité λ , qui n'est autre que le rapport entre les deux constantes H et K de Laplace, est tellement petit que l'action moléculaire diminue avec une rapidité excessive.

Comme je ne considère plus maintenant la supposition $m = 1$ comme arbitraire, mais comme conforme aux faits, j'ai déduit de l'équation différentielle (A), pag. 179, la forme de σ . Si nous conservons provisoirement le facteur m , nous trouvons, en faisant $m = 0$, la valeur approchée précédemment obtenue de σ , et en faisant $m = 1$ la valeur exacte. Soit l'équation d'équilibre

$$f = c \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + m \frac{c^2}{a} \frac{d^4 \varrho}{dh^4} \text{ etc.; } \dots$$

nous en déduisons

$$f = c \frac{d^2 \left(\varrho + \frac{m}{2a} f \right)}{dh^2} \dots \dots \dots (1).$$

Multiplions les deux membres par $\left(d\varrho + \frac{m}{2a} df \right)$, il vient après intégration :

$$\varrho f + (p_1 - p) + \frac{m}{4a} f^2 = \frac{c}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \left(1 + \frac{m}{2a} \frac{df}{d\varrho} \right)^2;$$

d'où nous tirons, en nous servant des relations trouvées plus haut,

$$\sigma = \frac{c}{2} \int dh \left\{ \left[\frac{d \left(\varrho + \frac{m}{2a} f \right)}{dh} \right]^2 - \left(\varrho + \frac{m}{2a} f \right) \frac{d^2 \left(\varrho + \frac{m}{2a} f \right)}{dh^2} \right\},$$

ou

$$\sigma = c \int dh \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \left(1 + \frac{m}{2a} \frac{df}{d\varrho} \right)^2.$$

On se demandera si l'on réussirait aussi à démontrer la stabilité dans le cas plus général. Le nombre infini de quotients différentiels auxquels il faut avoir égard cause ici de grandes difficultés. Il suit en effet de

$$I = \int \varrho \, d h \left[f(\varrho) - \mu_1 - a \lambda^2 \frac{d^2 \varrho}{d h^2} - a \lambda^4 \frac{d^4 \varrho}{d h^4} \dots \right]$$

que

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int \varrho \, d h \left[(\delta \varrho)^2 \frac{\partial^2 (\varrho f(\varrho) - \mu)}{\partial \varrho^2} - 2 a \lambda^2 \delta \varrho \cdot \delta \frac{d^2 \varrho}{d h^2} - 2 a \lambda^4 \delta \varrho \delta \frac{d^4 \varrho}{d h^4} \right]$$

(voir le § 7); ou bien, après intégration partielle,

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int \varrho \, d h \left[(\delta \varrho)^2 \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} (\varrho f(\varrho) - \mu_1) - 2 a \lambda^2 \delta \varrho \frac{d^2 (\delta \varrho)}{d h^2} - 2 a \lambda^4 \delta \varrho \frac{d^4 (\delta \varrho)}{d h^4} \dots \right].$$

L'artifice du § 7 ne nous mène pas au but dans le cas que nous traitons maintenant. Mais en comparant les calculs, après avoir introduit $t \frac{d \varrho}{d h} \alpha$ au lieu de $\delta \varrho$, avec ceux du § 7 on apercevra aussitôt les circonstances dont j'ai pu me servir pour déterminer le signe de la variation du second ordre dans le cas simple. Le nombre de problèmes isolés dans lesquels on est parvenu à fixer les conditions des valeurs maxima et minima par le calcul des variations est d'ailleurs très petit. Mais il faut bien remarquer que l'état d'équilibre exige tout aussi bien pour le cas simple, dans la couche superficielle, des densités qui, étendues sur un espace fini, y détermineraient un état instable. La démonstration de la stabilité ayant été donnée cependant dans le § 7 pour ce cas, il n'y a pas de raison bien fondée pour supposer que la stabilité n'existe plus dans le cas plus général.

A la température critique le résultat donné par l'équation complète diffère tellement peu de la valeur approchée ci-dessus, que nous pouvons appliquer cette dernière sans modification.

Note I (voir page 138).

C'est uniquement en vue de la simplicité que nous avons employé ici une forme particulière de l'équation d'état. Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés sont entièrement indépendantes de ce choix. Quand donc M. G. Bakker ¹⁾ prétend que j'ai fait usage de l'hypothèse $\varepsilon = \varphi(v) + \psi(\tau)$, il ne faut pas en déduire que les conclusions de ma théorie reposent sur cette hypothèse. Le résultat indiquant que, à la hauteur h dans une couche limite plane, l'énergie libre est égale à $f(\rho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{d h^2}$, en est indépendant. On sait que dans cette expression c_2 représente une intégrale indépendante de la distribution de la matière, et $f(\rho)$ l'énergie libre aux endroits de densité homogène. Le fait que le passage à la couche limite a lieu d'une manière insensible a également été établi indépendamment de l'hypothèse en question; et cette indépendance s'étend à l'estimation de l'ordre de grandeur de c_2 . Une expression telle que $f(\rho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \rho}{d h^2}$ s'obtiendrait même dans une hypothèse cinétique qui supposerait que la valeur moyenne de l'énergie potentielle n'est influencée que par un contact immédiat des molécules.

Considérons encore spécialement le cas où la tension moléculaire dépend aussi de la température, et est posée égale à $\frac{a_0 f(\tau)}{V^2}$. Comme $\frac{d\varepsilon}{dv} = \tau \left(\frac{dp}{d\tau} \right)_v - p$, on a

$$\varepsilon = C - a_0 \rho \left(f(\tau) - \tau f'(\tau) \right).$$

Le membre $- a_0 \rho f(\tau)$, que nous désignerons pour abrégier par ε_k , est à la tension moléculaire $K = \rho^2 a_0 f(\tau) = - \rho \varepsilon_k$ comme le potentiel à la surface plane d'un liquide de densité homogène est à la force, avec laquelle une colonne élémentaire de longueur infinie du même liquide reposant sur celui-ci, est

¹⁾ *Zeitschr. f. phys. Chem.* Bd. 12, p. 284.

attirée par unité de section. On admet que le liquide est de densité homogène non seulement dans le sens de la théorie moléculaire, mais encore au point de vue mathématique, et que les particules liquides exercent les unes sur les autres des actions qui ont un potentiel. Si l'on prend de la manière habituelle, à une hauteur h au-dessus du liquide de densité ρ , dans la colonne en question, une couche d'épaisseur dh ; si d'autre part le potentiel du liquide limité par un plan est, à la hauteur h , P_h , la force agissant sur cette couche est, par unité de surface, $\frac{dP_h}{dh} \rho dh$, et l'action exercée sur la colonne

tout entière est, par unité de surface, $K' = \int_0^\infty \rho dP - \rho P_0$.

P_0 , dans cette expression, représente le potentiel du liquide à la surface.

Au lieu d'un liquide mathématique remplissant uniformément tout l'espace, on peut supposer aussi un liquide dans lequel la matière se trouve bien encore concentrée dans des molécules, mais où la probabilité qu'une molécule donnée se trouve en un point donné de l'espace, est partout également grande. Ceci suppose que les molécules soient constamment distribuées d'une façon tout-à-fait arbitraire, et que les distances plus grandes ou plus petites ne soient pas, comme dans le problème cinétique, favorisées de la manière que la probabilité indique. Il faut de plus admettre que les actions s'exerçant entre deux molécules données ne sont déterminées que par la position d'un seul point dans chaque molécule.

Si tout cela était bien réellement ainsi, on pourrait exprimer encore comme suit la relation, citée plus haut, entre ϵ_k et K : la première portion de l'énergie $\epsilon_k = -a_0 \rho f(\tau)$ est le travail employé contre les forces de déplacement, dont le potentiel détermine la tension moléculaire.

Mais si l'état réel des choses s'écarte, chez les liquides, de celui que je viens d'exposer, — et il en est ainsi quand j'admets que, dans ma théorie, a dépend de la température —,

il faudra considérer la deuxième fraction de l'énergie $a_0 \rho \tau f'(\tau)$ comme énergie complémentaire.

On peut dire de cette énergie qu'elle appartient aux molécules en vertu de l'état particulier dans lequel celles-ci se trouvent d'après les valeurs de ρ et τ . Il sera évident pour chacun que cette deuxième partie de l'énergie, dans ma théorie de la capillarité, ne jouerait un certain rôle que dans des conditions très-spéciales. Il suffit de remarquer que c'est la valeur de $\varepsilon - \tau \eta$, et non celle de ε , qui est importante, et que dans le cas considéré $\tau \eta$ nous présentera un membre semblable qui annulera celui dont il vient d'être question. En général, en effet, abstraction faite d'une pure fonction de la température, $\varepsilon - \tau \eta = \int p dV$, et nous trouverons donc de nouveau pour $\varepsilon - \tau \eta$, au endroits de densité homogène;

$$\psi = -a_0 \rho f(\tau) - R \tau \log \left(\frac{1}{\rho} - b \right).$$

On retrouvera de même, pour des points où la densité n'est pas uniforme, l'expression qui j'ai employée dans le texte, si la deuxième portion de l'énergie $a_0 \rho \tau f'(\tau)$ ne dépend de nouveau, en des points de cette nature, que de l'état local, c'est-à-dire de τ et ρ et non de $\frac{d^2 \rho}{d h^2}$, $\frac{d^4 \rho}{d h^4}$ etc. Je ne connais pas de circonstance que l'on pourrait invoquer contre cette dernière hypothèse, Elle est dans tous les cas en harmonie complète avec ce que j'ai admis précédemment; c'est-à-dire que l'entropie n'est déterminée, aux endroits de densité non-homogène, que par ρ et τ .

Quand j'ai eu besoin de calculer la différence de ε et ε_1 , je n'ai donc pris en considération que les forces de déplacement citées plus haut. La forme de l'intégrale c_2 , c_4 se complique du moment que l'on cesse d'admettre une probabilité absolument uniforme pour ce qui concerne la présence de centres moléculaires dans l'espace environnant un centre moléculaire donné. La considération de cette forme nous mènerait en plein

dans le domaine de la théorie cinétique. Quoique une telle considération nous montre que c_2 etc. peut dépendre de l'état, c'est-à-dire de τ et ρ à l'endroit où l'on a pris l'intégrale, on ne peut espérer jusqu'ici que la théorie cinétique nous apprendra comment cela a lieu. J'ai donc exclu cette complication de ma théorie. Je n'ai pas non plus fait mention ici de la manière dont on pourrait étudier, par voie purement thermodynamique, la dépendance entre c_2 etc. et la densité.

Note II (voir page 165).

D'après la loi des états correspondants, n et ε , comme aussi n_2 et n_1 auront la même valeur pour toutes les substances obéissant à la loi, à condition que $m = \frac{\tau}{\tau_k}$ conserve la même valeur.

L'intégrale obtenue ici

$$\sqrt{2} \int_{n_1}^{n_2} \frac{dn}{n^{\frac{5}{2}}} \sqrt{\left\{ \varepsilon_1 (n - n_1) - \int_{n_1}^n \varepsilon dn \right\}}$$

aura donc aussi la même valeur pour toutes ces substances, pourvu que m ne change pas. Cette valeur, nous pouvons l'appeler $\varphi(m)$. Représentons par σ_m l'énergie capillaire d'une surface de contact plane entre le liquide et la vapeur, à la température m . σ_m sera déterminé pour toutes ces substances par l'équation

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{c p_k}{v_k^2}} \varphi(m).$$

Je disais dans mon travail: *Bijdrage tot de kennis van de wet der overeenstemmende toestanden*, Jan. 1881: „Je suis arrivé déjà antérieurement (*Continuïteit* enz. p. 103) à la conclusion que le rapport entre la constante capillaire et la pression moléculaire (une grandeur qui dépend immédiatement du rayon de la sphère d'attraction) est égal au diamètre des molécules; et j'en déduisais que si le rayon de la sphère d'attraction a la même longueur chez toutes les substances, la constante ca-

pillaire doit être pour les différentes substances proportionnelle à la pression critique. Si, au contraire, ce rayon est proportionnel aux dimensions linéaires des molécules, on arrive à l'égalité suivante

$$\left(\frac{H_1}{H_2}\right)^3 = \frac{p_1^2 T_1}{p_2^2 T_2};$$

p et T , dans cette formule, représentant la pression et la température critiques d'une substance, H la constante capillaire. Il est clair qu'il ne s'agit ici de nouveau que d'états correspondants, et strictement du seul cas où, au-dessus du liquide, il n'y a que de la vapeur de la même substance."

Traduisons ces faits dans la notation suivie jusqu'ici :

$$\sigma_{m_1}^3 : \sigma_{m_2}^3 = p_{k_1}^2 \tau_{k_1} : p_{k_2}^2 \tau_{k_2}.$$

Les indices 1 et 2 se rapportent à deux substances différentes. Mais nous pouvons écrire aussi

$$\sigma_{m_1} : \sigma_{m_2} = \tau_{k_1} (M_1 v_{k_1})^{-2/3} : \tau_{k_2} (M_2 v_{k_2})^{-2/3}.$$

J'avais trouvé dans le travail cité que les observations connues à cette époque confirmaient approximativement cette relation.

Introduisons cette hypothèse dans la formule aujourd'hui employée

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{c p_k}{v_k^2}} \varphi(m),$$

et rappelons nous qu'à cause de la manière dont nous sommes arrivés à

$$c = \int_0^\infty u^2 \psi(u) du \quad \text{et} \quad a = \int_0^\infty \psi(u) du,$$

nous avons, pour des états correspondants,

$$\frac{c_1}{a_1} : \frac{c_2}{a_2} = u_1^2 : u_2^2,$$

où u_1 et u_2 représentent les rayons et les sphères d'action des molécules; et qu'en conséquence

$$\frac{c_1}{a_1} : \frac{c_2}{a_2} = \sqrt[3]{(M_1 v_{k_1})^2} : \sqrt[3]{(M_2 v_{k_2})^2}.$$

La formule précédente deviendra

$$\sigma_m = p_k \sqrt[3]{v_k^2 M^2} \varphi_1(m);$$

ou bien

$$\sigma_m = \tau_k (\sqrt[3]{v_k^2 M^2})^{-1} \varphi_2(m);$$

ou bien encore

$$\sigma_m = \tau_k^{1/3} p_k^{2/3} \varphi_3(m),$$

où les fonctions $\varphi_1(m)$, $\varphi_2(m)$, $\varphi_3(m)$ ne diffèrent de $\varphi(m)$ que par des coefficients égaux pour toutes les substances.

Nous retrouvons dans la dernière de ces expressions la relation établie ci-dessus entre les constantes capillaires relatives à des substances qui se trouvent dans des états correspondants. La deuxième forme de l'équation peut s'écrire, — puisque le rapport des volumes critiques est également celui des volumes dans des états correspondants, —

$$\sigma_m M = \sigma_m \sqrt[3]{v_k^2 M^2} = \tau_k \varphi_4(m).$$

où φ_4 est une nouvelle fonction de m . Cette même forme pourra alors, à l'aide de la notion d'énergie capillaire par molécule de la surface $\sigma_M = \sigma \sqrt[3]{v^2 M^2}$, introduite dans la science par M. Ostwald, être lue de la manière suivante:

L'énergie capillaire par molécule de la couche superficielle σ_{mM} représente, dans des états correspondants, pour tous les corps qui obéissent à la loi relative à ces états, la même fonction de la température réduite m . Elle est en outre proportionnelle, pour ces substances, à leur température critique (voir aussi Note III).

On déduit de cette relation, en différentiant,

$$\frac{d \sigma_{mM}}{dm} = \tau_k \varphi_4'(m) \text{ et } \frac{d \sigma_{mM}}{dt} = \varphi_4'(m).$$

L'accroissement de σ_{mM} avec la température (mesurée de la manière ordinaire) serait donc le même, dans des états correspondants, pour toutes les substances qui suivent la loi relative à ces états.

Il en serait également ainsi pour toute combinaison de σ_{mM} avec une fonction de la température réduite $\chi(m)$. En effet, alors

$$\sigma_{mM} \chi(m) = \tau_k \varphi_4(m) \chi(m) = \tau_k \chi_1(m),$$

où χ_1 représente une nouvelle fonction de la température réduite; et l'accroissement de

$$\sigma_{mM} \chi(m)$$

avec la température ordinaire sera aussi le même, dans des états correspondants, pour toutes les substances.

La formule $\frac{d \sigma_m}{dt} = \varphi_4'(m)$ à été établie par M. Eötvös (*Wied. Ann.* Bd. 27). Les considérations qui l'ont conduit à cette formule concordent absolument avec celles qui me firent admettre (l.c.) les fondements de cette relation. M. Kamerlingh Onnes les avait indépendamment démontrées en partant de son hypothèse que des états correspondants sont des états de mouvement mécaniquement semblables, dont les nombres proportionnels de masse, de longueur et de temps se déterminent par le poids moléculaire et les grandeurs critiques $\sqrt[3]{v_k M}$ et $M_k^{2/3} v_k^{1/3} T_k^{-1/2}$ ¹⁾.

M. Eötvös a encore trouvé, pour plusieurs substances à des températures différentes, l'importante relation

$$\varphi_4'(m) = \text{une constante approximative.}$$

¹⁾ *Verhand. d. Kon. Akad. v. Wetensch.*, Amsterdam. XXI, 1881.

Admettant cette relation comme générale, il en déduit la formule

$$[\text{mgr. par mm.}] \sigma_M = 0,227 (\tau_o - \tau)$$

ou

$$[\text{ergs par cm}^2.] \sigma_M = 2,23 (\tau_o - \tau) = k (\tau_o - \tau).$$

τ_o coïncide ici avec la température critique ou du moins ne s'en éloigne pas beaucoup.

Les écarts de cette loi à moitié empirique présentés par l'alcool, l'eau, l'acide acétique, toutes substances qui exigent un coefficient plus petit, sont attribués par M. Eötvös à la formation de molécules composées.

M.M. Ramsay et Shields tirent de la formule approchée de M. Eötvös $\tau_o = \tau_k - 6^o$ environ. Ils ont déterminé la valeur de k pour un grand nombre de substances. La concordance bien accusée de k confirme d'une manière élégante la loi des états correspondants. La manière toutefois, dont MM. Ramsay et Shields se servent des écarts de k de la valeur normale pour déterminer le degré de la dissociation dont nous venons de parler, ne repose sur aucun fondement sérieux.

On peut, à cet effet, lire comme suit l'équation : $\frac{d\sigma_M}{d\tau} = -k$.

Une molécule quelconque de la surface perd, quand la température s'élève, une quantité d'énergie égale pour une même élévation de température.

Si nous admettons qu'il en est toujours ainsi alors même qu'aux molécules considérées jusqu'à présent s'en ajoutent d'hétérogènes, et que par suite, il en résulte un mélange; si de plus nous posons que des agrégats de ces molécules, dont il faut tenir compte dans la détermination de la densité de vapeur théorique, jouent le rôle d'une seule molécule dans le liquide, de telle sorte que x mol. de vapeur soient équivalentes à une mol. de liquide; il en résulte que l'on doit

également admettre, pour valeur de l'énergie capillaire par molécule de liquide dans la surface, $\sigma(Mv)^{2/3} x^{2/3}$. Et comme chaque molécule perd la même quantité d'énergie, il faut encore poser que

$$\frac{d}{dt} \left[\sigma (Mv)^{2/3} x^{2/3} \right] = k;$$

de sorte que

$$\sigma_M x^{2/3} - \sigma_M' x'^{2/3} = -k(\tau' - \tau).$$

Cette formule ne devient identique à celle de M.M. Ramsay et Shields que si $\frac{dx}{dt} = 0$, et qu'en conséquence le processus d'association ne continue pas quand la température descend toujours.

Appliquons la formule obtenue à des températures qui s'élèvent tout au plus à $m = 0,95$; prenons x' pour $m = 0,95$, et remarquons qu'à partir de la température critique jusque $m = 0,95$, on ne peut trouver un signe visible de plus grande association. Nous pourrions donc poser $x' = 1$, et nous aurons

$$\sigma_M x^{2/3} = -k(t' - t) + \sigma_M',$$

ou bien

$$x^{2/3} = \frac{k(\tau' - \tau) + \sigma_M'}{\sigma_M}.$$

Les valeurs données pour k par M.M. Ramsay et Shields nous permettent de déduire de leurs observations les chiffres suivants :

alcool méthylique	$20^\circ x = 2,1$	$- 89^\circ,8 x = 2,6$
„ éthylique	$20^\circ x = 1,61$	$- 89^\circ,8 x = 2,0$
acide acétique	$130^\circ x = 1,75$	$20^\circ x = 2,1$ ¹⁾ .

¹⁾ Les observations de M. Eötvös,

pour l'acide acétique de 21° à 107° k (mgr. mm. sec.) = 0,132,

» » » » 107° » 160° » » » » = 0,132,

ne concordent pas tout à fait avec les chiffres de M.M. Ramsay et Shields.

Si nous voulons appliquer la formule à l'eau il nous faut, comme σ' est inconnu, partant de $365^{\circ}-6^{\circ}$, et nous dirigeant vers des températures plus basses, effectuer au moyen de k un calcul linéaire.

On obtient alors

$$\text{eau } 0^{\circ} \qquad x = 1,9.$$

On trouve donc de cette manière, dans tous les cas, un degré d'association beaucoup plus faible que ne l'ont admis M. M. Ramsay et Shields.

La concordance signalée par ces auteurs entre la valeur de x déduite de l'hypothèse de l'énergie superficielle par molécule, et celle qui se tirerait des observations de M. Beckmann, perd donc par là toute signification.

Nous ne chercherons pas de quelle manière il serait réellement possible de déterminer la valeur de x ; mais nous ferons remarquer que la concordance entre la valeur de x trouvée par le procédé de M. M. Ramsay et Shields, et celle obtenue par M. Beckmann ne peut être considérée que comme une des nombreuses régularités empiriques, qui demandent pour être expliquées une théorie moléculaire générale.

On ne doit pas non plus perdre de vue qu'une théorie moléculaire pourrait admettre une association physique, d'où pourraient résulter des écarts de la valeur normale de k , sans qu'il soit pour cela bien convenable de parler d'une combinaison des molécules gazeuses en molécules liquides. Il suffira de se représenter que lors du choc, deux molécules ou un plus grand nombre, peut-être un nombre beaucoup plus grand, continuent à graviter l'une autour de l'autre pendant un certain temps; que la longueur de cet espace de temps a une certaine influence sur les phénomènes capillaires, parce que ceux-ci dépendent de l'énergie potentielle moyenne des molécules; que chez les diverses substances enfin la durée de cette gravitation augmente dans une mesure différente quand la température s'abaisse.

Revenons encore une fois à la formule

$$\sigma_{mM} = \tau_k \varphi_4 (m).$$

En vertu de cette formule, l'énergie capillaire (travail de surface), pour des températures correspondantes et des surfaces présentant un nombre égal de molécules, est une même fraction de l'énergie du mouvement de progression de ces molécules

On peut, outre cette proposition, en donner encore une autre: La chaleur de vaporisation λ par molécule est, pour des températures correspondantes et des substances différentes, en proportion des températures critiques. Ceci peut encore s'énoncer comme suit: La différence d'énergie potentielle d'une molécule, dans la vapeur et dans le liquide, pour des températures correspondantes, est une même fraction de l'énergie de progression. Si donc nous choisissons une molécule dans la vapeur ou dans le liquide, ou enfin en un endroit correspondant dans la surface limite du liquide et de la vapeur, l'énergie potentielle perdue représentera toujours une portion déterminée, et égale pour toutes les substances à des états correspondants, de l'énergie de progression.

Soient encore deux molécules qui se touchent; l'énergie potentielle perdue dans ce cas sera encore, chez les deux substances, dans le même rapport que les températures critiques, c'est-à-dire comme $\frac{a_1}{b_1} : \frac{a_2}{b_2}$. C'est ce qui découle encore immédiatement de la loi de la similitude mécanique des états correspondants. Deux molécules données qui se touchent sont des états correspondants d'après les rapports de longueur de leurs rayon, et les énergies potentielles sont entre elles comme deux grandeurs d'énergie correspondantes quelconques, donc aussi comme les températures critiques, qui mesurent chez les deux substances des énergies correspondantes progressives. La température critique d'un corps donne donc la mesure directe de l'énergie perdue pour deux molécules en contact.

Je reviendrai dans la Note III sur la comparaison entre la formule théorique et le résultat de l'observation.

Note III (voir page 171).

Les expériences de M. E. de Vries, dont il est question ici, embrassent un intervalle de température allant de $m = 0,9772$ à $m = 0,366$ (ébullition de l'éthylène). Quand M. Eötvös au contraire, dans ses observations commençant à $m = 0,85$, trouve $\sigma_M = (\tau_k - \tau) k$ (voir Note II), il faut que je renvoie à une remarque de M. de Vries, suivant laquelle les nombres de M. Eötvös, s'il est permis de leur appliquer pour la vapeur une correction non mentionnée dans le travail de cet auteur, se rapprocheraient des siens. Si l'on fait abstraction de la légère modification qui dépend des variations de m , et qui, sauf dans le voisinage de la température critique, est très-faible, on peut, dans l'équation

$$\sigma = A (1 - m)^B$$

considérer B comme constant.

Si alors, dans cette équation empirique établie d'après la théorie, nous introduisons la loi des états correspondants, nous pourrions écrire

$$\sigma_m = A (1 - m)^B = A_0 \tau_k v_k^{-2/3} M^{-2/3} (1 - m)^B,$$

ou bien encore

$$\sigma_m = A_1 \sqrt[3]{\tau_k p_k^2} (1 - m)^B.$$

Dans ces expressions, B , A_0 et A_1 ont la même valeur pour toutes les substances qui obéissent à la loi des états correspondants.

MM. Ramsay et Shields ont récemment rassemblé des matériaux très-considérables à ce sujet. On les trouvera dans le *Zeitschr. f. phys. Chem.* Bd. 12, p. 433. Leurs résultats confirment les conclusions tirées des expériences de M. E. de Vries, pour des substances non-dissociables. Je trouve p. ex. pour

l'oxyde d'éthyle	Log. Briggs	A 1,761	B 1,270
le benzol		1,8439	1,230
l'acétate d'éthyle		1,810	1,230
le benzol chloré		1,827	1,2141
le tétrachlorure de carbone		1,811	1,2278.

La concordance entre l'observation et le calcul résulte du tableau suivant:

Oxyde d'éthyle.			Benzol.		
	obs.	calc.		obs.	calc.
20°	16,49	16,49	80°	20,28	20,39
40	14,05	14,13	85		
50	12,94	12,98	90	19,16	19,20
60	11,80	11,85	100	18,02	18,01
70	10,72	10,74	110	16,86	16,85
80	9,67	9,66	120	15,71	15,69
90	8,63	8,60	130	14,57	14,56
100	7,63	7,57	140	13,45	13,43
110	6,63	6,57	150	12,36	12,33
120	5,65	5,59	160	11,29	11,24
130	4,69	4,66	170	10,20	10,18
140	3,77	3,76	180	9,15	9,13
150	2,98	2,91	190	8,16	8,11
160	2,08	2,10	200	7,17	7,11
170	1,33	1,36	210	6,20	6,13
180	0,64	0,70	220	5,25	5,19
185	0,38	0,41	230	4,32	4,27
188			240	3,41	3,39
190	0,16	0,16	250	2,56	2,55
191			260	1,75	1,76
193	0,04	0,04	270	0,99	1,04
194,5	0,00	0,00	275	0,64	0,70
			280	0,29	0,40
			288,5	0,00	0,00

Acétate de méthyle.			Benzol chloré.		
	obs.	calc.		obs.	calc.
20°	23,60	23,56	150°	17,67	17,59
80	16,32	16,28	160	16,62	16,57
90	15,14	15,11	170	15,67	15,57
100	13,98	13,97	180	14,66	14,58
110	12,84	12,84	190	13,69	13,61
120	11,75	11,73	200	12,72	12,64
130	10,66	10,64	210	11,75	11,69
140	9,57	9,57	220	10,81	10,75
150	8,52	8,52	230	9,88	9,82
160	7,48	7,49	240	8,94	8,91
170	6,47	6,49	250	8,04	8,02
180	5,51	5,52	260	7,14	7,14
190	4,54	4,58	270	6,27	6,29
200	3,64	3,68	280	5,40	5,45
210	2,80	2,81	290	4,54	4,63
220	1,96	1,99	300	3,79	3,84
230	1,18	1,23	310	3,05	3,08
240	0,49	0,56	320	2,35	2,35
245	0,21	0,26	333	1,47	1,46
251	0,00	0,00			

Tétrachlorure de carbone.

	obs.	calc.		obs.	calc.
20°	25,68	25,80	180°	8,26	8,16
80	18,71	18,77	190	7,28	7,20
90	17,60	17,64	200	6,34	6,26
100	16,48	16,53	210	5,40	5,35
110	15,41	15,43	220	4,47	4,46
120	14,32	14,34	230	3,56	3,61
130	13,27	13,27	240	2,74	2,79
140	12,22	12,21	250	1,93	2,02
150	11,21	11,17	260	1,20	1,30
160	10,22	10,15	270	0,59	0,64
170	9,24	9,14	283	0,00	0,00

Les différences qui se montrent dans cette comparaison restent déjà en deça des limites des erreurs d'observation. Les nombres de M.M. Ramsay et Shields, en effet, ont subi une correction passablement douteuse, sujette peut être avec la température à des changements différents de ceux admis par ces auteurs. Cette correction qui, dans certains cas, s'élève à 6 % ou 9 % se rapporte à ce fait que l'espace capillaire dans lequel on mesure les ascensions se trouve renfermé dans un tube, où la surface capillaire, au point situé le plus bas, ne présente pas une courbure identique à toutes les températures. La formule simple qui s'applique aux tubes de diamètre infiniment petit ne peut d'ailleurs plus être appliquée quand la hauteur d'ascension n'égale qu'un petit nombre de fois le rayon.

Il résulte de plusieurs observations de M.M. Ramsay et Shields que B , pour des valeurs très petites de $1 - m$, se rapproche bien réellement de 1,5. Si toutefois la moyenne des observations faites aux températures les plus élevées donnait $B = 1,37$ pour $\tau_k - \tau = 6^\circ,9$, on ne doit pas d'autre part perdre de vue que dans certains cas B peut rester constant jusque dans le voisinage immédiat de la température critique. Ces observations ne permettent pas de décider si 1,5 représente réellement la valeur limite de B .

Chez le formiate de méthyle et les substances présentant ce qu'on appelle la dissociation, B subit un changement important quand $1 - m$ s'accroît. On trouve à la température réduite

	$m = 0,925$	$m = 0,85$	$m = 0,75$	$m = 0,65$
formiate de méthyle	1,2938	1,2643	1,2230	1,2147
alc. méthyl.	1,197	1,086	0,939	0,977
alc. éthyl.	1,241	1,129	1,005	0,917
acide acétique	1,291	1,205	1,078	0,876.

Voir la Note II pour la manière dont cette variation de B en même temps que m doit être comprise.

Il nous reste encore à rechercher jusqu'à quel point A_1 satisfait lui-aussi à la loi des états correspondants.

Je trouve, prenant les valeurs critiques d'après M. Young :

	Log. Briggs A	Log. Briggs $\sqrt[3]{\frac{\bar{I}_k}{p_k^2}}$	log A_1
benzol chloré	1,827	1,954	9,87
benzol	1,839	1,957	9,90
tétrachlorure de carbone	1,811	1,938	9,87
oxyde d'éthyle.	1,761	1,845	9,92.
—————			
alc. méthyl.	1,94	2,088	9,85
alc. éthyl.	1,94	2,024	9,92
acide acétique.	1,83	2,016	9,81

La vérification devient, par suite de la variabilité de l'exposant B , quelque peu arbitraire. Afin de la rendre possible pour les dernières de cette série de substances, j'ai pris régulièrement, dans la détermination de A , σ légèrement au-dessous de la température critique, là où B se rapproche le plus possible de 1,23.

La concordance des grandeurs déterminées par MM. Ramsay et Shields est bien plus parfaite. Le fait que les valeurs de k concordent si bien démontre, comme je l'ai fait remarquer dans l'appendice II, la loi des états correspondants ou de l'uniformité mécanique.

Il faut remarquer que la loi des états correspondants exige bien en effet que A_0 et A_1 restent les mêmes pour toutes les substances, mais qu'il ne doit pas en être ainsi pour A .

Note IV (voir page 179).

Si l'on admet cette loi on doit avoir :

$$c_2 = 2! a \lambda^2; \quad c_4 = 4! a \lambda^4 \text{ etc.};$$

et si nous substituons ces valeurs dans l'équation

$$\sigma = \sqrt{\frac{c p_k}{v_k^2}} \varphi(m),$$

il vient

$$\sigma_m = \lambda \frac{\sqrt{2 p_k a}}{v_k} \varphi(m),$$

ou bien

$$\sigma_m = \sqrt{2 a^2 \lambda^2} \frac{1}{v_k^2} \frac{(n_2 - n_1)^3}{12} = \lambda \sqrt{2 a} \frac{1}{v_k^2} \frac{(n_2 - n_1)^3}{12};$$

et, si l'on pose $\beta = 2 \sqrt{2}$,

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \lambda \sqrt{2 a} \frac{1}{v_k^2} \frac{32}{3} \sqrt{2} \sqrt{1 - m^3} \\ &= 24 \lambda R (1 + \alpha t_k) \frac{1}{v_k} \sqrt{1 - m^3}. \end{aligned}$$

Pour l'oxyde d'éthyle nous aurons

$$\lambda = 1,74 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

L'équation

$$\sigma_m = \frac{\lambda \sqrt{2 p_k a}}{v_k} \varphi(m) = \lambda \frac{1}{v_k} R \tau_k \frac{24}{27} (\sqrt{1 - m})^3$$

en même temps que l'équation

$$\sigma_m = \tau_k \sqrt[3]{\frac{v_k^2 M^2}{v_k^2}} \varphi(m)$$

montrent ensuite que pour les substances 1 et 2 il faut poser :

$$\lambda_1 : \lambda_2 = \sqrt[3]{M_1 v_k^1} : \sqrt[3]{M_2 v_k^2}.$$

λ serait donc une grandeur qui détermine en même temps la forme de la loi d'attraction et la dimension relative des molécules. La valeur numérique à laquelle nous avons été

conduits ci-dessus nous montre en outre que λ détermine encore la dimension absolue des molécules au point de vue de l'ordre de grandeur, dans les limites où cette grandeur absolue apparaît dans la théorie du frottement.

Il résulte directement de la thèse énoncée, en vertu de laquelle à des états concordants correspondent des systèmes de mouvements mécaniquement semblables, que la grandeur linéaire qui se présente dans la loi des forces doit être proportionnelle au rayon de la molécule.

Note V (voir page 183).

Il me sera permis sans doute de traiter ici quelques problèmes en m'appuyant sur cette loi.

I. *Potentiel produit par une sphère homogène en un point extérieur.*

Soit

$$- f \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u} \rho \, d k$$

le potentiel d'un élément de volume $d k$ rempli d'une substance de densité homogène ρ , abstraction faite d'une constante, et à une distance u .

L'énergie potentielle de deux éléments de masse est donc

$$- f \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u} \rho \, d k \rho' \, d k'.$$

Soient encore O le centre de la sphère, R le rayon, t la distance OA du centre au point A , pour lequel nous cherchons le potentiel. Découpons ensuite dans la sphère avec des coordonnées polaires r et θ (θ étant calculé à partir de OA), et à une distance r du centre, un espace annulaire $2 \pi r^2 \sin \theta \, d \theta \, d r$, dont, par suite, les éléments de volume sont tous à la même distance u de A .

Le potentiel de la sphère est alors en A :

$$P_A = -2\pi f \varrho \int_0^R \int_0^\pi r_2 \, dr \sin \theta \, d\theta e^{-\frac{u}{\lambda}};$$

quand on a

$$u^2 = t^2 + r^2 - 2rt \cos \theta.$$

Donc aussi

$$u \, du = tr \sin \theta \, d\theta.$$

En conséquence

$$P_A = -2\pi f \varrho \int_0^R \frac{r \, dr}{t} \int_{t-r}^{t+r} e^{-\frac{u}{\lambda}} \, du;$$

ou bien

$$P_A = 2\pi f \varrho \frac{\lambda}{t} \int_0^R r \, dr \left\{ e^{-\frac{u}{\lambda}} \right\}_{t-r}^{t+r};$$

ou bien encore

$$P_A = -2\pi f \varrho \frac{\lambda e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t} \int_0^R r \, dr \left\{ e^{\frac{r}{\lambda}} - e^{-\frac{r}{\lambda}} \right\};$$

d'où l'on tire

$$P_A = -2\pi f \varrho \frac{\lambda^2 e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t} \left\{ (R-\lambda)e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda)e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\}.$$

Si le rayon de la sphère est grand par rapport à λ , cette expression devient, quand on introduit la plus courte distance du point A à la sphère, $t - R = u'$:

$$P_A = -2\pi f \varrho \lambda^2 \frac{R - \lambda}{R + u'} e^{-\frac{u'}{\lambda}}.$$

II. *Potentiel produit par une masse de densité homogène, limitée par un plan, en un point extérieur.*

Pour trouver ce potentiel, posons $R = \infty$. Le potentiel à une distance u' du plan est donc

$$P_A = -2\pi f \varrho \lambda^2 e^{-\frac{u'}{\lambda}}.$$

III. *Potential produit par une couche d'une sphère homogène, de rayons R_1 et R_2 , en un point intérieur.*

Si A se trouve en dedans de la couche, on a comme dans le problème I :

$$P'_A = -2\pi f \rho \int_{R_1}^{R_2} \int_0^\pi r^2 \sin \theta d\theta dr \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u},$$

et

$$t r \sin \theta d\theta = u du.$$

Mais à présent les limites pour u sont $r-t$ et $r+t$. Si donc nous représentons par P'_A le potentiel en un point intérieur il vient

$$\begin{aligned} P'_A &= 2\pi f \rho \lambda \int_{R_1}^{R_2} \frac{r dr}{t} \left\{ e^{-\frac{u}{\lambda}} \right\}_{r-t}^{r+t} = \\ &= 2\pi f \rho \lambda \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{\frac{t}{\lambda}}}{t} \int_{R_1}^{R_2} r dr \cdot e^{-\frac{r}{\lambda}} = \\ &= -2\pi f \rho \lambda^2 \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{\frac{t}{\lambda}}}{t} \left\{ (R_2 + \lambda) e^{-\frac{R_2}{\lambda}} (R_1 + \lambda) e^{-\frac{R_1}{\lambda}} \right\}. \end{aligned}$$

IV. *Potential produit par une sphère homogène en un point de sa masse.*

Soit t la distance du point A au centre de la sphère, dont le rayon $= R$. Il nous faut combiner à présent les problèmes I et III. Nous aurons $P_i = P_A + P'_A$, si nous représentons par P_i le potentiel cherché, par P_A le potentiel de la sphère de rayon t et par P'_A le potentiel de la calotte sphérique de rayons t et R . Il vient

$$\begin{aligned} P_A &= -2\pi f \rho \lambda^2 \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t} \left\{ (t - \lambda) e^{\frac{t}{\lambda}} + (t + \lambda) e^{-\frac{t}{\lambda}} \right\} \\ P'_A &= -2\pi f \rho \lambda^2 \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{\frac{t}{\lambda}}}{t} \left\{ (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} - (t + \lambda) e^{-\frac{t}{\lambda}} \right\} \\ \hline P_i &= -2\pi f \rho \lambda^2 \left\{ \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{\frac{t}{\lambda}}}{t} (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} + 2 \right\}. \end{aligned}$$

P_A et P_i sont tous deux continus, et comme pour $R = t$, il vient encore

$$P_A = P_i = -2\pi f \rho \lambda^2 \frac{e^{-\frac{R}{\lambda}}}{R} \left\{ (R - \lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\},$$

le potentiel d'une sphère homogène est partout continu. De plus

$$\frac{dP_A}{dt} = 2\pi f \rho \lambda^2 \left(\frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{\lambda t} + \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t^2} \right) \left\{ (R - \lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\};$$

donc

$$\left(\frac{dP_A}{dt} \right)_{t=R} = 2\pi f \rho \frac{\lambda}{R^2} (R + \lambda) \left\{ (R - \lambda) + (R + \lambda) e^{-\frac{2R}{\lambda}} \right\}.$$

D'autre part

$$\frac{dP_i}{dt} = -2\pi f \rho \lambda^2 \left\{ \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t^2} - \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} + e^{-\frac{t}{\lambda}}}{\lambda t} \right\} (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}},$$

et par suite

$$\left(\frac{dP_i}{dt} \right)_{t=R} = 2\pi f \rho \frac{\lambda}{R^2} (R + \lambda) \left\{ (R - \lambda) + (R + \lambda) e^{-\frac{2R}{\lambda}} \right\}.$$

En conséquence

$$\frac{dP_A}{dt} = \frac{dP_i}{dt} \quad (t = R).$$

On voit donc que la force attractive d'une sphère homogène est partout continue.

V. *Attraction exercée, perpendiculairement à la surface d'un liquide homogène, sur une colonne liquide située dans celui-ci et s'étendant jusqu'à la surface.*

Soit de nouveau une sphère de rayon R et de densité ρ . Considérons une partie infiniment petite de sa surface dO , et là-dessus une colonne liquide mince située dans le liquide et s'étendant jusqu'à une distance t_0 du centre. Nous supposons R très-grand par rapport à $R - t_0$, quoique $R - t_0$ puisse être grand par rapport à λ , de manière que nous puis-

sions considérer comme parallèles les forces dirigées toutes vers le centre. La force attractive par unité de section, pour une petite couche de hauteur dt , prise dans cette colonne, est $\rho \frac{dP_i}{dt} dt$ (voir Note I). Pour la colonne tout-entière, la force totale K par unité de section est donc exprimée par

$$\rho \int_{t_0}^R dP_i = \rho P_{iR} - \rho P_{it_0}.$$

En conséquence

$$K = 2\pi f \rho^2 \lambda^2 \left\{ \frac{e^{-\frac{t_0}{\lambda}} - e^{\frac{t_0}{\lambda}}}{t_0} (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} - \frac{e^{-\frac{R}{\lambda}} - e^{\frac{R}{\lambda}}}{R} (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\},$$

ou bien

$$K = 2\pi f \rho^2 \lambda^2 \left\{ \frac{R + \lambda}{R} \left(1 - e^{-\frac{2R}{\lambda}} \right) + \frac{R + \lambda}{t_0} \left(e^{-\frac{t_0 + R}{\lambda}} + e^{\frac{t_0 - R}{\lambda}} \right) \right\}.$$

Si $\frac{R - t_0}{\lambda}$ ne devient pas trop petit,

$$K = -2\pi f \lambda^2 \cdot \rho^2 \left\{ -\frac{R + \lambda}{R} \left(1 - e^{-\frac{2R}{\lambda}} \right) + \frac{R + \lambda}{R - u''} \left(e^{-\frac{u''}{\lambda}} - e^{-\frac{2R - u''}{\lambda}} \right) \right\};$$

quand on a $R - t_0 = u''$.

Comme de plus $2R - u'' > R$,

$$K = 2\pi f \lambda^2 \cdot \rho^2 \left(1 + \frac{\lambda}{R} \right),$$

ou bien

$$K = a \rho^2 \left(1 + \frac{\lambda}{R} \right),$$

quand

$$a = 2\pi f \lambda^2.$$

Si la surface est un plan, la grandeur de K de Laplace, c'est-à-dire la force avec laquelle la couche superficielle se trouve sollicitée vers l'intérieur par unité de surface, devient

$$K = a \rho^2.$$

C'est de cette forme que je suis parti dans mon travail sur la continuité.

M. Rayleigh (*Ph. Mag.* 5, Ser. vol. 30, p. 285, 1890) a déjà fait usage de la loi des forces $e^{-f\beta}$, que nous pouvons écrire encore $e^{-\frac{u}{\lambda}}$, comme exemple de formes possibles; cet auteur a montré en même temps comment à cette loi correspond une sphère d'action mathématiquement infinie, mais finie au point de vue pratique. Il a fait voir en outre que dans beaucoup de raisonnements la loi des forces $\frac{1}{u^u}$ est moins simple.

VI. *Energie potentielle de deux sphères homogènes.*

Nous avons trouvé, problème I, pour le potentiel d'une sphère de rayon R ,

$$P_A = -2\pi f \rho \lambda^2 \left\{ (R - \lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\} \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t}.$$

Prenons maintenant, à une distance t du centre de la sphère, la point A dans la deuxième sphère. Choisissons-le dans l'intérieur d'un espace annulaire $2\pi' r'^2 \sin \theta' d\theta' dr'$; r' et θ' ayant pour la deuxième sphère la même signification que r et θ pour la première. Il vient, quand R' représente le rayon de la deuxième sphère et ρ' la densité,

$$E = -4\pi^2 f \rho \rho' \lambda^2 \left\{ (R - \lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\} \int_0^{R'} \int_0^\pi r'^2 \sin \theta' d\theta' dr' \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t}.$$

Soit à présent Δ la distance des sphères; t remplace alors u , Δ remplace t , et nous avons:

$$E = -4\pi^2 f \rho \rho' \lambda^4 \left\{ (R - \lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\} \left\{ (R' - \lambda) e^{\frac{R'}{\lambda}} + (R' + \lambda) e^{-\frac{R'}{\lambda}} \right\} \frac{e^{-\frac{\Delta}{\lambda}}}{\Delta}.$$

Pour deux sphères égales, il viendra

$$E = -4 \pi^2 f \rho^2 \lambda^4 \left\{ (R - \lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\}^2 \frac{e^{-\frac{\Delta}{\lambda}}}{\Delta};$$

ou bien nous aurons encore

$$E = -f' \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \rho \right) \left(\frac{4}{3} \pi R'^3 \rho' \right) \frac{e^{-\frac{\Delta}{\lambda}}}{\Delta};$$

et pour deux sphères égales,

$$E = -f' \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \rho \right)^2 \frac{e^{-\frac{\Delta}{\lambda}}}{\Delta}.$$

Dans cette expression, f' ne diffère de f que par un facteur constant, dépendant des dimensions de la sphère et de la constante de la loi des forces; ce facteur étant dans le cas de deux sphères égales:

$$\frac{9 \lambda^4}{4 \dots 4} \left\{ \frac{R - \lambda}{R} e^{\frac{R}{\lambda}} + \frac{R + \lambda}{R} e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\}^2.$$

Abstraction faite de cette modification de la constante f , l'énergie potentielle de deux masses sphériques est déterminée de la même manière par la position de leurs centres, que si les masses étaient concentrées entièrement en ces centres.

On voit donc qu'il y a ici une analogie remarquable avec la loi de Newton, relative à l'action mutuelle de deux sphères homogènes.

MESURES

RELATIVES A L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE
SUR L'ASCENSION CAPILLAIRE DE L'ÉTHÉR SULFURIQUE, DEPUIS
LA TEMPÉRATURE CRITIQUE DE CE LIQUIDE
JUSQU'AU POINT D'ÉBULLITION DE L'ÉTHYLÈNE

PAR

E. C. DE VRIES. ¹⁾

Extrait.

L'étude de l'influence qu'une variation de température exerce sur les actions moléculaires d'un liquide offre un intérêt particulier pour la théorie de M. van der Waals. L'expérience montre que les quantités a et b , telles qu'elles entrent dans la formule par laquelle M. van der Waals exprime l'état d'un corps, ne peuvent pas être considérées comme absolument constantes. A volume constant, les valeurs expérimentales varient avec la température; pour en connaître la loi il faut recourir à des mesures exactes d'autres quantités qui dépendent de celles de la formule de M. van der Waals. M. Stoel dans sa thèse inaugurale a publié, en 1891, quelques recherches faites au laboratoire de Leide, entre des limites de température assez étendues, sur la friction interne des liquides, qui est intimement liée à la quantité b ²⁾. Des expériences pareilles sur la variation de l'action capillaire peuvent fournir des données sur la loi de variabilité de la pression moléculaire a . Plusieurs travaux ont été entrepris dans

¹⁾ Thèse de doctorat défendue devant la Faculté de Leide, le 23 janvier 1893.

²⁾ Le travail de M. Stoel a été traduit dans la *Physikalische Revue*.

ce but; la divergence des résultats obtenus par divers observateurs, — qui par exemple pour ceux de M.M. Magie et Gossart diffèrent du simple au double, — montre cependant qu'il reste beaucoup à faire dans cette direction.

Il arrive même que les effets observés par quelques auteurs sont en opposition directe avec ceux observés par d'autres. C'est ainsi que M. Wolff prétend que, à des températures élevées, le ménisque capillaire de l'éther descend au dessous du niveau du liquide extérieur. En répétant les expériences de M. Ramsay, (*B. A. R.* 1891, p. 165) qui croyait avoir observé que près de la température critique l'angle de contingence de l'éther sulfurique dans un tube de verre était variable, M. de Vries constatait au contraire que le liquide continuait à mouiller complètement les parois ¹⁾.

La grande difficulté, dans ce genre de mesures, réside dans l'excessive sensibilité de l'action capillaire pour de légères traces d'impuretés, tant dans le liquide même que sur les parois fixes avec lesquelles il se trouve en contact. Toute substance soluble qui diminue l'énergie moléculaire de la surface peut, en vertu de la loi du potentiel thermodynamique, s'accumuler dans les couches superficielles et exercer son influence à l'état concentré. Une légère impureté des parois peut faire varier considérablement l'angle de contingence du liquide ou empêcher qu'il ne les mouille complètement.

De plus, pour obtenir des données propres à vérifier ou à compléter la théorie moléculaire, il faut opérer dans des limites de température très-étendues, se rapprochant d'un côté de la température critique, et descendant d'autre part aussi bas que

¹⁾ Après les recherches de M. de Vries, MM. Ramsay et Shields ont publié (*Zeitschrift für Phys. Chemie*, Octobre 1893) un remarquable travail sur les poids moléculaires des liquides. Dans leur mémoire on ne retrouve plus l'observation citée de M. Ramsay, et les savants anglais ont admis dans leurs calculs que l'éther sulfurique continue à mouiller les parois jusqu'à la température critique.

possible, ce qui, pour la plupart des liquides, crée des difficultés expérimentales très-considérables.

A cet égard l'éther sulfurique est la substance la plus appropriée. Son point de solidification est situé au dessous de -100° , son point critique à $193^{\circ},6$; la pression critique permet d'enfermer le liquide dans des tubes de verre assez larges. L'auteur a réussi à remplir un tube de verre de 8,3 millimètres de diamètre d'une quantité d'éther sulfurique suffisante pour permettre d'observer à $193^{\circ},6$ la disparition du ménisque. Or, l'observation des ascensions en réservoir fermé est nécessaire pour déterminer la constante capillaire du liquide en contact avec sa vapeur, ce qui seul peut fournir des données de quelque valeur. Elle fournit de plus des résultats invariables avec le temps, ainsi que l'auteur a pu le reconnaître par des mesures continuées pendant dix mois.

Les tubes employés comme récipients, dont les parois avaient 3 millimètres d'épaisseur, furent préalablement essayés sous de fortes pressions, après qu'on y eût soudé aux deux extrémités des tubes plus étroits. Lorsqu'on avait pris soin de ne refroidir que très-lentement les tubes après le soudage, ils supportaient une pression de 110 atmosphères, $2\frac{1}{2}$ fois plus élevée que la pression critique.

Après qu'on y eût introduit le tube capillaire, maintenu dans l'axe du tube récipient au moyen d'un étranglement dans le bout supérieur de celui-ci, et reposant par un point de son bord inférieur sur le fond recourbé du récipient, l'appareil fut débarrassé avec le plus grand soin de toute impureté par une série de lavages faits dans l'ordre suivant: 1°. solution concentrée de bichromate de potasse dans l'acide sulfurique, 2°. acide sulfurique concentré chimiquement pur, 3°. eau distillée sur du permanganate de potasse, 4°. alcool absolu, 5°. éther éthylique. Dans la distillation de ces dernières substances, jugée nécessaire pour éloigner toute poussière, on avait pris soin d'exclure toute trace de graisse dans les joints de l'appareil distillatoire.

Chacun des liquides introduits dans le tube y fut maintenu en ébullition pendant quelque temps.

Le remplissage du tube récipient fut opéré par distillation dans le vide. A cet effet, le tube récipient était mis en communication, au moyen de tubes de verre à joints rodés non graissés, avec un matras de verre contenant l'éther sulfurique soigneusement purifié. Cet appareil avait subi les mêmes lavages que le tube récipient avec son tube capillaire. Pendant qu'on faisait le vide au moyen d'une pompe à mercure de Geissler, l'éther fut refroidi par immersion du matras de verre dans un mélange d'acide carbonique solidifié et d'éther. Après évacuation complète de l'air, le bain réfrigérant fut transporté du matras de verre au tube récipient, dans lequel ainsi la vapeur d'éther sulfurique venait se condenser. Au moyen des tables de M. Max Planck (*Wied. Ann*, 1887) on avait calculé d'avance la hauteur à laquelle il fallait faire monter le niveau du liquide dans le tube récipient pour que, au voisinage du point critique, il restât une quantité suffisante du liquide pour remplir le récipient à moitié. Cette hauteur atteinte on interrompit l'opération en éloignant le bain réfrigérant et on ferma au chalumeau le tube adducteur.

Pour porter l'appareil à diverses températures suffisamment constantes, on employa des bains de vapeurs diverses, savoir d'alcool éthylique, $78^{\circ},8$, — d'alcool amylique, $125^{\circ},6$, — de térébène, $159^{\circ},3$, — d'aniline $183^{\circ},9$, — bouillants sous des pressions appropriées qu'on obtenait au moyen d'une pompe à air, actionnée par un moteur à eau et contrôlée au moyen d'un manomètre. Les vapeurs circulaient dans un tube de verre de 55 millimètres de diamètre. Dans celui-ci se trouvait fixé un deuxième tube à parois minces de 33 millimètres, dans lequel on avait introduit le tube récipient et une solution de salicylate de méthyle recouvrant le bout supérieur du récipient d'une couche de 5 millimètres de hauteur. Les joints en caoutchouc de l'appareil de circulation se trouvaient

protégés contre l'action destructive des vapeurs par des anneaux en bois d'une forme appropriée, maintenus dans des montures de bronze. Pour protéger l'observateur, le tout était enfermé dans une caisse en bois à section hexagonale, dont les parois verticales étaient munies de fenêtres à glace épaisse, servant à l'admission de lumière et à l'observation des hauteurs d'ascension au moyen d'un cathétomètre placé sur une table, mobile le long d'une glissière.

Le bain liquide, employé comme intermédiaire pour transmettre la chaleur des vapeurs au tube réceptif à éther sulfurique, présentait cet avantage que le salicylate de méthyle, en vertu de son indice de réfraction élevé, élargissait considérablement l'image du ménisque dans le tube capillaire, qui n'avait que 0,256 millimètre de diamètre. Pour vérifier que les réfractions, dans les surfaces que la lumière avait à traverser, n'altéraient pas sensiblement la hauteur observée du ménisque, l'ascension, mesurée à la température ambiante dans l'appareil monté, fut comparée à celle qu'on observait lorsque le tube réceptif était suspendu dans l'air devant le cathétomètre et visé directement.

Les températures des bains de vapeur furent déterminées au moyen d'un thermomètre d'Alvergnyat; pour connaître celle des couches supérieures du bain de salicylate de méthyle on employait une série de petits thermomètres chimiques de Geissler. A la fin des expériences, ces thermomètres furent comparés avec un thermomètre normal à verre de Jéna de Geissler. Les points zéro furent vérifiés quelques minutes après que les thermomètres avaient été exposés à une élévation de température prolongée. D'après M. Wiebe les thermomètres à verre de Jéna ne diffèrent entre 100° et 200° , que de $0^{\circ},1$ du thermomètre à air. Pour cette raison toutes les températures ont été réduites à celles qu'indiquerait le thermomètre à verre de Jéna.

Les résultats moyens ainsi obtenus sont réunis dans le tableau suivant, où t désigne la température, h la hauteur du

ménisque dans le tube capillaire au-dessus du ménisque annulaire extérieur.

Bains de vapeur.	t	h
Air ambiant	19°,56	37,49 mm.
Vapeur d'alcool éthylique	78,8	25,68
” ” amylique	125,58	15,93
” de térébène	159,31	8,52
” d'aniline	180,5	3,35
” ”	182,5	2,96
” ”	182,95	2,65
” ”	183,98	2,51.

La moyenne de toutes les valeurs de h , obtenues dans la vapeur d'aniline, donne

$$t = 182°,92 \quad h = 2,77 \text{ mm.}$$

Après ces mesures l'auteur a déterminé la température critique de l'éther sulfurique, en chauffant le tube récipient avec son tube capillaire dans un bain de salicylate de méthyle jusqu'à la disparition de la surface de l'éther. Dans diverses expériences l'état critique se montra à des températures comprises entre 193°,5 et 193°,7. La moyenne 193°,6 coïncide à très peu près avec le chiffre 193,8 obtenu par M. M. Ramsay et Young.

Un second tube récipient, construit de la même manière que le premier et avec les mêmes soins pour assurer l'absence de toute impureté, a servi à déterminer la hauteur d'ascension de l'éther refroidi dans un bain d'éthylène bouillant sous la pression atmosphérique de 768 mm. D'après M. Wroblewski, la température de l'éthylène, dans ces conditions, est de $-102°$. Deux expériences ont donné pour les hauteurs d'ascension 90,74 et 90,82 millimètres; on a donc en moyenne:

$$t = -102°, \quad h = 90,78 \text{ mm.}$$

Six mesures faites à la température ambiante avec le même appareil avaient donné:

$$t = 13^{\circ},85 \quad h = 56,82 \text{ mm.}$$

La constante capillaire H d'un liquide se calcule d'après la formule

$$h_n (d_l - d_v) = \frac{H}{r},$$

où h_n représente la hauteur du liquide soulevé dans le tube capillaire au-dessus de la surface horizontale extérieure du liquide, d_l et d_v les densités de la substance à l'état liquide et à l'état de vapeur, r le rayon intérieur du tube. H est le double de l'énergie moléculaire de l'unité de surface du liquide en contact avec sa vapeur.

La valeur h_n se déduit des hauteurs observées h en appliquant à ces dernières deux corrections. La première sert à tenir compte du poids du ménisque soulevé au-dessus du cylindre. Comme la hauteur d'ascension atteignait au moins vingt diamètres du tube capillaire, on peut évaluer cette correction à $\frac{1}{3} r$, ce qui revient à considérer le ménisque soulevé comme étant la différence entre un cylindre de même hauteur et une demi-sphère ayant cette hauteur comme diamètre. Cette correction est donc de 0,04 mm. La seconde correction tient compte de l'ascension, au-dessus d'une surface plane extérieure, du liquide qui se trouve dans l'espace annulaire compris entre la paroi extérieure du tube capillaire et la paroi intérieure du tube récipient. L'auteur a déterminé expérimentalement cette correction au moyen du tube récipient n° 2; il l'a évaluée pour l'appareil n° 1 à 0,0243 h .

Il déduit ainsi de ces observations le tableau suivant:

Tube récipient n° 1.

t	h_n
193°,6	0 mm.
182,92	2,81
159,31	8,59
125,58	16,09
71,8	26,10
19,56	38,44

Tube récipient n° 2.

19°,56	86,05 mm. ¹⁾
- 102,0	92,90,

Les deux derniers résultats donnent pour la hauteur d'ascension de l'éther sulfurique dans le tube capillaire de l'appareil n° 1, à - 102°, la valeur

$$92,90 \frac{38,44}{86,05} = 63,69 \text{ mm.}$$

En introduisant, au lieu des températures en degrés centigrades, les températures réduites d'après la formule

$$\theta = \frac{T}{T_k},$$

où T représente la température absolue $t + 273$, T_k la température absolue de l'état critique $193,6 + 273$, on obtient le tableau suivant :

θ	h_n calculé	h_n observé
0,366	64,04	63,69
0,627	38,37	38,44
0,745	25,88	26,10
0,8542	16,03	16,09
0,9262	8,91	8,59
0,9772	3,93	2,81.

Les valeurs de la deuxième colonne ont été calculées d'après la formule empirique

$$h_{n\theta} = 100,03 - 94,34 \theta,$$

qui représente assez exactement les quatre premières observations du tableau, correspondant aux plus basses températures. En effet, les écarts se calculent à 0,0054, 0,0016, 0,0090 et 0,0037 des hauteurs observées. Au voisinage de la température critique, les observations ne se laissent plus repré-

¹⁾ Réduction à 19°,56 de l'observation citée plus haut $t = 13^{\circ}85$, $h = 56,82$, au moyen de la formule $h_t = h_0 (1 - 0,00496 t)$.

senter par une formule linéaire, ainsi qu'il résulte des deux dernières observations qui présentent des écarts se montant à 0,037 et 0,399 des hauteurs observées. En désignant par h_t la hauteur d'ascension à la température de t degrés centigrades, par h_0 celle à zéro, la formule de l'auteur devient

$$h_t = h_0 \{ 1 - 0,00496 t \},$$

qui s'appliquerait aux températures comprises entre -100° et $+160^\circ$. Au voisinage du point critique la variation est plus rapide, elle semble pouvoir être représentée graphiquement par une courbe logarithmique.

En se servant de quelques données relatives aux densités de l'éther liquide et de sa vapeur, et fournies par les expériences de MM. Ramsay et Young, par celles de M. Pierre et par une détermination de la densité de l'éther à $-71^\circ,5$ faite par M. Kuenen, l'auteur a pu calculer les nombres suivants CH , représentant les valeurs relatives de la constante capillaire de l'éther sulfurique à diverses températures θ .

θ	CH
1	0
0,9772	4,52
0,9265	20,44
0,8542	47,63
0,7540	91,48
0,6270	152,41
0,3660	291,06.

La représentation graphique de l'énergie capillaire en fonction de θ donne une courbe qui, près de la température critique, tourne sa convexité vers l'axe des θ , de manière que cet axe serait tangent au point terminal de la courbe. La connaissance de la marche exacte de la courbe dans cette partie est certainement d'un très grand intérêt pour y rattacher des considérations théoriques. Comme l'acide carbonique présente plus de facilité pour régler exactement les températures à l'approche de l'état critique, on prépare au laboratoire de

Leide des expériences pour étudier la variation thermique de l'énergie capillaire de cette substance.

Les résultats obtenus par l'auteur pour l'éther sulfurique ne s'accordent pas avec ceux de M. Eötvös (*Wied. Ann.* 27). Les données fournies par le travail classique de ce dernier permettent de calculer les valeurs relatives de l'énergie capillaire de l'éther sulfurique en contact avec sa vapeur aux températures de 0°, 62° et 120°. Elles se rapprocheraient de celles obtenues par M. de Vries s'il fallait multiplier les chiffres de M. Eötvös par la différence des densités de l'éther liquide et de sa vapeur. Il est à remarquer que cette correction indispensable ne se trouve pas mentionnée dans le mémoire de M. Eötvös.

B.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LES FONCTIONS DE BESSEL DE DEUXIÈME ESPÈCE

PAR

V. A. J U L I U S.

J'ai eu récemment besoin, pour résoudre un problème de physique mathématique, de connaître la valeur vers laquelle convergent les fonctions de Bessel de deuxième espèce quand l'argument devient très-grand.

J'ai trouvé que E. L o m m e l, dans ses „Studien über die Bessel'schen Functionen (Leipzig 1868)” donne, pour des valeurs très-grandes de z , l'équation suivante ¹⁾:

$$Y_m(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left\{ \left[\psi \left(m - \frac{1}{2} \right) + \log 2 \right] \cos \left(z - \frac{2m+1}{4} \pi \right) + \frac{\pi}{2} \sin \left(z - \frac{2m+1}{4} \pi \right) \right\}, \dots \dots \dots (1)$$

où

$$\psi(x) = \frac{d}{dx} \left[\log \Gamma(1+x) \right].$$

L'emploi de cette équation m'a conduit à un résultat qui, considéré au point de vue physique, était très-peu satisfaisant. Quelques efforts que j'aie pu faire, toujours je suis arrivé à la conclusion que le résultat dépendait de circonstances non-susceptibles d'interprétation physique.

Je fus ainsi conduit à suivre pas à pas les raisonnements

¹⁾ L o m m e l, *l.c.* p. 97.

dont L o m m e l déduit l'équation ci-dessus. Je m'assurai en effet qu'elle n'est pas exacte.

L o m m e l pose, comme définition des fonctions de Bessel de première espèce :

$$I_n(z) = \frac{z^n}{\sqrt{\pi} \cdot 2^n \Gamma(n + \frac{1}{2})} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) \sin^{2n} \omega d\omega.$$

Toutes les fonctions, satisfaisant aux deux relations suivantes :

$$F_n(z) = \frac{2(n-1)}{z} F_{n-1}(z) - F_{n-2}(z) \dots \dots (2)$$

et

$$\frac{d}{dz} \left[z^{-\frac{n}{2}} \cdot n(\sqrt{z}) \right] = -\frac{1}{2} z^{-\frac{n+1}{2}} F_{n+1}(\sqrt{z}) \dots (3)$$

sont nommées fonctions de Bessel.

Or, L o m m e l introduit deux nouvelles fonctions: $\mathfrak{S}_n(z)$ et $L_m(z)$, qui sont définies par les équations

$$z^{-n} \mathfrak{S}_n(z) = \frac{\partial}{\partial n} \left[z^{-n} I_n(z) \right]$$

et

$$L_m(z) = \log z \cdot I_m(z) - \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{p=m-1} 2^{p+1} \frac{m^{p+1} / -1}{p+1} \frac{I_{m-p-1}(z)}{z^{p+1}}.$$

Dans ces équations, m représente toujours un nombre entier positif; n peut avoir une valeur quelconque.

On déduit de la définition de $\mathfrak{S}_n(z)$ et $I_n(z)$:

$$\mathfrak{S}_n(z) = \frac{z^n}{\sqrt{\pi} \cdot 2^n \cdot \Gamma(n + \frac{1}{2})} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) \sin^{2n} \omega \log \sin^2 \omega d\omega \\ - \left[\psi(n - \frac{1}{2}) + \log 2 \right] I_n(z).$$

L o m m e l démontre que $\mathfrak{S}_n(z)$ comme $L_m(z)$ satisfont à la condition (3); et ensuite que

$$\mathfrak{S}_n(z) = \frac{2(n-1)}{z} \mathfrak{S}_{n-1}(z) - \mathfrak{S}_{n-2}(z) + \frac{2}{z} \mathfrak{S}_{n-1}(z) \\ L_m(z) = \frac{2(m-1)}{z} L_{m-1}(z) - L_{m-2}(z) - \frac{2}{z} I_{m-1}(z).$$

Il est évident que $\mathfrak{S}_m(z) + L_m(z)$ satisfont aux deux conditions (2) et (3), et que, par en conséquent, $\mathfrak{S}_m(z) + L_m(z)$ est une fonction de Bessel.

Mais L o m m e l dit ensuite ¹⁾: „Da die Grundgleichungen hinsichtlich der Functionen \mathfrak{S}_m und $\mathfrak{S}_m + L_m$ linearer Natur sind, so werden ihnen nicht nur diese Functionen an und für sich, sondern ebensogut auch die Functionen

$$a I_m(z) + b \left[\mathfrak{S}_m(z) + L_m(z) \right]$$

Genüge leisten, wo unter a und b beliebige von z unabhängige Grössen zu denken sind. Durch Hinzufügung des Gliedes $a I_m(z)$ wird in den von uns aufgestellten Begriff der Bessel'schen Function zweiter Art nichts neues und Fremdartiges hineingetragen, und wir können daher, solange b nicht Null ist, vorstehenden Ausdruck als die allgemeinste Form der Bessel'schen Function zweiter Art betrachten. Wir können ferner durch zweckmässige Bestimmung der Constanten a und b unserer Function eine möglichst einfache Gestalt geben und diese sodann als Typus der Bessel'schen Functionen zweiter Art hinstellen. Setzen wir zu diesem Zwecke, und namentlich um die in $\mathfrak{S}_m(z)$ vorkommende Function $\psi(m - \frac{1}{2})$ weg zu bringen, $b = 1$ und $a = \psi(m - \frac{1}{2}) + \log 2$, so erhalten wir als einfachsten Ausdruck für die Bessel'sche Function zweiter Art :

$$Y_m(z) = \frac{z^m}{\pi \cdot 1^{m/2}} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) \sin^{2m} \omega \log \sin^2 \omega d \omega$$

$$+ \log z I_m(z) - \frac{1}{2} \sum 2^{p+1} \frac{m^{p+1/2} - 1}{p+1} \cdot \frac{I_{m-p-1}(z)}{z^{p+1}} \dots \dots (4)''$$

Cette dernière affirmation est inadmissible. Si, en effet,

$$a I_m(z) + b \left[\mathfrak{S}_m(z) + L_m(z) \right]$$

doit être réellement une fonction de Bessel, il faut que a et

¹⁾ Lommel, l.c., p. 85.

b soient indépendants non-seulement de z , mais encore indépendants de m . Si l'on caractérise une fonction par ses propriétés récurrentes, comme on le fait par les conditions (2) et (3), on ne peut traiter comme une constante indifférente une quantité, dans laquelle on trouve l'ordre de la fonction.

Et en effet, les fonctions $Y_m(z)$ de L o m m e l ne satisfont pas, telles qu'elles ont été définies par l'équation (4), aux conditions (2) et (3).

Il semble tout donné d'admettre la fonction

$$\mathfrak{S}_m(z) + L_m(z)$$

comme fonction de Bessel de deuxième espèce. Si nous faisons ainsi, nous obtiendrons, au lieu de (4), l'équation

$$Y_m(z) = \frac{z^m}{\sqrt{\pi} \cdot 2^m \Gamma(m + \frac{1}{2})} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) \sin^{2m} \omega \log \sin^2 \omega d\omega$$

$$- \left[\psi(m - \frac{1}{2}) + \log 2 \right] I_m(z) + \log z \cdot I_m(z)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{p=m+1} 2^{p+1} \frac{m^{p+1}-1}{p+1} \cdot \frac{I_{m-p-1}(z)}{z^{p+1}} \dots \dots \dots (5)$$

Suivons le raisonnement de L o m m e l, qui lui servit à déterminer la valeur de $Y_m(z)$ pour des valeurs très-considérables de z ; nous trouverons au lieu de (1):

$$Y_m(z) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{z}} \sin \left(z - \frac{2m+1}{4} \pi \right) \dots \dots (6).$$

Il m'a semblé que l'erreur commise par L o m m e l était telle qu'elle ne pouvait avoir échappé aux auteurs qui se sont occupés des fonctions de Bessel de deuxième espèce. Mon collègue, le Prof. W. K a p t e y n, eut la bonté de me donner une liste des mémoires relatifs à ces fonctions, parus depuis 1868.

Je trouvai parmi ceux-ci deux mémoires de L o m m e l lui-même. Dans le deuxième de ces travaux ¹⁾, il revient sur

¹⁾ L o m m e l. *Mathematische Annalen*, herausgeg. von Clebsch und Neumann. Bd. 4. p. 103. 1871.

la définition des fonctions de deuxième espèce, donnée par lui dans ses „Studien”; non qu'elle lui paraisse inadmissible, mais parce qu'il désire trouver une relation simple entre des fonctions de première et de deuxième espèce. Il donne ensuite une définition qui concorde avec (5).

Quoique L o m m e l ait donc lui-même réparé son erreur, j'ai cru cependant devoir la signaler; car ses „Studien” sont, je crois, encore souvent employées par quiconque désire apprendre quelque chose au sujet des fonctions de Bessel; et en particulier par ceux qui ne lisent pas assidument les „*Mathematische Annalen.*”

UTRECHT, Dec. 1893.

SUR LES
ONDES LUMINEUSES SPHÉRIQUES ET
CYLINDRIQUES

PAR

V. A. JULIUS.

1. La théorie des phénomènes de diffraction a vu surgir depuis Fresnel une difficulté que jadis on avait l'habitude de trancher sans cérémonie ¹⁾.

Quand les rayons lumineux partant d'un point O passent par une ouverture A d'un écran opaque, il est possible, à l'aide du principe de Huygens, de calculer le mouvement lumineux que l'on rencontre en P . Tout élément de surface infiniment petit de A est alors considéré comme un point émettant de la lumière. En élargissant de plus en plus les limites de A , on se rapproche du cas de la propagation illimitée des rayons lumineux. Mais le mouvement lumineux que l'on trouve de cette manière en P est différent de celui que l'on obtient en considérant la propagation directe de l'ébranlement de O en P . Il existe, entre les deux résultats, une différence de phase $= \frac{\pi}{2}$; la considération d'un ébranlement qui se propage directement de O en P donne une avance d'un quart d'oscillation. On a simplement conclu de ceci que, quand on

¹⁾ Voir par ex. Jamin et Bouty, *Cours de Physique*, III, 3, p, 365 (Paris, 1887).

applique le principe d'Huygens, il faut modifier d'une quantité égale à $\frac{\pi}{2}$ la valeur réelle de la phase des points considérés comme centres d'ébranlement. Ces points acquièrent ainsi une avance d'un quart de vibration. ¹⁾ Pourquoi il devait en être ainsi, voilà ce dont on ne se rendait pas compte.

C'est seulement en 1890 que M. Gouy a, en partie, élucidé ce point ²⁾. Il montra, dans le cas des ondes sonores, que l'on se permettait d'habitude, en traitant des ondes sphériques, de négliger certains termes, alors que l'on n'était pas absolument autorisé à le faire. On admettait toujours que la distance au centre d'ébranlement du point dont on voulait déterminer le mouvement était très-grande en proportion de la longueur d'onde. On n'était donc pas conduit à se demander ce qui arrive dans le voisinage immédiat du centre d'ébranlement. Or, la théorie plus exacte apprend que précisément au voisinage de ce centre la propagation de l'ébranlement diffère de ce qu'elle est à une distance plus considérable. On se rend compte alors que, dans une onde divergente, la vibration possède, à une plus grande distance, une avance d'un quart sur l'oscillation au voisinage immédiat du centre d'ébranlement. De même, dans le cas d'une onde convergente, l'oscillation possède au voisinage immédiat du centre une avance d'un quart sur la vibration à plus grande distance de ce centre.

Ce résultat pourra s'exprimer encore comme suit: Quand une onde sphérique passe par un foyer, il en résulte un changement de phase π , outre celui qui provient, suivant les calculs ordinaires, de la distance parcourue.

M. Gouy montra comment, tenant compte de ces circonstances, on arrive pour l'application du principe de Huygens à une formule complètement analogue à celle que l'on avait

¹⁾ Mascart *Traité d'optique* I, p. 259. Paris, 1889.

²⁾ Gouy. *C. R. T.* 110, p. 1251, 1890; *ibid.* T. 111, p. 33 et p. 910, 1890. *Ann. de Chim. et de Phys.* 6e série, T. 24, p. 145, 1891.

l'habitude d'employer. Cette dernière avait été déduite de la condition que dans le cas de propagation d'une onde illimitée la considération d'une propagation directe doit conduire au même résultat que le calcul au moyen du principe de Huygens.

On peut donc admettre que pour les ondes sonores tout est tiré au clair. Passant aux ondes lumineuses. M. Gouy s'exprime en ces termes ¹⁾: „Dans la première partie de ce travail nous avons pu faire usage de la théorie mécanique du son, aujourd'hui bien établie. La théorie mathématique de la lumière est loin de donner ainsi un point de départ certain, et le problème de la propagation des ondes sphériques ne pourrait être traité rigoureusement qu'en faisant certaines hypothèses qui laisseraient des doutes sur le résultat final.”

Aussi M. Gouy prend-il une autre voie. Il admet comme exacte la formule régulièrement employée dans l'application du principe de Huygens, et démontre que de cette formule découle: 1° pour l'onde sphérique, un changement de phase de π lors du passage par un point focal; 2° pour l'onde cylindrique un changement de phase de $\frac{\pi}{2}$ lors du passage par une ligne focale. Le changement de phase en question s'ajoute à celui qui résulte de l'espace parcouru. M. Gouy montre ensuite par des expériences élégantes que ces changements s'opèrent en réalité. Il a ainsi découvert un fait nouveau dans un domaine que l'on aurait cru ne plus laisser de découvertes à faire.

Quelqu'intéressantes que je trouve les considérations exposées par M. Gouy à propos des ondes sonores, il me semble cependant qu'aucune théorie des phénomènes lumineux ne peut se prétendre satisfaisante si elle ne peut donner une explication complète de ces modifications de phase, et con-

¹⁾ Gouy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e sér. t. 24, p. 186.

duire aux formules que l'on emploie dans l'application du principe de Huygens. Je me propose donc de montrer que la théorie de l'élasticité est parfaitement capable d'expliquer les phénomènes en question.

2. Les équations fondamentales relatives aux mouvements lumineux dans l'éther sont les suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= a^2 \Delta^2 u \\ \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= a^2 \Delta^2 v \\ \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= a^2 \Delta^2 w \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \right\} , \dots \dots \dots (1)$$

dans lesquelles u, v et w représentent les déplacements et où $\Delta^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$.

La résolution des équations (1) a été donnée par Clebsch ¹⁾ sous la forme suivante :

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z} , \\ v &= \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x} , \\ w &= \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} ; \end{aligned} \right\} ; \dots \dots \dots (2)$$

U, V et W étant des fonctions de x, y, z et t , satisfaisant à l'équation

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = a^2 \Delta^2 \varphi \dots \dots \dots (3)$$

Si l'on a affaire à une onde sphérique, et que l'on choisisse le centre comme origine des coördonnées; si de plus on sup-

¹⁾ Clebsch; *Crelle* T. 61, p. 195, 1863.

pose que U , V et W soient seulement dépendants de r et t , il vient:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial r} \cdot \frac{x}{r} \qquad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} \cdot \frac{x^2}{r^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \left[\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \right]$$

et

$$\Delta^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r \varphi)}{\partial r^2}.$$

Nous avons maintenant, au lieu de (3):

$$\frac{\partial^2 (r \varphi)}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 (r \varphi)}{\partial r^2}, \dots \dots \dots (4)$$

dont voici la solution générale:

$$r \varphi = f(r - at) + F(r + at); \dots \dots \dots (5)$$

expression dans laquelle f et F sont des fonctions arbitrairement choisies.

Considérons à présent une onde divergente; alors

$$\varphi = \frac{1}{r} f(r - at) \dots \dots \dots (6)$$

On peut prendre comme exemple simple

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{A}{r} \cos 2\pi \left(\frac{r}{\lambda} - \frac{t}{T} + \alpha \right) \\ V &= 0 \\ W &= 0 \end{aligned} \right\}, \dots \dots \dots (7)$$

où A et α sont des constantes arbitraires, T la durée de vibration et $\lambda = a T$. Il ne faut pas que l'on considère ici tout de suite λ comme la longueur d'onde; mais on y verra simplement le produit de la durée d'une vibration et de la constante a de l'équation (1). La valeur de cette constante dépend des propriétés élastiques de l'éther.

L'équation (2) nous donne

$$\left. \begin{aligned} u &= 0 \\ v &= -\frac{2\pi A z}{\lambda r^2} \sin \psi - \frac{A z}{r^3} \cos \psi \\ w &= \frac{2\pi A y}{\lambda r^2} \sin \psi + \frac{A y}{r^3} \cos \psi \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

Nous avons posé, pour plus de brièveté

$$\psi = 2 \pi \left(\frac{r}{\lambda} - \frac{t}{T} + \alpha \right).$$

L'erreur dans laquelle on tombait jadis consistait en ce que l'on négligeait les termes $\frac{A z}{r^3} \cos \psi$ et $\frac{A y}{r^3} \cos \psi$, la valeur de $\frac{2 \pi}{\lambda}$ étant considérable en comparaison de $\frac{1}{r}$. Mais il est évident qu'on ne peut s'y prendre ainsi pour le voisinage immédiat du centre, où c'est justement r qui a une faible valeur par rapport à λ .

Les équations (8) peuvent encore s'écrire :

$$u = 0,$$

$$v = - \frac{A z}{r^2} \sqrt{\frac{4 \pi^2}{\lambda^2} + \frac{1}{r^2}} \cos 2 \pi \left[\frac{r}{\lambda} - \frac{1}{2 \pi} \operatorname{arctg} \frac{2 \pi r}{\lambda} - \frac{t}{T} + \alpha \right], \quad \dots (9)$$

$$w = e t c.$$

Si l'on entend par longueur d'onde la distance entre deux particules situées sur le même rayon vecteur, dont les phases ont une différence constante 2π , il résulte de (9) que la longueur d'onde dépend de la distance d'une de ces particules au centre. La longueur d'onde n'est pas une constante. Si nous la désignons par ξ , alors

$$\frac{r}{\lambda} - \frac{1}{2 \pi} \operatorname{arctg} \frac{2 \pi r}{\lambda} + 1 = \frac{r + \xi}{\lambda} - \frac{1}{2 \pi} \operatorname{arctg} \frac{2 \pi (r + \xi)}{\lambda},$$

ou bien

$$\operatorname{tg} 2 \pi \frac{\xi - \lambda}{\lambda} = \frac{2 \pi \xi \lambda}{\lambda^2 + 4 \pi^2 r (r + \xi)}.$$

C'est seulement quand r est infini par rapport à λ que $\xi = \lambda$. On ne peut donc parler ici de longueur d'onde dans le sens ordinaire du mot.

Il en est de même de la vitesse de propagation. Si l'on demande la quantité dont r doit s'accroître pour que la phase ne change pas quand t augmente de l'unité, on obtient encore un

résultat dépendant de r . Or, il est tout donné de prendre comme mesure de la vitesse de propagation la valeur de $\frac{dr}{dt}$; dr et dt étant choisis de manière que la phase demeure constante. Alors

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\lambda}{T} \left[1 + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \right] \dots \dots \dots (10)$$

Si r est très-grand par rapport à λ ; on aura

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\lambda}{T} = a.$$

A très-grande distance du centre la vitesse de propagation se trouve donc exprimée par a . Mais cette vitesse prend, pour de faibles valeurs de r , des proportions très-considérables; elle est même infiniment grande pour $r = 0$.

Les équations (9) montrent encore qu'au voisinage immédiat du centre la phase se trouve représentée par

$$2\pi \left[-\frac{t}{T} + \alpha \right],$$

et à grande distance de ce centre par

$$2\pi \left[\frac{r}{\lambda} - \frac{1}{4} - \frac{t}{T} + \alpha \right] = 2\pi \left[\frac{r}{\lambda} - \frac{t + \frac{1}{4}T}{T} + \alpha \right].$$

Abstraction faite de l'influence que, en vertu de l'ancien mode de calcul, r exerce sur la phase, nous voyons que des particules situées à distance considérable du centre présentent une différence de phase de $\frac{\pi}{2}$ avec celles du voisinage de ce centre. Cette différence correspond à une avance d'un quart de vibration.

Soit à présent une onde sphérique convergente. Nous avons alors au lieu de (6)

$$\varphi = \frac{1}{r} F(r + at); \dots \dots \dots (11)$$

et nous pourrons poser

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{A}{r} \cos 2\pi \left(\frac{r}{\lambda} + \frac{t}{T} + \alpha \right) \\ V &= 0 \\ W &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (12).$$

Les équations (9), à leur tour, sont remplacées par $u = 0$

$$\left. \begin{aligned} v &= -\frac{Az}{r^2} \sqrt{\frac{4\pi^2}{\lambda^2} + \frac{1}{r^2}} \cos 2\pi \left[\frac{r}{\lambda} - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\pi r}{\lambda} + \frac{t}{T} + \alpha \right] \\ w &= \text{etc.} \end{aligned} \right\} (13)$$

La mesure de la vitesse de propagation est donnée ici par $-\frac{dr}{dt}$; dr et dt étant encore choisis de manière que la phase reste invariable.

Celle-ci s'exprime, à distance considérable du centre, par

$$2\pi \left[\frac{r}{\lambda} - \frac{1}{4} + \frac{t}{T} + \alpha \right],$$

et dans le voisinage immédiat de ce centre par

$$2\pi \left[\frac{t}{T} + \alpha \right] = 2\pi \left[-\frac{1}{4} + \frac{t + \frac{1}{4}T}{T} + \alpha \right].$$

Abstraction faite de l'influence que, en vertu de l'ancien mode de calcul, r exerce sur la phase, les particules possèdent donc, dans le cas d'une onde convergente, au voisinage immédiat du centre une différence de phase de $\frac{\pi}{2}$ relativement à celles plus éloignées de ce centre. Cette différence de phase correspond à une avance d'un quart de vibration.

Quand une onde sphérique convergente passe par son foyer, il s'opère un changement de phase π qui se superpose à celui que l'on déduisait d'habitude de l'espace parcouru.

3. On ne peut se représenter un centre d'ébranlement que comme une sphère de rayon très-petit, oscillant autour d'un

axe. Si les équations (7) peuvent être appliquées, cet axe est toujours l'axe des x . Soit ϵ le rayon de cette sphère et supposons ϵ très-petit par rapport à λ ; il suit alors de (9), pour un point quelconque à la surface de la sphère, que

$$\left. \begin{aligned} u &= 0 \\ v &= -\frac{A}{\epsilon^2} \frac{z}{\epsilon} \cos 2\pi \left[-\frac{t}{T} + \alpha \right] \\ w &= \text{etc.} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

Dans ces équations $\frac{A}{\epsilon^2}$ représente la demi-amplitude maxima d'une particule quelconque à la surface de la sphère. Représentons cette demi-amplitude par k ; alors

$$k = \frac{A}{\epsilon^2} \quad \text{et} \quad A = k \epsilon^2 \dots \dots \dots (15)$$

Il résulte de (9), relativement à un point P , pour lequel r est très-grand par rapport à λ , que

$$\left. \begin{aligned} u &= 0 \\ v &= -k \frac{2\pi \epsilon^2}{\lambda r} \cdot \frac{z}{r} \cos 2\pi \left[\frac{r}{\lambda} - \frac{t}{T} + \alpha - \frac{1}{4} \right] \\ w &= \text{etc.} \end{aligned} \right\} \dots (15)$$

Or $2\pi \epsilon^2$, c'est la surface de la demi-sphère et par suite la portion de surface de la sphère oscillante tournée vers P . Soit σ cette portion de surface; les équations (15) se transforment alors en

$$\left. \begin{aligned} u &= 0 \\ v &= -k \frac{\sigma}{\lambda r} \frac{z}{r} \cos 2\pi \left[\frac{r}{\lambda} - \frac{t}{T} + \alpha - \frac{1}{4} \right] \\ w &= \text{etc.} \end{aligned} \right\} \dots (16)$$

Si donc on veut connaître le mouvement en un point P , en considérant comme un système de centres d'ébranlement une surface d'onde où la phase est

$$2\pi \left[-\frac{t}{T} + \alpha \right],$$

on devra se servir d'équations telles que les équations (16), au moins quand la distance de P à la surface d'onde est grande par rapport à λ .

4. Les équations (7) constituent un cas spécial. Mais il est facile de voir que si l'on admet pour U , V et W les valeurs

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{A}{r} \cos 2\pi \left(\frac{r}{\lambda} - \frac{t}{T} + \alpha \right) \\ V &= \frac{B}{r} \cos 2\pi \left(\frac{r}{\lambda} - \frac{t}{T} + \beta \right) \\ W &= \frac{C}{r} \cos 2\pi \left(\frac{r}{\lambda} - \frac{t}{T} + \gamma \right) \end{aligned} \right\} , \dots \dots \dots (17)$$

on arrive absolument aux mêmes résultats. Si l'on pose ensuite que les constantes A , α , B , β , C , γ conservent une valeur identique durant un très-grand nombre de vibrations, mais se modifient plus tard, on a toute raison de croire que les équations (17) sont applicables à une onde sphérique monochromatique existant en réalité. Ces équations cependant donnent à entendre que l'amplitude est la même en tous les points de la même surface d'onde, ce qui souvent ne sera pas le cas. Mais ceci ne peut modifier le caractère du phénomène lors du passage par un foyer.

5. Il m'a paru n'être pas sans intérêt de déduire directement de la théorie de l'élasticité la modification de phase qui accompagne le passage d'une ligne focale par une onde cylindrique. M. Gouy n'a pas entrepris cette recherche pour les ondes sonores; il se contente de montrer comment l'application du principe de Huygens aux ondes cylindriques conduit à la conclusion que cette modification de phase s'élève à $\frac{\pi}{2}$. Mais l'application du principe en question exige toujours que l'on néglige certains termes. Le développement des équations d'ailleurs donne l'occasion de poursuivre en

détail, dans le cas d'un onde cylindrique, ce qui se passe dans le voisinage de la ligne focale.

Je désire avant tout reproduire ici quelques formules empruntées à la théorie des fonctions de Bessel, puisque j'en ferai usage tout-à-l'heure.

Les fonctions de Bessel de première espèce sont définies par l'équation

$$I_n(z) = \frac{z^n}{\sqrt{\pi} \cdot 2^n \Gamma(n + \frac{1}{2})} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) \sin^{2n} \omega d \omega . \quad (18)$$

Celles de deuxième espèce sont définies, pour des valeurs entières et positives de n , par l'équation ¹⁾

$$\begin{aligned} Y_n(z) = & \frac{z^n}{\sqrt{\pi} \cdot 2^n \Gamma(n + \frac{1}{2})} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) \sin^{2n} \omega \log \sin^2 \omega d \omega \\ & - \left[\psi \left(n - \frac{1}{2} \right) + \log 2 \right] I_n(z) + \log z I_n(z) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{p=n-1} 2^{p+1} \frac{n^{p+1} / -1}{p+1} \frac{I(z)}{z^{p+1}}, \dots \dots \quad (19) \end{aligned}$$

quand on a

$$\psi(x) = \frac{d \log \Gamma(1+x)}{dx} .$$

On tire de (18)

$$I_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) d \omega, \dots \dots \dots (20)$$

et de (19)

$$\begin{aligned} Y_0(z) = & \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) \log \sin^2 \omega d \omega \\ & - \left[\psi \left(-\frac{1}{2} \right) + \log 2 \right] I_0(z) + \log z I_0(z). \end{aligned}$$

Si l'on pose

$$\log k = - \left[\psi \left(-\frac{1}{2} \right) + \log 2 \right]; \dots \dots \dots (21)$$

alors

¹⁾ Voir l'article précédent, équat. (5) p. 223.

$$Y_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(z \cos \omega) \log(kz \sin^2 \omega) d\omega \dots (22)$$

Or, on démontre que, général,

$$\left. \begin{aligned} \frac{d I_n(z)}{dz} &= \frac{n}{z} I_n(z) - I_{n+1}(z) \\ \frac{d Y_n(z)}{dz} &= \frac{n}{z} Y_n(z) - Y_{n+1}(z) \end{aligned} \right\}; \dots (23)$$

et, en particulier,

$$\left. \begin{aligned} \frac{d I_0(z)}{dz} &= -I_1(z) \\ \frac{d Y_0(z)}{dz} &= -Y_1(z) \end{aligned} \right\} \dots (24).$$

On peut, d'une manière générale, développer en série $I_n(z)$ et $Y_n(z)$ suivant les puissances décroissantes de z .¹⁾ Nous n'avons besoin, à notre point de vue, que de développer $I_0(z)$ et $Y_0(z)$, ce qui nous donne

$$\left. \begin{aligned} I_0(z) &= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[P \cos\left(z - \frac{1}{4}\pi\right) - Q \sin\left(z - \frac{1}{4}\pi\right) \right] \\ Y_0(z) &= \frac{1}{2}\pi \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[P \sin\left(z - \frac{1}{4}\pi\right) + Q \cos\left(z - \frac{1}{4}\pi\right) \right] \end{aligned} \right\}, (25)$$

quand

$$\left. \begin{aligned} P &= \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{(1^{2p/2})^2}{8^{2p/8}} \cdot \frac{1}{z^{2p}} \\ Q &= - \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{(1^{2p+1/2})^2}{8^{2p+1/8}} \cdot \frac{1}{z^{2p+1}} \end{aligned} \right\} \dots (26)$$

Dans les cas extrêmes:

1° pour de très-petites valeurs de z , en vertu des équations (18), (19) et (23), $I_1(z)$ et $\log z \cdot I_1(z)$ sont du même ordre que z , parce que

¹⁾ Lommel. *Studien über die Besselschen Functionen*. Leipzig, 1868, p.p. 57 et 93.

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow \infty} \log z \cdot I_1(z) &= \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\log z}{\frac{1}{I_1(z)}} = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{-\frac{1}{z}}{\left[\frac{1}{I_1(z)}\right]^2 \left[\frac{1}{z} I_1(z) - I_2(z)\right]} \\ &= \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{-\left[I_1(z)\right]^2}{I_1(z) - z I_2(z)} = -I_1(z); \\ Y_1(z) &= -\frac{I_0(z)}{z} = -\frac{1}{z} \\ \frac{Y_1(z)}{I_1(z)} &\text{ est de l'ordre } \frac{1}{z^2}. \end{aligned}$$

2°. pour des valeurs très-grandes de z :

$$\left. \begin{aligned} I_1(z) &= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cdot \cos\left(z - \frac{3}{4}\pi\right) \\ Y_1(z) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{z}} \cdot \sin\left(z - \frac{3}{4}\pi\right)^1 \end{aligned} \right\} \dots (27)$$

6. Nous prenons, pour étudier les ondes cylindriques, la ligne focale comme axe des x , et nous posons

$$\varrho^2 = y^2 + z^2.$$

Nous admettons que les fonctions U , V et W dépendent uniquement de ϱ et t . Il faut qu'elles satisfassent à l'équation (3), donc ici à l'équation

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = a^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right),$$

qui, puisque φ dépend seulement de ϱ et t , se transforme en

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = a^2 \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} \right] \dots (28)$$

La solution générale de cette équation a été donnée par Poisson ²⁾ sous la forme suivante:

¹⁾ Voir l'article précédent, équat (6) page 223.

²⁾ Poisson, *Journal de l'Ecole polytechnique*, T. 12, p. 227, 4823.

$$\varphi = \int_0^\pi \left[f(\rho \cos \omega \pm a t) + F(\rho \cos \omega \pm a t) \log(\rho \sin^2 \omega) \right] d\omega.$$

Au lieu de ceci, nous pouvons naturellement écrire encore

$$\varphi = \int_0^\pi \left[f(\rho \cos \omega \pm a t) + F(\rho \cos \omega \pm a t) \log(k \rho \sin^2 \omega) \right] d\omega, (29)$$

où k peut être constante quelconque.

Nous pourrions, par analogie avec ce que nous avons fait lors de l'étude des ondes sphériques, supposer un instant pour une onde divergente

$$\left. \begin{aligned} U &= A \int_0^\pi \cos 2\pi \left[\frac{\rho}{\lambda} \cos \omega - \frac{t}{T} - \alpha \right] d\omega \\ V &= 0 \\ W &= 0 \end{aligned} \right\} , \dots (30)$$

où, pour abrégér, λ remplace $a T$.

Nous trouverions alors par différentiation u, v, w .

Mais, dans l'hypothèse (30), nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} U &= A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \int_0^\pi \cos \left(\frac{2\pi \rho}{\lambda} \cos \omega \right) d\omega \\ &+ A \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \int_0^\pi \sin \left(\frac{2\pi \rho}{\lambda} \cos \omega \right) d\omega. \end{aligned}$$

Posant

$$\omega = \pi - \omega',$$

il vient

$$\int_0^\pi \sin \left(\frac{2\pi \rho}{\lambda} \cos \omega \right) d\omega = \int_\pi^0 \sin \left(\frac{2\pi \rho}{\lambda} \cos \omega' \right) d\omega'.$$

Cette intégrale est donc nulle. Nous aurons dès lors, en vertu de hypothèse (30),

$$U = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \int_0^\pi \cos \left(\frac{2\pi \rho}{\lambda} \cos \omega \right) d\omega;$$

et cette hypothèse n'est applicable qu'au cas d'une onde stationnaire.

On obtient de même une onde stationnaire quand

$$U = A \int_0^\pi \left[\cos 2\pi \left(\frac{\rho}{\lambda} \cos \omega - \frac{t}{T} - \alpha \right) + \cos 2\pi \left(\frac{\rho}{\lambda} \cos \omega - \frac{t}{T} - \alpha \right) \log \left(k \frac{2\pi\rho}{\lambda} \sin^2 \omega \right) \right] d\omega.$$

L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire par analogie avec ce que nous avons supposé dans l'étude des ondes sphériques est la suivante :

$$\left. \begin{aligned} U &= A \sqrt{\frac{P^2 + Q^2}{\rho}} \cos 2\pi \left[\frac{\rho}{\lambda} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{Q}{P} - \frac{t}{T} - \alpha' \right] \\ V &= 0 \\ W &= 0 \end{aligned} \right\} (31)$$

P et Q ont ici la même signification que dans les équations (26), à condition qu'on remplace dans celles-ci z par $\frac{2\pi\rho}{\lambda}$.

A et α' sont des constantes arbitraires.

Afin de montrer que l'expression (31) de U est bien réellement de la forme requise (29), nous remarquerons qu'après avoir remplacé α' par $\alpha + \frac{1}{8}$, il vient

$$\begin{aligned} U &= A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \sqrt{\frac{P^2 + Q^2}{\rho}} \cos \left[2\pi \frac{\rho}{\lambda} - \frac{1}{4}\pi + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{Q}{P} \right] \\ &+ A \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \sqrt{\frac{P^2 + Q^2}{\rho}} \sin \left[2\pi \frac{\rho}{\lambda} - \frac{1}{4}\pi + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{Q}{P} \right]; \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} U &= \frac{A}{\sqrt{\rho}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \left[P \cos \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} - \frac{1}{4}\pi \right) - Q \sin \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} - \frac{1}{4}\pi \right) \right] + \end{aligned}$$

$$+ \frac{A}{\sqrt{\rho}} \sin 2 \pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \left[P \sin \left(\frac{2 \pi \rho}{\lambda} - \frac{1}{4} \pi \right) + Q \cos \left(\frac{2 \pi \rho}{\lambda} - \frac{1}{4} \pi \right) \right];$$

ou bien, en vertu de (25),

$$U = \frac{A \pi}{\sqrt{\lambda}} \cos 2 \pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) I_0 \left(\frac{2 \pi \rho}{\lambda} \right) + \frac{2 A}{\sqrt{\lambda}} \sin 2 \pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) Y_0 \left(\frac{2 \pi \rho}{\lambda} \right); \dots \dots (32)$$

ou bien encore, en vertu de (20) et (22):

$$U = \frac{A}{\sqrt{\lambda}} \cos 2 \pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \int_0^\pi \cos \left(\frac{2 \pi \rho}{\lambda} \cos \omega \right) d \omega + \frac{2 A}{\pi \sqrt{\lambda}} \sin 2 \pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) \int_0^\pi \cos \left(\frac{2 \pi \rho}{\lambda} \cos \omega \right) \log \left(k \frac{2 \pi \rho}{\lambda} \sin^2 \omega \right) d \omega;$$

ou bien enfin, comme

$$\int_0^\pi \sin \left(\frac{2 \pi \rho}{\lambda} \cos \omega \right) d \omega = 0$$

$$\text{et } \int_0^\pi \sin \left(\frac{2 \pi \rho}{\lambda} \cos \omega \right) \log \left(k \frac{2 \pi \rho}{\lambda} \sin^2 \omega \right) d \omega = 0,$$

$$U = \frac{A}{\sqrt{\lambda}} \int_0^\pi \cos 2 \pi \left[\frac{\rho}{\lambda} \cos \omega - \frac{t}{T} - \alpha \right] d \omega - \frac{2 A}{\pi \sqrt{\lambda}} \int_0^\pi \sin 2 \pi \left[\frac{\rho}{\lambda} \cos \omega - \frac{t}{T} - \alpha \right] \log \left(k \frac{2 \pi \rho}{\lambda} \sin^2 \omega \right) d \omega. (33)$$

On voit que (33) possède absolument la forme réclamée par (29).

Les équations (31) s'appliquent donc bien à une onde cylindrique divergente et qui n'est pas stationnaire. Or, l'équation (2) nous donne, quand nous faisons usage de la forme (32) de U et que nous tenons compte de (24):

$$u = 0$$

$$v = -\frac{A}{\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{z}{\rho} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \left[\pi \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) I_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right) + 2 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \alpha \right) Y_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right) \right] \quad (34)$$

$$w = \text{etc.}$$

ou bien

$$u = 0$$

$$v = -\frac{A}{\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{z}{\rho} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{ \left[\pi I_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right) \right]^2 + \left[2 Y_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right) \right]^2 } \times \cos 2\pi \left[\frac{1}{2\pi} \text{arc tg} \frac{2 Y_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right)}{\pi I_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right)} - \frac{t}{T} - \alpha \right] \quad (35)$$

$$w = \text{etc.}$$

Ce que nous avons vu page 236 et 237 et les équations (27) nous permettent de déduire de ceci que

1°. quand $\frac{2\pi\rho}{\lambda}$ est très-petit

$$u = 0$$

$$v = -\frac{2A}{\rho\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{z}{\rho} \cdot \cos 2\pi \left[-\frac{1}{4} - \frac{t}{T} - \alpha \right] \quad (36)$$

$$w = \text{etc.}$$

2° quand $\frac{2\pi\rho}{\lambda}$ est très-grand

$$u = 0$$

$$v = -\frac{2\pi A}{\lambda\sqrt{\rho}} \cdot \frac{z}{\rho} \cdot \cos 2\pi \left[\frac{\rho}{\lambda} - \frac{3}{8} - \frac{t}{T} - \alpha \right] \quad (37)$$

$$w = \text{etc.}$$

Dans le voisinage immédiat de la ligne focale, nous trouvons pour valeur de la phase

$$2\pi \left[-\frac{1}{4} - \frac{t}{T} - \alpha \right].$$

A grande distance de la ligne focale, la phase a pour valeur

$$2\pi \left[\frac{\rho}{\lambda} - \frac{3}{8} - \frac{t}{T} - \alpha \right] = 2\pi \left[\frac{\rho}{\lambda} - \frac{1}{4} - \frac{t + \frac{1}{8}T}{T} - \alpha \right].$$

Abstraction faite de l'influence que, en vertu du mode de calcul ordinaire, l'espace parcouru doit avoir sur la phase, il y a donc une différence de phase de $\frac{\pi}{4}$, correspondant à une avance d'un huitième de vibration.

Nous pouvons, pour une onde convergente, remplacer (31) par

$$\left. \begin{aligned} U &= A \sqrt{\frac{P^2 + Q^2}{\rho}} \cos 2\pi \left[\frac{\rho}{\lambda} + \text{arc tg } \frac{Q}{P} + \frac{t}{T} - \alpha' \right] \\ V &= 0 \\ W &= 0 \end{aligned} \right\} \dots (38)$$

On obtient alors, au lieu de (32):

$$\begin{aligned} U &= \frac{A\pi}{\sqrt{\lambda}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \alpha \right) I_0 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right) \\ &\quad - \frac{2A}{\sqrt{\lambda}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \alpha \right) Y_0 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right), \dots (39) \end{aligned}$$

et au lieu de (35),

$$\left. \begin{aligned} u &= 0 \\ v &= -\frac{A}{\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{z}{\rho} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\left[\pi I_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right) \right]^2 + \left[2Y_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right) \right]^2} \times \\ &\quad \cos 2\pi \left[\frac{1}{2\pi} \text{arc tg } \frac{2Y_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right)}{\pi I_1 \left(\frac{2\pi\rho}{\lambda} \right)} + \frac{t}{T} - \alpha \right] \end{aligned} \right\} (40)$$

w = etc.

Or, à très-grande distance de la ligne focale, la phase a pour valeur

$$2\pi \left[\frac{\rho}{\lambda} - \frac{3}{8} + \frac{t}{T} - \alpha \right];$$

et au voisinage immédiat de la ligne focale,

$$2\pi \left[-\frac{1}{4} + \frac{t}{T} - \alpha \right] = 2\pi \left[-\frac{3}{8} + \frac{t + \frac{1}{8}T}{T} - \alpha \right].$$

Il existe donc une différence de phase, indépendamment de l'influence exercée, d'après le mode de calcul habituel, sur la phase par l'espace parcouru. Cette différence de phase est de $\frac{\pi}{4}$; elle correspond à une avance d'un huitième de vibration.

Si donc une onde cylindrique convergente atteint sa ligne focale, et si elle continue ensuite sa marche en divergeant, il apparaîtra, outre la modification de phase que l'on peut calculer par le mode ordinaire, une nouvelle différence de phase de $\frac{\pi}{2}$, correspondant à une avance d'un quart de vibration.

Les équations (31) et (32) se rapportent naturellement à un cas tout-à-fait particulier. Mais il y a moyen, d'une manière analogue à celle dont il a été question § 4 relativement aux ondes sphériques, de remplacer les équations par d'autres plus générales, sans que le caractère des phénomènes soit par là modifié.

UTRECHT, Décembre 1893.

OBSERVATIONS ET EXPÉRIENCES SUR LE CŒUR SUSPENDU.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

SUR LA TRANSMISSION DES EXCITATIONS MOTRICES DANS LE CŒUR

PAR

Th. W. ENGELMANN.

I. Introduction.

La physiologie du cœur subit dans ces dernières années une métamorphose, qui, élargissant ses effets bien au-delà de ses limites immédiates, promet de révolutionner en même temps nos idées sur toute une classe de phénomènes fondamentaux de la vie. L'ancienne doctrine qui voit dans le système nerveux propre du cœur la source de l'activité indépendante de cet organe et l'agent du rythme cardiaque, cette doctrine chancelle et semble prête à tomber.

A l'époque où elle fut établie et où elle reçut ses premiers développements, on pouvait croire que les bases en étaient bien solides. Au premier rang de ses auteurs on trouve Johannes Müller ¹⁾. Parmi les contemporains et les successeurs de l'illustre savant, ce sont A. W. Volkmann et F. H. Bidder ²⁾ qui contribuèrent le plus à étayer la

¹⁾ Joh Müller, Handbuch der Physiologie. Bd. I. 1834, p. 612 ssv., p. 719 ssv; voir aussi p. 711. — Bd. II. 1837, p. 66—73; p. 51—52.

²⁾ F. H. Bidder und A. W. Volkmann, die Selbständigkeit des sympathischen Nervensystems durch anat. Unters. nachgewiesen. Leipzig 1842. — A. W. Volkmann, article "*Nervenphysiologie*" dans le Hand-

étayer la doctrine de Müller, et à lui faire donner droit de cité. Les faits et les considérations qui suivent servirent surtout à la défendre.

On savait depuis bien longtemps que le cœur possède des réseaux nerveux propres, dont les fibres se perdent au moins en partie dans la substance musculaire. La nature striée des fibres musculaires du cœur avait été reconnue; ces fibres étaient donc équivalentes, dans leurs propriétés les plus essentielles, aux éléments des muscles volontaires ordinaires. Des fibres musculaires, d'après ce qu'on en savait à cette époque, ne se contractaient, dans des circonstances normales, qu'à la suite d'une excitation de leurs nerfs. Or, ce n'étaient pas les troncs nerveux venant du cerveau et de la moelle épinière qui, comme des physiologistes de renom l'avaient cru cependant, pouvaient transmettre au cœur l'excitation motrice, puisque le cœur excisé battait encore régulièrement et avec son rythme normal. On ne pouvait attribuer aux troncs nerveux circulant dans le cœur lui-même le pouvoir de mettre automatiquement en activité périodique la musculature cardiaque, puisque des fibres nerveuses motrices, dans les circonstances données dans le corps, ne peuvent être excitées que par les organes nerveux centraux. D'autre part, les preuves démontrant qu'une fonction centrale revient aussi aux ganglions périphériques, situés dans les organes de la vie végétative, fonction déjà affirmée par *Bichat*, devinrent plus nombreuses, grâce à de nouvelles observations anatomiques et physiologiques ¹⁾. On avait rencontré dans

wörterbuch der Physiologie de *Rud. Wagner*. II. Bd. 1844, p. 476, surtout p. 606 ssv, p. 616 ssv. — Voir encore: *Müller's Archiv*. 1844, p. 359.

¹⁾ *F. H. Bidder* und *A. W. Volkmann*, l.c. — *A. Kölliker*, die Selbständigkeit und Abhängigkeit des sympathischen Nervensystems. Zürich 1845. — *A. W. Volkmann*. Art. „*Nervenphysiologie*” dans le Handwörterbuch de *Rud. Wagner*. II. p. 476 ssv.

les mouvements respiratoires un exemple de mouvements réguliers et périodiques analogues, provoqués sans le moindre doute par une excitation, évidemment automatique, de centres nerveux (nœud vital). Johannes Müller ¹⁾ avait pu à diverses reprises, en appliquant de la potasse caustique sur le ganglion coeliaque, rendre une énergie nouvelle aux mouvements, prêts à s'éteindre, de l'intestin du lapin. La fonction motrice d'un ganglion sympathique périphérique semblait par là directement démontrée. Or, Remak ²⁾, Bidder ³⁾, Ludwig ⁴⁾ découvrirent dans la paroi du cœur une quantité de ganglions, dont les cellules furent reconnues donner naissance à des fibres nerveuses. Rien n'était plus naturel que de considérer ces ganglions comme les centres de production des excitations motrices normales du cœur.

Les mouvements généraux coordonnés, que l'on observe lors de l'excitation artificielle du cœur, pouvaient être considérés comme mouvements réflexes, et une portion des ganglions cardiaques comme centres réflexes. Les mouvements péristaltiques réguliers, exécutés par les muscles actifs dans la déglutition, mouvements provoqués par des nerfs et de la substance grise centrale, offraient un exemple de mouvements réflexes associés, ressemblant à une foule de points de vue aux mouvements péristaltiques cardiaques. De même qu'une excitation mécanique de la muqueuse était suivie de l'acte de la déglutition, de même succédait à l'excitation du cœur, surtout de l'endocarde, une pulsation de tout l'organe. Des auteurs jouissant

¹⁾ Joh. Müller. Handbuch der Physiol. Bd. I. 1834, p. 711. II. 1837 p. 68 ssv.

²⁾ R. Remak. Ueber die Ganglien des Herzens. Müll. Archiv. 1844, p. 463. Déjà publié dans *Froriep's Notizen* 1838, p. 137.

³⁾ F. H. Bidder. Communication par lettre à A. W. Volkmann, Rud. Wagner's Handwörterb. II. 1884, p. 497. Müllers Archiv, 1852 p. 163.

⁴⁾ C. Ludwig. Ueber die Herznerven des Frosches. Müller's Archiv. 1848, p. 139, Pl. V.

d'une grande autorité ¹⁾ prétendaient que cette contraction commençait toujours par les oreillettes, que l'on eût excité celles-ci ou les ventricules, pour se propager ensuite vers ces derniers.

Remak démontra l'existence d'amas particulièrement volumineux de cellules ganglionnaires à l'embouchure des grandes veines caves, où des observations déjà anciennes et souvent confirmées depuis ont démontré que la systole du cœur commence à chaque mouvement. Stannius ²⁾ montra que si l'on met, sur le cœur de la grenouille, une ligature entre cet amas cellulaire et les oreillettes, celles-ci s'arrêtent ainsi que le ventricule, tandis que le sinus veineux, qui renferme des ganglions, continue à battre. Les oreillettes et le ventricule se contractaient cependant encore sous une excitation artificielle, et se remettaient à battre quand on mettait une ligature ou que l'on opérait une section à la limite du ventricule. Il fallait admettre, pour expliquer ces faits dans la théorie de Müller, l'existence dans la paroi des ventricules et des oreillettes de centres nerveux propres, doués de propriétés réflexes et automatiques. Les amas cellulaires découverts par Ludwig dans la cloison auriculaire, et ceux décrits par Bidder et Rosenberger ³⁾ à la limite du ventricule, dans la valvule auriculo-ventriculaire, semblaient pouvoir être considérés comme tels. La section de la base du ventricule arrêta définitivement la „pointe du cœur”, privée désormais de tout ganglion nerveux.

On se représentait encore difficilement l'intervalle relative-

¹⁾ Kürschner, Art. „Herzthätigkeit” dans le Handwörterbuch de Rud. Wagner, Bd. II, 1844, p. 73. — Budge, Art. „Sympathischer Nerv” surtout dans ses rapports avec les mouvements du cœur, ibid. Bd. III, Erste Abtheilung, 1846, p. 425.

²⁾ Stannius, Zwei Reihen physiologischer Versuche. Rostock, 1851. Voir aussi Müller's Archiv. 1852, p. 55.

³⁾ Gust. Rosenberger, De centrismotuum cordis. Diss. inaug. Dorpati Liv. 1850.

ment long entre les systoles de deux divisions du cœur successives, si l'on n'admettait l'intervention de cellules ganglionnaires. Le ralentissement évident de la transmission nerveuse à la limite de deux divisions cardiaques ne semblait naturelle que dans l'hypothèse, développée par J o h. Müller ¹⁾, d'un ralentissement de la marche du principe nerveux dans les ganglions sympathiques. Et ce raisonnement acquit encore beaucoup plus de poids, quand M. v. Helmholtz ²⁾ eut démontré la lenteur relativement énorme avec laquelle les excitations se propagent dans la substance grise de la moelle épinière.

On avait découvert aussi, vers la même époque, dans la paroi d'autres organes doués de mouvements péristaltiques (intestin, vessie, uretère, utérus), des plexus nerveux et des nœuds ganglionnaires (Remak, Auerbach, Meissner, et d'autres auteurs).

A ces découvertes vint se joindre celle du pouvoir d'inhibition du nerf pneumogastrique (Ed. Weber ³⁾, Budge ⁴⁾, et plus tard celle des nerfs accélérateurs (v. Bezold ⁵⁾). Des actions de cette nature ne trouvaient jusqu'en ce moment leurs analogues que dans les influences nerveuses inhibitoires ou accélératrices sur de la substance centrale grise (centre respiratoire, centres moteurs dans la moelle allongée et la moelle épinière); les actions directes des nerfs sur des masses musculaires privées de ganglions étaient alors inconnues. Et

1) J o h. Müller, Handbuch der Physiol., Bd. II, 1837, p. 73—79.

2) H. Helmholtz, Ueber die Geschwindigkeit einiger Vorgänge in Muskeln und Nerven. *Monatsber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin*, 15 Juni 1855.

3) Omodei, *Annali universali di medicina*, Vol. CXVI, Nov. 1845, p. 225. — Ed. Weber, Art. „Muskelbewegung” dans le Handwörterb. der Physiol. de Rud. Wagner, III. Zweite Abt. 1846, p. 42 ssv.

4) J. Budge, Die Abhängigkeit der Herzbewegungen vom Rückenmark und Gehirn. *Roser und Wunderlich's Archiv*, 1846, p. 319 et 540.

5) A. von Bezold, Untersuchungen über die Innervation des Herzens 2. Abtheil. Ueber ein neues »excitirendes” Herznervensystem im Gehirn und Rückenmark der Säugethiere. Leipzig 1863.

l'on fut d'autant plus fondé à admettre dans le cœur un mécanisme nerveux très-compiqué, quand on connut toute la puissance si inattendue des influences nerveuses sur cet organe. Celles-ci, en effet, ne modifient pas seulement le rythme, comme on le croyait jadis, mais encore l'amplitude et la force des mouvements cardiaques (M.M. Coats ¹⁾, Nuel ²⁾, Heidenhain ³⁾). Même des travaux récents (M.M. Gaskell ⁴⁾ Mc. William ⁵⁾ et autres) tendent-ils à établir que ces mêmes influences modifient aussi le pouvoir conducteur de la paroi cardiaque pour les impulsions motrices. La manière enfin dont elles s'additionnent, comme lors de l'excitation simultanée du pneumogastrique et des nerfs accélérateurs (M.M. Ludwig et Baxt ⁶⁾), montre à l'évidence qu'il existe dans le cœur des centres d'action séparés.

C'est d'ailleurs dans le même sens qu'il fallait interpréter l'action si variée et si remarquable des poisons sur le cœur. Les muscles ordinaires privés de ganglions ne présentaient guère de phénomènes analogues; il en était bien ainsi, au contraire, des organes nerveux centraux.

Ce corps de doctrine en apparence si solidement édifié est devenu de plus en plus chancelant. D'éminents observateurs avaient, il est vrai, rappelé sans cesse le caractère hypothétique

¹⁾ J. Coats. Wie ändern sich durch die Erregung des Nv. vagus die Arbeit und die inneren Reize des Herzens? *Ber. d. k. sächs. Ges. der Wiss.* Leipzig 1869, Dezember.

²⁾ Nuel. Over den invloed van vagusprikkeling op de hartscontracties bij den kikvorsch. *Onderz. physiol. laborat. Utrecht.* (3) II. 1873. p. 91.

³⁾ R. Heidenhain. Untersuchungen über der Einfluss des Nv. vagus auf die Herzthätigkeit. *Pflüger's Archiv.* Bd. XXVII. 1882, p. 383.

⁴⁾ W. H. Gaskell, On the rythm of the heart, etc. *Philos Trans.* vol. CLXXIII. p. 993. 22 Dec. 1881.

⁵⁾ J. A. Mc. William. On the phenomena of inhibition in the mammalian heart. *Journ. of Physiol.* IX. 1888 p. 345 ssv.

⁶⁾ N. Baxt. Ueber die Stellung des N. vagus zum N. accelerans cordis. *Arbeit. des physiol. Instit. zu Leipzig.* 1875.

de ses fondements; mais, comme d'ordinaire, la masse avait érigé l'hypothèse en dogme, et le dogme en axiome.

Ce fut sans doute la démonstration du fait ¹⁾ que les mouvements périodiques de l'uretère chez l'animal adulte sont dûs à une excitabilité automatique des fibres musculaires, et non à des ganglions nerveux, qui porta le premier coup à la nécessité d'expliquer les mouvements musculaires rythmiques par l'action de cellules ganglionnaires. L'idée exprimée à cette époque ²⁾, que peut-être les pulsations cardiaques normales de l'adulte avaient elles aussi une origine purement musculaire, reçut bientôt une certaine confirmation. Au moins une portion, en effet, de la musculature développée du cœur (bulbe artériel de la grenouille) ³⁾ possède, sans le concours de ganglions, dans des conditions s'écartant peu des conditions normales, l'excitabilité automatique; d'autres portions privées de ganglions (la pointe du cœur) peuvent, au moins dans certains cas, se mettre à battre et continuer longtemps leurs pulsations sous toutes espèces d'influences ⁴⁾. On trouve même ⁵⁾ que des muscles striés ordinaires, soustraits par le curare à l'influence nerveuse, peuvent dans certaines solutions salines présenter des contractions rythmiques.

En dépit de ces démonstrations nouvelles, l'origine musculaire des excitations motrices normales dans le cœur restait toujours à l'état de simple possibilité, digne d'un examen plus approfondi. L'hypothèse du caractère réflexe des mouvements

¹⁾ Th. W. Engelmann. Zur Physiologie des Ureters. *Pflüger's Archiv.* II. 1869. p. 279 ssv. Over de voorwaarden en oorzaken der spontane bewegingen van den ureter. *Onderzoek.* (2) III. 1869. p. 1.

²⁾ *Pflüger's Arch.* II. p. 292. *Onderzoek* (2) III. p. 18.

³⁾ Der bulbus aortae des Froschherzens. *Pflüger's Archiv.* XXIX, 1882, p. 425.

⁴⁾ M.M. C. Eckhard (courant galvanique), C. Ludwig avec Bowditch, Merunowicz, Stiénon, et d'autres; Gaskell (influences chimiques et mécaniques) et autres travaux analogues.

⁵⁾ W. Biedermann. Ueber rhythmische, durch chemische Reizung bedingte Contractionen quergesteifter Muskeln. *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* 3 Abth. LXXXII p. 257, 1880.

provoqués par l'excitation artificielle de la paroi cardiaque fut sur ces entrefaites directement réfutée.

L'assertion de Kürschner, Budge, et autres auteurs, suivant laquelle chacune des excitations appliquées en un endroit quelconque du cœur était suivie d'abord d'une contraction des oreillettes, avait été trouvée inexacte malgré le caractère particulièrement affirmatif de cette assertion. Les meilleurs observateurs virent toujours débiter la contraction dans la portion du cœur directement excitée. Pagliani ¹⁾ avait prétendu que l'excitation de nerfs purement sensitifs, dans les téguments du cœur, était suivie de mouvements réflexes; mais ces données ne purent pas recevoir davantage de confirmation. C'était toujours une condition formelle de la naissance des pulsations que la substance musculaire fût directement excitée. L'excitabilité plus grande de la surface interne du cœur, mise en relief par des observateurs anciens et nouveaux, pouvait parfaitement s'expliquer par une plus grande excitabilité des fibres situées immédiatement sous l'endocarde. Le fait d'être mieux protégées que les fibres externes, et le plus grand développement de la surface devaient déjà faire valoir leurs effets dans ce sens. La présence sous l'endocarde des fibres musculaires de Purkinje fait d'ailleurs songer à des différences spécifiques de l'excitabilité musculaire.

La division du ventricule en des morceaux quelconques montra que chacun des fragments se comporte comme le ventricule intact; toujours il y eut, à la suite d'une excitation, soit absence de contraction, soit une contraction maxima ²⁾. Le phénomène de „l'échelle" ³⁾, celui du stade réfractaire ⁴⁾, l'impuis-

¹⁾ Pagliani. Ueber die Function der Herzganglien. *Moleschott's Unters. zur Naturlehre* XI. 1874. p. 364.

²⁾ H. P. Bowditch. Ueber die Eigenthümlichkeiten der Reizbarkeit, welche die Muskelfasern des Herzens zeigen. *Arbeit. aus der physiol. Anstalt. in Leipzig*. 1871. p. 139.

³⁾ *Ibid.*

⁴⁾ E. J. Marey. Des mouvements que produit la coeur lorsqu'il est soumis à des excitations artificielles. *Comptes rendus*. LXXXII. 1876. p. 408.

sance de se contracter autrement que d'une manière périodique ¹⁾, tout cela peut régulièrement s'observer, souvent même sur des fragments microscopiques du muscle, où l'on peut constater avec pleine certitude l'absence de cellules ganglionnaires.

On put montrer ensuite que l'excitation se propage, dans la masse musculaire du cœur, à partir de l'endroit excité dans toutes les directions; et que les choses se passent comme si toute portion du cœur qui se meut comme un tout était une fibre musculaire creuse unique ²⁾.

Il se montra que la contraction peut se propager, dans un ventricule divisé par des incisions en zigzag, d'un des fragments vers un autre quelconque. Ce fait ne pouvait s'expliquer par un mécanisme nerveux; il fallait admettre une communication directe de l'excitation d'une cellule musculaire à une autre suivant le principe de la propagation par contact cellulaire, que j'avais établi pour les épithéliums vibratiles d'abord ³⁾, puis pour les muscles lisses ⁴⁾ et les fibres nerveuses. Cette explication fut anatomiquement confirmée quand, vers la même époque, on apprit que les éléments de la musculature cardiaque ne sont pas, comme on le croyait jadis, des fibres musculaires ramifiées, enveloppées d'une membrane propre, multinucléées, mais des cellules dépourvues de membrane, disposées

¹⁾ L. Ranvier. Leçons d'anat. générale. Année 1877—78. Paris 1880. p. 41. etc.

²⁾ Ad. Fick. *Sitzungsber. d. phys. med. Ges. zu Würzburg*. Séance du 13 Juin 1874. — Th. W. Engelmann. Ueber die Leitung der Erregung im Herzmuskel. *Proc. verb. k. Akad. v. wet. Amsterdam*. Verg. v. 16 Dec. 1874. *Archiv. Néerland.* XI. 1875 p. 51. Les observations de M. Fick ne sont citées dans aucun des „Jahresberichte”; elles n'ont été que brièvement publiées et de manière à appeler difficilement l'attention. Je ne les ai connues que plus tard, grâce à l'obligeance du Prof. C. Ludwig.

³⁾ Ueber die Flimmerbewegung. Leipzig 1868. p. 155.

⁴⁾ Zur Physiologie des Ureters. *Pflüger's Archiv.* II. 1869. p. 273 ssv. Ueber die peristaltische Bewegung, insbesondere des Darms. *Ibid.* IV. 1870. p. 33.

en chapelet, à noyau unique ¹). Il n'était pas possible non plus d'accorder avec une conduction par des nerfs la vitesse très-faible, mesurable non par mètres mais par millimètres, avec laquelle on vit se propager, dans ces expériences, la contraction des muscles cardiaques.

Les expériences sur la propagation de l'onde excitatrice électrique dans le ventricule conduisirent au même résultat ²). L'excitation artificielle commença toujours par rendre négativement électrique l'endroit directement excité; cet état se communiqua ensuite, se propageant par ondes dans toutes les directions, à la musculature entière du cœur; et cette propagation eut lieu régulièrement avec la même lenteur que celle de l'onde de contraction. Au cas où l'excitation partait des oreillettes, c'était généralement la base du ventricule qui s'électrisait d'abord négativement; c'est là aussi que commence la contraction.

Ces deux faits semblaient expliquer les mouvements de chaque division du cœur considérée isolément, dans l'hypothèse que les fibres musculaires étaient elles-mêmes les producteurs et les conducteurs de l'excitation. Ce qui restait encore obscur, c'était la lenteur du passage de l'excitation d'une des divisions du cœur à la suivante; c'était ensuite l'influence des nerfs cérébro-spinaux et sympathiques.

Je n'effleurerais qu'en passant ce dernier point. Rien que la découverte du fait que l'excitation du pneumogastrique peut affaiblir, jusqu'à les faire disparaître presque complètement,

¹) Aug. Weissmann. Ueber die Muskulatur des Herzens beim Menschen und in der Thierreihe. *Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1861 p. 42.

²) R. Marchand. Beiträge zur Kenntniss der Reizwelle u. Contractions-welle im Herzen. *Pflüger's Archiv.* XV. 1877. p. 511. — Th. W. Engelmann. Over de elektrische verschijnzelen die de contractie van het hart vergezellen. *Proc. verb. k. Akad. v. Wet. te Amsterd.* 24 Nov. 1877. Publié en détail dans *Pflüger's Archiv.* XVII. 1878. p. 68.

l'amplitude et l'énergie de la systole auriculaire, et même celles de la systole ventriculaire, sans altérer en même temps la fréquence des pulsations, me paraît démontrer que l'on a affaire ici à une action directe des nerfs sur la substance du muscle. Et il en est de même pour l'action inverse des fibres qui renforcent les pulsations. Lors de l'excitation artificielle des fibres musculaires cardiaques, pourvu que le maximum ne soit pas dépassé, la qualité et la force de l'excitation n'ont, comme on sait, pas d'influence distincte sur l'amplitude et l'énergie des pulsations. Il ne me semble donc pas permis d'admettre sans plus ample démonstration qu'une modification des excitations naturelles, provenant, suivant l'hypothèse en vigueur, des nerfs, puisse modifier les phénomènes en question. C'est la substance musculaire elle-même, c'est son pouvoir de contraction qui doit s'être modifié. Et cette conclusion est d'autant plus fondée que des excitations artificielles ont elles aussi, pendant que ces influences nerveuses se font valoir, un effet ou plus faible ou plus intense que dans les circonstances normales ¹⁾).

Nous devons à M. W. H. Gaskell ²⁾ la tentative la plus complète et la plus heureuse d'éliminer les difficultés que crée l'influence des nerfs cardiaques. Ses recherches étendues, dont je ne ferai ressortir ici que la découverte, d'une valeur fondamentale, des phénomènes électriques qui accompagnent les processus inhibitoires ³⁾, font admettre que des fibres nerveuses de qualité différente exercent une influence directe, double et de sens contraire, sur la substance musculaire du

¹⁾ Coats, *l.c.*

²⁾ Un résumé des travaux de M. Gaskell, publiés dans des revues nombreuses, résumé accompagné de l'indication des sources, a été donné par l'auteur lui-même dans les *Archives de physiologie norm. et pathol.* du 1^{er} janv. 1885, p. 56—68.

³⁾ W. H. Gaskell, Ueber die electrischen Veränderungen, welche in dem ruhenden Herzmuskel die Reizung des Nervus vagus begleiten. *Beitr. z. Physiologie.* Zu C. Ludwig's 70. Geburtstag. Leipzig 1886, p. 114.

cœur. M. Gaskell parle d'influences ana- et cataboliques; elles existeraient aussi, mutatis mutandis, chez les fibres musculaires des vaisseaux sanguins (constriction et dilatation) et d'autres organes de la vie végétative; peut-être même chez tous les éléments histologiques soumis à l'influence des nerfs.

Je veux m'occuper ici d'une manière spéciale de la question du mécanisme par lequel l'excitation motrice passe d'une division du cœur à une autre.

On admettait jusqu'il y a peu de temps, sur la foi des recherches anatomiques anciennes, que chacune des subdivisions du cœur qui se meut comme un tout possède un système de fibres musculaires complètement distinct. Il n'y a pas, croyait-on, de ponts musculaires entre les diverses divisions; des communications nerveuses, même passablement épaisses, étaient au contraire depuis longtemps démontrées. M. Paladino ¹⁾ cependant, par des recherches étendues, montra que chez l'homme et les Vertébrés les plus divers des faisceaux musculaires passent des oreillettes dans les ventricules. M. Gaskell ²⁾ observa la même chose pour la grenouille et la tortue. Des confirmations nouvelles de ce fait furent données pour d'autres Vertébrés par MM. A. F. Stanley Kent ³⁾ et W. His Jr ⁴⁾.

On se convaincra sans peine de ces points importants sur un cœur de grenouille, découpé en séries de coupes frontales. Des oreillettes au ventricule, au milieu de la base, au voisinage du point d'attache de la cloison auriculaire, passe une

¹⁾ G. Paladino, Contribuzione all' anatomia, istologia e fisiologia del cuore. Napoli, 1876.

²⁾ W. H. Gaskell, *Brit. Med. Journ.*, 1882. Vol. II, p. 572, et *Journ. of Physiol.* IV, 1883, p. 69 ssv.

³⁾ A. F. Stanley Kent, *Researches on the struct. and function of mammalian heart. Journ. of Physiol.*, XIV, 1892, p. 233.

⁴⁾ Communication préliminaire par MM. Krehl et Romberg dans *Arch. f. experim. Pathol. und Pharmak.* XXX. Bd. 1892.

commissure musculaire épaisse, visible déjà à la loupe. Des faisceaux de fibres musculaires rayonnent de l'oreillette droite comme de l'oreillette gauche dans l'intérieur du ventricule. Je puis ajouter qu'un pont musculaire assez épais s'étend aussi entre le ventricule et le bulbe artériel et entre le sinus veineux et les oreillettes. Les fibres commissurales entrent évidemment des deux côtés en contact intime avec les cellules musculaires propres des divisions correspondantes.

Ces fibres de communication, d'après M. Gaskell¹⁾, présentent des particularités morphologiques qui les rapprochent des fibres musculaires cardiaques embryonnaires. Elles paraissent aussi avoir conservé un caractère plus embryonnaire au point de vue physiologique. C'est d'elles que partent en général les contractions automatiques montrées par le cœur ou des fragments détachés du cœur. Le pouvoir d'excitabilité automatique s'est conservé à un plus haut degré dans ces fibres que dans le reste de la substance musculaire cardiaque. Comme il fallait s'y attendre, les parties situées à l'origine des gros vaisseaux (sinus veineux, bulbe artériel) sont surtout des endroits de grande excitabilité automatique.

La lenteur de la propagation à la limite du sinus et des oreillettes, de celles-ci et du ventricule etc., le phénomène dit „block” ne constitue pas une difficulté pour M. Gaskell. La section des oreillettes d'une tortue en deux parties réunies par un pont musculaire fit naître aussi un block: il y eut entre la contraction du fragment directement excité et celle du deuxième fragment une pause semblable à l'intervalle normal entre les systoles auriculaire et ventriculaire²⁾.

On peut encore à présent, à l'appui de l'hypothèse de

¹⁾ W. H. Gaskell, On the innervation of the heart, etc. *Journ. of Physiol.* IV, 1883. p. 69 et 70, 72 ssv.

²⁾ W. H. Gaskell, *ibid.* p. 71. M. A. W. Volkmann a déjà fait une observation identique sur le ventricule. *Handwörterbuch d. Phys.* de R. Wagner, II, p. 616, 1844.

M. Gaskell, invoquer les observations de M. G. Fano¹⁾, qui trouva que la vitesse avec laquelle se propage l'onde de contraction, chez le cœur embryonnaire du poulet, au troisième jour de l'incubation à la température de 38° C, est comprise entre 11,5 et 3,6 mm. seulement. Cette vitesse est donc bien plus faible que même celle de la substance musculaire du cœur de grenouille, dans des circonstances passablement normales, à une température beaucoup plus basse (15—20° C.). Si l'on attribue aux fibres retardatrices, à la limite auriculo-ventriculaire de la grenouille, une vitesse de propagation normale d'environ 5 mm. par seconde, — et je crois cette supposition fondée —, si en même temps on leur donne une longueur d'1 mm., par exemple, la durée de l'intervalle entre les systoles auriculaire et ventriculaire se trouve suffisamment expliquée. Cette durée est comprise, dans la règle, d'après mes déterminations antérieures, entre 0,15 et 0,30".

M. Gaskell cite aussi le mouvement antipéristaltique à l'appui d'une conduction purement musculaire des divisions du cœur l'une à l'autre. Il a pu sans difficulté faire battre un cœur de raie de manière que, comme chez une ascidie, les contractions se propagent alternativement dans l'une et dans l'autre direction. Déjà antérieurement, à plusieurs reprises, le renversement des pulsations avait été observé dans les différentes divisions du cœur (Ludwig, Bidder, Eckhard, Schiff et autres auteurs). Ce phénomène en effet est un des plus aisément démontrables de la physiologie de cet organe²⁾. Si le rythme repose sur une propagation par le muscle, la possibilité de ce renversement s'entend d'elle-même. L'hypothèse des ganglions nerveux au contraire ne peut aboutir sans suppositions accessoires, provisoirement non démontrées et

¹⁾ G. Fano, Sulla fisiologia del cuore embrionale del pollo. *Arch. per le scienze med.*, vol. XIV, 1890, p. 132.

²⁾ J'ai donné dans mon article *Arch. Néerl.* T. XXVI p. 455 1893, fig. 8 la représentation d'une expérience, correspondant à celle de M. Gaskell, sur le cœur de grenouille. Voir aussi *Onderzoek. etc.* (4) II. 1893. p. 188 fig. 8.

peu probables. La contraction devrait exciter des nerfs sensitifs, qui à leur tour exciteraient par voie réflexe, c'est-à-dire par l'intermédiaire de cellules ganglionnaires, les fibres musculaires de la subdivision du cœur immédiatement précédente. Or il semble indispensable d'admettre ici, pour le centre réflexe, le pouvoir de conduire les excitations dans les deux sens; et ce cas n'a jusqu'ici jamais été démontré avec certitude. L'existence de réflexes périphériques a été d'ailleurs niée par les observateurs les plus dignes de foi.

M. Gaskell a cherché encore à démontrer par une autre voie, en interrompant les communications nerveuses entre les oreillettes et le ventricule, que les nerfs et les ganglions n'ont aucune part à la transmission des excitations dans le cœur. Il sectionna chez la tortue ¹⁾ les gros troncs nerveux qui se rendent au ventricule, et extirpa chez la grenouille, partant du ventricule, les ganglions auriculo-ventriculaires et la partie inférieure de la cloison des oreillettes avec les troncs nerveux y contenus, sans interrompre la propagation des oreillettes au ventricule.

Des expériences de section analogues ont été entreprises récemment, avec un résultat identique, par M.M. Krehl et Romberg ²⁾. Ils font appel eux aussi, sans paraître cependant avoir connaissance des travaux de leurs prédécesseurs, à l'existence de ponts musculaires entre les oreillettes et le ventricule; et de plus ils font valoir contre les fonctions motrices des ganglions cardiaques que ces ganglions, suivant M.M. His et Romberg ³⁾, se développent aux dépens des ganglions du cordon limite, ganglions qui à leur tour résultent de la même ébauche que les ganglions spinaux. Comme ceux-ci appartenaient à des nerfs sensitifs, les gan-

¹⁾ W. H. Gaskell. *Journ of Physiol.* IV. p. 62. ssv. p. 75 ssv.

²⁾ L. Krehl und E. Romberg. Ueber die Bedeutung des Herzmuskels und der Herzganglien für die Herzthätigkeit des Säugethiers. *Archiv. f. experim. Pathol. u. Therapie.* XXX. 1892, p. 49.

³⁾ His und Romberg. *Verhandl. d. IX. Congr. für innere Medicin.* 1890.

glions cardiaques seraient bien, eux aussi, de nature sensitive. Les cellules ganglionnaires cardiaques ne pénètrent d'ailleurs, suivant ces savants, que bien tard dans le cœur, longtemps après que le rythme normal s'est déjà développé.

Je ne crois pas qu'en présence de ces divers faits nouveaux l'ancienne doctrine de la transmission des excitations, dans le cœur, par l'intermédiaire de fibres et de cellules nerveuses puisse encore paraître probable. Un contrôle plus étendu est cependant vivement à désirer. Les partisans des idées anciennes pourraient toujours invoquer le passage simultané de nerfs, en même temps que de ponts musculaires; ils pourraient ajouter que peut-être, dans les expériences de section des troncs nerveux de communication, de plus fines commissures nerveuses, non encore observées, avaient subsisté et transmettaient l'excitation. On n'est pas autorisé, pourraient-ils dire encore, à conclure des phénomènes du cœur embryonnaire à ceux du même organe adulte, qui pourrait sans nul doute présenter une division du travail plus parfaite. Moi même je fus embarrassé par quelques observations accidentelles, qui semblaient témoigner contre la transmission musculaire et, dans tous les cas, engageaient à user de la plus grande prudence.

En excitant dans le voisinage du sinus les oreillettes d'un cœur de grenouille qui ne battait plus spontanément, je vis résulter des contractions ventriculaires après un intervalle de temps régulier — 0,8'' environ dans le cas présent —, et sans qu'il y eût auparavant la moindre trace de contraction auriculaire. Les conditions pour observer les mouvements des oreillettes étaient très-favorables. Le cœur excisé enregistrerait ses mouvements au moyen d'un levier en aluminium très-léger, qui augmentait douze fois leur amplitude. La charge n'atteignait pas 1 gr.; la méthode employée était la suspension simple. L'excitation, produite par un courant induit de fermeture très-faible, au moyen d'électrodes d'Arsonval, avait lieu, grâce au polyrhéotome, qui supprimait en même

temps les courants d'ouverture, à des intervalles réguliers de trois secondes. L'absence de contractions auriculaires me surprit d'autant plus que ces contractions avaient été jusqu'en ce moment très-évidentes, et recommencèrent dans la suite avec une hauteur égale (3,5 mm.). La durée de l'excitation latente avait comporté, pour les cinq dernières excitations, 0,77"; 0,78"; 0,80"; 0,81"; 0,80". Dans cinq expériences suivantes, pendant lesquelles les oreillettes restèrent en repos, cette durée fut respectivement de 0,81"; 0,80"; 0,84"; 0,82"; 0,83". Les cinq suivantes, avec contractions auriculaires de nouveau très-évidentes, donnèrent 0,80"; 0,81"; 0,80"; 0,82"; 0,82". La hauteur des contractions ventriculaires ne s'abaissa, pendant ces quinze excitations, que de 22 à 21 mm. La possibilité de la transmission d'une excitation motrice des oreillettes au ventricule par des voies non-contractiles semblait dans tous les cas démontrée par ces observations. Et des voies de cette nature ne semblaient pouvoir être cherchées provisoirement que dans les fibres nerveuses et, à cause de la longue durée latente, dans les cellules ganglionnaires.

Une nouvelle série d'observations s'applique aux différences du pouvoir de transmission péristaltique et antipéristaltique des oreillettes au ventricule. Il en résulta que chez le même cœur, à une certaine époque, la propagation n'était possible que dans l'une ou l'autre direction; ou du moins que la vitesse de cette propagation était beaucoup plus grande dans une direction que dans la direction opposée. Tantôt c'était la direction normale qui était privilégiée, tantôt l'autre. J'ai déjà antérieurement ¹⁾, mais d'une manière sommaire, décrit et figuré un cas pareil. Alors la transmission antipéristaltique avait eu lieu plus vite. L'exemple représenté Pl. I, fig. 1 — choisi dans une longue série d'expériences — me montra l'inverse. Dans l'expérience fig 1a le ventricule fut

¹⁾ *Arch. néerl.*, T. XXVI, p. 455. fig. 8. *Onderzoek. etc.*, (IV), II, p. 188, fig. 8.

excité à partir de l'oreillette gauche; dans celle fig. 1*b* ce furent les oreillettes que j'excitai à partir du ventricule, et celui-ci à partir du bulbe artériel. Entre les deux expériences s'écoula un intervalle de dix secondes environ. L'intervalle $A_s V_s$ était, dans l'expérience fig. 1*a*, de 0,6", dans l'expérience fig. 1*b* de 3,33", une des valeurs les plus considérables que j'aie observées. La différence est donc de plus de 2½ secondes! De telles différences semblaient difficilement explicables dans l'admission d'une simple transmission musculaire. Je fus plus surpris encore de l'expérience représentée fig. 2*a* et *b* (du 10 novembre 1891), où à des intervalles réguliers des couples de mouvements, l'un péristaltique, l'autre antipéristaltique, se succédèrent. Le mouvement commença par être péristaltique, et sembla être comme provoqué par voie réflexe de la part du ventricule; la première V_s cependant étant suivie d'abord d'une deuxième V_s , puis de la deuxième A_s . Ce jeu se répéta pendant plusieurs minutes à des intervalles réguliers; il s'écoulait chaque fois, entre le début de la dernière contraction auriculaire d'un groupe donné et la première contraction auriculaire du groupe suivant une pause de six secondes environ.

Le moyen le plus sûr de découvrir la nature des voies qui transmettent l'impulsion motrice des oreillettes au ventricule, m'a paru résider dans la mesure directe de la vitesse de transmission. Le principe des expériences pouvait être le même que celui des recherches de Helmholtz sur la préparation neuro-musculaire: il suffisait de remplacer le nerf par les oreillettes, et le muscle par le ventricule. Les oreillettes devaient être excitées à des distances variables du ventricule; il s'agissait en outre de mesurer chaque fois la durée de l'excitation latente pour la systole ventriculaire. Si la transmission dans l'oreillette s'accomplissait par l'intermédiaire de fibres musculaires, la durée de la latence devait augmenter très-sensiblement avec la distance de l'endroit excité au ventricule, surtout avec la distance au milieu de la base. Or, la

vitesse de propagation de l'onde excitatrice est infiniment plus petite dans les fibres musculaires du cœur de grenouille que dans les nerfs moteurs; et l'expérience a appris que dans le cœur en train de mourir cette vitesse diminue encore rapidement; je pouvais donc m'attendre à des différences s'élevant à des dixièmes de secondes. Si au contraire des fibres nerveuses servaient à la transmission, je ne pouvais, vu les faibles dimensions des oreillettes, m'attendre à des différences quelque peu considérables; ou du moins il ne pouvait exister de relation simple entre la durée du stade latent et la distance de l'endroit excité au ventricule. Il n'y a en effet pas la moindre raison d'admettre qu'une excitation auriculaire aurait soit d'autant plus, soit d'autant moins de cellules ganglionnaires à traverser, qu'elle aurait frappé l'oreillette à une plus grande distance du ventricule.

2. Expériences relatives à la durée de propagation des excitations dans le cœur. ¹⁾

A. *Expériences préliminaires.*

Quelque simple que fût le principe des expériences, les résultats furent au début compliqués et inconstants. Il se montra bientôt que la durée du stade latent des V_s , lors de l'excitation artificielle des oreillettes ($q A V_s$) dépend non seulement de l'endroit excité, mais en outre, ce qui est extrêmement frappant et renverse dans certaines circonstances complètement la signification des résultats, d'une série de conditions très

¹⁾ J'emploierai dans la suite de ce travail les symboles dont j'ai déjà, pour la brièveté, fait usage antérieurement. Je désigne en outre par q l'acte de l'excitation, de sorte que $q A$ exprime l'excitation des oreillettes, $q A_s$ la durée latente de la systole auriculaire lors de l'excitation directe de A ; $q A_e V_s$ signifie la durée latente de la systole ventriculaire lors de l'excitation de l'oreillette droite, etc. Voir *Arch. néerl.* T. XXVI. p. 261, 1893.

diverses, qui viennent constamment s'introduire dans les expériences et dont l'influence doit toujours être préalablement établie. Des influences pareilles se font sentir, dans le même sens et avec la même importance, dans les pulsations spontanées, et se traduisent par des variations de l'intervalle $A_s - V_s$. J'en parlerai donc en même temps que de celles-ci, et je me sens d'autant plus autorisé à le faire que la durée de $\rho A V_s$ ne s'éloigne jamais que faiblement de celle de $A_s - V_s$, et même d'une quantité passablement constante.

Le stade ρA_s de l'énergie latente de A , lors de l'excitation directe de A , n'a en effet, comparé à la durée de l'intervalle $A_s - V_s$, qu'une valeur en général faible (le plus souvent 0,1'' environ). Il n'éprouve d'ailleurs, dans des circonstances où $A_s - V_s$ subit les variations les plus fortes, que des changements peu importants.

Je pourrai donc me dispenser de la communication détaillée des nombreuses expériences que je fis pour établir la dépendance entre le stade latent de l'excitation auriculaire et des influences diverses, et je me bornerai à faire remarquer ce qui suit.

La valeur la plus faible qu'il me fut donné d'observer, sur le cœur de grenouille, parmi plus d'un millier de cas susceptibles d'être mesurés, fut 0,04''. Elle fut obtenue lors de l'excitation ultramaximale d'une oreillette fraîche, parcourue par un courant sanguin, à l'aide d'un courant induit de fermeture, sous une charge de 0,5 g. à 20° C. Les circonstances pareilles ne permirent, malgré que l'excitation fut affaiblie le plus possible, de ne porter la durée du stade latent qu'à 0,07''. ρA_s , chez des oreillettes excisées, vides de sang, sur le point de mourir, à peine encore contractiles, n'était encore, sous l'excitation la plus forte, que de 0,072''. Et dans le cas extrême, avec l'excitation la plus faible encore efficace, à l'aide d'un courant d'induction, sous une charge de 1 à 1,5 gr tout au plus, cette valeur ne dépassait pas 0,128''. Un abaissement considérable de température et de fortes charges permettent bien, il est vrai, d'obtenir des valeurs

encore plus élevées; mais ces circonstances ne se trouvaient jamais réalisées dans mes expériences de mesure. Toutes furent instituées à la température ordinaire (le plus souvent entre 14 et 18° C), et sous des charges variant entre 0,5 et 1,5 gr. L'intervalle $A_s - V_s$ peut subir dans ces circonstances des variations de plusieurs secondes.

Il arrive même que ρA_s diminue tandis que $A_s - V_s$ augmente. C'est ce qui a lieu quand à une longue pause succède une série de courtes périodes d'excitation efficace. Souvent alors la durée de ρA_s est après la première excitation un maximum, l'intervalle $A_s - V_s$ un minimum.

Je remarquerai ici tout de suite que les mêmes observations faites à propos de ρA_s s'appliquent aussi au stade d'excitation latente du ventricule, quand il est directement excité pendant la diastole ou la pause. Il n'y a que cette différence que l'on peut obtenir pour V des valeurs absolues un peu plus élevées. La valeur la plus faible que j'aie jamais pu mesurer pour ρV_s , chez la grenouille, était de 0,045" (sur un cœur frais, parcouru par un courant sanguin, sous une excitation ultramaximale par une secousse induite de fermeture). La valeur la plus forte a été de 0,28" (sur un ventricule excisé depuis plusieurs heures, à peine encore contractile, sous l'excitation la plus faible possible, tout juste suffisante, par une secousse induite de fermeture). La valeur ordinaire, chez la grenouille, est située entre 0,08" et 0,15", ce qui est d'accord avec mes mesures antérieures ¹⁾. J'ai trouvé pour la *R. temporaria* une durée d'excitation latente en moyenne un peu plus courte que pour la *R. esculenta*.

Les circonstances qui peuvent venir troubler les mesures de la vitesse avec laquelle se propagent les excitations de A vers V sont surtout: les variations du courant sanguin, des

¹⁾ *Pflüger's Archiv*. XI. 1875. p. 468. — Marchand, qui enregistra l'augmentation de volume, trouva des valeurs un peu plus élevées, ce qui tient sans aucun doute au procédé. *Pflüger's Archiv*. XV. 1877 p. 511.

pauses et du nombre des excitations et l'intensité de celles-ci. Je fais abstraction de la température, qui ici comme partout ailleurs influe au plus haut degré sur la vitesse de la transmission physiologique. On peut en effet, pendant la durée d'une série d'expériences, la maintenir suffisamment constante. Je ferai simplement observer que l'intervalle $A_s - V_s$ dura, à 5° C., environ 4—5 fois plus longtemps qu'à 16—18° C. dans des circonstances égales d'ailleurs. La vitesse de transmission des fibres musculaires du ventricule se montra plus petite, à 5° C., dans les mêmes proportions.

1) *Influence du courant sanguin sur la durée de l'intervalle $A_s - V_s$.*

La fréquence du pouls étant constante et le courant sanguin normal, l'intervalle $A_s - V_s$ et de même l'intervalle $\rho A V_s$, qui est plus long de 0,05 — 0,15" seulement, sont très constants chez le même cœur. On peut déjà se convaincre de ce fait à l'aide du procédé de suspension simple du ventricule ¹⁾, sur la grenouille curarisée ou immobilisée par destruction de l'encéphale et de la moelle épinière.

Mais comme je l'ai dit plus haut, ce procédé ne permet pas de déterminer d'une manière tout à-fait précise le moment où commence V_s , au cas où la durée de l'intervalle $A_s - V_s$ ne dépasse pas celle de A_s . De plus, le début de A_s lui-même n'est franchement marqué que s'il s'écoule un temps de repos sensible entre V_d et A_s . Or, ces deux conditions ne sont presque jamais réalisées chez le cœur frais parcouru par un courant sanguin. Il est donc à recommander d'enregistrer séparément, c'est-à-dire par un levier spécial pour chacun d'eux, les mouvements de A et de V . Ici encore le procédé de suspension présente de grands avantages. On a simplement à veiller que, lors de la suspension de A , la limite du sinus et les nerfs

¹⁾ *Arch. néerl.* T. XXVI. 1893. p. 259. *Onderzoek. etc.* (IV). II. p. 1. 1892.

pneumogastriques ne soient pas écrasés, et que les mouvements de *A* ne se communiquent pas au levier de *V*, ou réciproquement, d'une manière nuisible. On évitera avec le plus de succès le premier de ces inconvénients en suspendant l'oreillette gauche et en fixant le crochet aussi loin que possible de *V* et *S*_i. Quant à l'autre inconvénient, on y remédiera au besoin d'une manière très-simple, en faisant passer un bout de gros fil mouillé de sang en travers de la limite *A—V*; on nouera lâchement ses extrémités autour des pattes antérieures de la grenouille, ou bien on les fixera à l'aide d'épingles à la plaque de liège sur laquelle la grenouille est étendue. On donne au fil une tension telle que la limite *A—V* soit légèrement maintenue et n'éprouve aucune compression. Il faut que le sang circule sans difficulté.

J'emploie pour enregistrer deux leviers écrivants en aluminium, en tout semblables à ceux que j'ai décrits antérieurement. Leurs axes sont fixés au même support que la plaque de liège où repose la grenouille; mais en même temps chacun de ces axes est mobile séparément dans les sens horizontal et vertical au moyen d'une vis de pression. Le levier correspondant à *A* donnait en général une amplification du double et créait une charge égale à la moitié de celle supportée par *V*. *A* amplifiait douze fois les mouvements: la charge étant de 0,5 gr. Il est facile d'obtenir de cette manière des courbes *A*_s d'une hauteur de 24—30 mm.

La circulation est-elle continue, les cardiogrammes peuvent rester identiques durant des heures.

Soit, comme exemple, les fig. 3a et 3b, empruntées à un individu faiblement curarisé de *Rana esculenta*. *A*_s et *V*_s avaient déjà été enregistrés durant des heures les deux jours précédents. Les crochets étaient restés dans le cœur, l'animal étant conservé sous une cloche, dans une atmosphère humide. Au début de l'expérience nouvelle, la sensibilité réflexe et le mouvement volontaire commencèrent à réapparaître. La température de la salle était de 18,5° C. La fig. 3b a été dessinée 1³/₄ heure plus tard que la fig. 3a. Pendant ce temps *A* et *V* ont continué à enregistrer leurs

mouvements. En dépit de ces circonstances, il n'y a eu de modification sensible ni dans la forme, ni dans l'amplitude, ni dans les rapports de durée de A_c et V_c ; la longueur des périodes cardiaques est restée également inaltérée.

Mais bientôt des modifications se produisent, quand le cœur ne reçoit plus de sang. Il importe peu que la fréquence du pouls change ou non: l'intervalle $A_s - V_s$ commence à s'accroître, tandis que l'amplitude de la contraction, surtout chez le ventricule, diminue d'ordinaire. Plus vite le cœur se vide de sang, et plus vite les modifications se succèdent. Finalement le ventricule commence à faire défaut, et une V_s ne succède plus qu'à deux A_s ; même V peut s'arrêter pendant un certain temps, A continuant à battre. Mais avant que ce stade soit atteint, $A_s - V_s$ a généralement acquis une durée dépassant plusieurs fois la normale; il est parfois devenu 10—20 fois plus long.

Soit par exemple la suite de l'expérience représentée en partie fig. 3. Le cœur avait été vidé de sang par la section des grandes veines caves. Outre la durée de la période cardiaque (T) et celle de l'intervalle $A_s - V_s$, j'ai indiqué encore en secondes la durée de A_s et V_s ($t A_s$ et $t V_s$), et en millimètres les hauteurs de relèvement $h A$ et $h V$. (7 Octobre 1893).

Tableau I.

Heure.	T	$A_s - V_s$	$t A_s$	$t V_s$	$h A$	$h V$	Observations.
9 h 0'	1,8	0,36	0,4	0,78	9,5	19,0	Fig. 3a.
10 h 45'	1,8	0,36	0,4	0,78	9,5	19,0	Fig. 3b.
50'	1,55	0,39	0,37	0,64	8,7	14,0	10 h 48'. Début de la saignée.
11 h 2'	1,50	0,39	0,37	0,58	5,5	15,5	
10'	1,54	0,50	0,39	0,60	5,3	14,6	Fig. 3c.
35'	3,05	0,74	0,42	0,62	5,2	8,5	
40'	3,10	0,90	0,43	0,60	5,1	7,2	
50'	3,10	1,05	0,43	0,58	5,0	6,5	
55'	2,95	1,26	0,44	0,58	4,7	6,3	
57'	2,90	1,28	0,44	0,58	4,5	6,4	Fig. 3d.
59'	2,80	1,36	0,45	0,57	4,0	6,4	
12 h 2'	2,46	1,63	0,45	0,57	4,2	6,6	Fig. 3e.
4'	2,40	2,02	0,46	0,55	4,5	5,8	
5'	2,33	2,28	0,47	0,56	4,5	6,0	Fig. 3f. Vers 12 h 6' les V_s commen- cent à faire défaut.

Malgré la durée sensiblement croissante de la période, l'augmentation beaucoup plus rapide de l'intervalle $A_s - V_s$ modifie dans le cas considéré, après la saignée, le rythme du mouvement cardiaque, c'est-à-dire le rapport $A_s - V_s : V_s - A_s$ de sorte que la valeur initiale 1:4 passe en une heure environ à 1:2, dans les 10 minutes suivantes à 1:1, pour tomber ensuite rapidement au-dessous de 1:0,2; vers la fin de l'expérience la V_s ne commence qu'au moment où déjà débute l' A_s suivante. La transformation du rythme iambique en trochéique donne donc peu-à-peu l'impression d'une propagation antipéristaltique de V vers A („post hoc-propter hoc”).

Elle produit même finalement l'illusion fautive que V_s est provoqué en même temps que A_s , et que le retard de transmission des oreillettes au ventricule est donc nul. Il est bon de se rappeler cette source d'erreurs, quand on n'a pu, comme dans le cas présent, suivre pas à pas le développement d'un rythme cardiaque déterminé.

L'étude de ces modifications du rythme à l'aide du procédé de suspension *simple* donne aussi des résultats très-démonstratifs. Les variations du cardiogramme sont le plus évidentes quand à la suite de la saignée la durée des périodes ne varie pas ou ne varie pas sensiblement, ce qui est souvent le cas, du moins pendant un espace de temps considérable. La fig. 4 donne une représentation de ce fait. Elle est dessinée d'après le cœur d'une *R. temporaria* faiblement curarisée, sur lequel, deux minutes avant le stade correspondant à la fig. *b*, la veine cave inférieure fut sectionnée. La durée des périodes cardiaques, qui précédemment présentait des variations de 1,35", se maintint dans la suite à 1,40—1,45". On voit se former, par suite de l'augmentation de $A_s - V_s$, entre le sommet de A_s et l'origine de V_s une dépression, qui augmente en même temps en profondeur et en largeur. A_s recule en conséquence peu à peu sur la portion de courbe provenant de la V_d précédente. La valeur de $A_s - V_s$, dans la fig. 4*e*, s'est élevée de 0,2—0,3" à 0,7"; et le relèvement correspondant à A_s a en conséquence atteint presque le sommet de la V_s précédente. Si elle dépasse ce sommet, il se produit ultérieurement dans le cardiogramme des modifications caractéristiques. La fig. 5 en donne un exemple.

Cette figure est dessinée d'après le cœur d'une *R. esculenta* curarisée, dont la veine cave inférieure avait été ouverte cinq minutes avant le stade représenté fig. 5*a*. Entre les divers stades s'écoulaient des intervalles d'environ 5 minutes chacun, de manière que le dernier (fig. 5*e*) a été dessiné une demi-heure environ après le premier (fig. 5*a*). Ici il est vrai, T s'abaisse si rapidement au début de l'expérience, que même

sans accroissement de l'intervalle $A_s - V_s$, il aurait dû y avoir superposition de A_s sur la V_d immédiatement précédente. Mais à partir de $5c$ l'abaissement de T devient si faible, qu'il n'exerce plus d'influence sensible.

Les variations que je viens de décrire se produisent d'ordinaire encore plus rapidement après l'excision du cœur, à cause de la perte plus rapide et plus complète du sang. C'est donc du cœur lui-même que ces variations tirent leur origine, non de modifications des influences nerveuses externes. Ce qui montre encore qu'il s'agit bien d'une influence directe du sang, c'est qu'en irrigant le cœur par un courant de sang oxygéné l'intervalle $A_s - V_s$, rendu plus long, peut être de nouveau raccourci même quand il avait déjà atteint plusieurs fois la durée initiale. Il est même possible de rétablir par ce moyen le pouvoir de transmission complètement évanoui entre A et V , ce qui sans doute aura déjà été souvent observé jadis.

Des expériences que je mentionnerai plus tard montreront assez clairement que l'influence de la saignée se fait valoir d'une manière analogue, quand on maintient le cœur en pulsation régulière à partir de oreillettes, au moyen d'excitants artificiels, électriques par exemple. Remarquons encore dès maintenant que la transmission normale aussi bien que celle en sens opposé, de V vers A , a lieu de plus en plus lentement quand le courant sanguin a été interrompu. La même observation s'applique à la transmission entre S_i et A et entre V et B .

Nous nous étions proposés de mesurer la vitesse de propagation des excitations provoquant V_s dans l'intérieur de A . Nous déduirons de ce qui précède la recommandation de neutraliser les variations du stade latent, provenant de l'interruption du courant sanguin, dans tous les cas où l'on n'opérera pas sur le cœur in situ. Il faudra alors disposer les expériences d'une manière rigoureusement symétrique au point de vue du temps, et faire alterner régulièrement les points

d'excitation rapprochés et éloignés. Cela est d'autant plus nécessaire que les variations de la durée d'excitation latente ne se produisent presque jamais avec une rapidité régulière. La durée des phénomènes n'est d'ailleurs rien moins qu'identique, chez différents cœurs, dans des circonstances en apparence très-analogues. Souvent $A_s - V_s$ croît très-rapidement au début, et très-peu un long espace de temps suivant. L'inverse peut avoir lieu à l'occasion; même une décroissance dans le cours d'une expérience un peu longue n'est pas impossible. Les causes de ces différences individuelles peuvent être très-diverses. On démontrera qu'elles tiennent à l'espèce, au mode de préparation, à la quantité de sang qui reste dans le cœur, etc. Mais le but que je me propose ici ne réclame pas un exposé plus complet de ces causes.

2. Influence de la pause d'excitation sur la durée de l'intervalle $A_s - V_s$.

L'existence de cette influence est déjà montrée par l'observation connue, en vertu de laquelle le ventricule, qu'on l'excite artificiellement, d'une façon directe, à partir des oreillettes, ou que des excitants naturels agissent, ne peut être mis en contraction qu'à certains intervalles. Le ventricule et — comme le découvrit Lovén ¹⁾, et à ce que je puis confirmer — les oreillettes ont leur stade réfractaire, qui en général coïncide avec la systole. Si donc une deuxième excitation atteint A à ce stade, ou si, partant de A , elle atteint V pendant que celui-ci se trouve en systole, $A - V_s$ devient $= \infty$. Il n'y a, dans le premier cas, ni A_s ni V_s ; dans le deuxième V_s fait défaut. Mais alors même que le stade réfractaire est déjà passé pour V , et a fortiori pour A , puisque ce stade

¹⁾ Chr. Lovén. Ueber die Einwirkung von einzelnen Inductionsschlägen auf den Vorhof des Froschherzens. *Mittheil. d. physiol. Labor.* u. s. w. Stockholm. Heft 4, 1886, p. 1.

commence plus tôt pour l'oreillette et dure moins longtemps, alors même que l'excitabilité initiale semble être revenue dans V , il s'écoule encore un certain temps pendant lequel la propagation des excitations de A vers V se trouve très-notablement ralentie et entravée. Voici donc un nouveau moyen très-actif, outre celui qui est donné par le rythme propre de la substance musculaire, de garantir le ventricule contre des contractions trop pressées, ce qui contrarierait l'afflux sanguin au système artériel.

Cette influence retardatrice est même encore sensible au début, si la durée de la pause excède l'intervalle, après lequel chaque A_s est suivie d'une V_s . Même dans les circonstances normales, il faut, chez le cœur de grenouille, toujours au moins quelques secondes de repos avant que l'influence en question cesse d'agir. Plus tard, au moment de la mort, on en observe encore des traces souvent au bout de quarts de minutes et plus tard encore. Dans les limites qui viennent d'être indiquées, $A_s - V_s$ réagit d'une manière en général très-nette sur des variations de la pause des excitations, tout aussi nettement sans doute que la hauteur des contractions, comme l'a montré M. Bowditch. Des différences de quelques centièmes seulement dans la valeur de T peuvent clairement se faire sentir.

L'étude de cette dépendance importante peut être sans peine menée à bonne fin, puisque l'on a complètement en son pouvoir de faire varier la pause dans les limites les plus étendues. On peut d'ailleurs observer une série des faits les plus importants sans excitation artificielle, sur le cœur battant *spontanément*; au moins quand les périodes d'excitation présentent des variations volontaires considérables, des phénomènes de groupement typiques, par exemple, ce qui est souvent le cas après l'excision.

Voici un exemple, choisi parmi beaucoup d'autres de même nature :

Expérience du 5 déc. 1893.

Cœur d'une *R. esculenta*. Sectionné à 2^h 5' à la limite du *Si*. La base du *V* est fixé à l'aide de deux épingles sur un prisme de liège, maintenu par une pince mobile le long du support des leviers. La pince et le cœur se trouvent dans la chambre humide, un vase cylindrique ouvert par le haut, fermé en dessous par un bouchon de liège. Le couvercle mobile de ce vase est traversé par les fils conduisant aux leviers inscripteurs ¹⁾. L'un de ces leviers est relié à la pointe du ventricule, l'autre à l'angle antérieur gauche de l'oreillette gauche. Le temps est enregistré à l'aide des vibrations d'un diapason durant chacune $\frac{1}{25}$ ". Température 13° C.

Les pulsations spontanées, qui régulièrement partaient de *A*, se succédèrent au commencement en des groupes peu étendus de 3–6 pulsations en général. La durée des périodes diminuait un peu dans un même groupe. Durée des pauses entre les divers groupes d'ordinaire 6–7 sec., plus tard beaucoup moins; alors le nombre des contractions d'un même groupe augmentait en même temps.

Dans les tableaux suivants *T* exprime en secondes le temps écoulé entre le début de l'*A_s* observée et celle de la systole immédiatement précédente. Tous les autres signes comme dans le Tableau I, p. 268.

Tableau IIa.

No.	Heure.	<i>T</i>	<i>A_s—V_s</i>	<i>hA_s</i>	<i>hV_s</i>
1	2 h 7'	6,2	0,24	13,5	28,5
2	—	2,8	0,32	12,5	27,1
3	—	2,2	0,40	11,5	26,0
4	—	6,3	0,26	13,5	28,5
5	—	2,8	0,34	12,5	26,7
6	—	2,2	0,40	11,5	25,2
7	—	6,6	0,28	13,5	28,2
8	—	2,9	0,36	12,7	26,7
9	—	2,3	0,44	11,8	24,9
10	—	2,2	0,49	11,5	24,3
11	—	6,8	0,28	13,5	28,3
12	—	3,1	0,37	12,4	26,8

¹⁾ Le support et les pinces sont du modèle représenté schématiquement et décrit dans mon mémoire: *Arch. néerl.*, T. XXVII, 1893, p. 84.

4 minutes s'écoulèrent durant lesquelles les oreillettes furent excitées par des secousses d'induction répétées à des intervalles de 4'' au début, plus tard de 2''. Puis les pulsations spontanées recommencent en formant des groupes plus étendus. Les A_s étaient devenues beaucoup plus petites durant l'excitation artificielle; plus tard elles reprennent assez bien leur vigueur normale. $A_s - V_s$ montre déjà au début une augmentation importante qui dure un certain temps. hV_s diminue un peu.

Tableau IIb.

No.	Heure	T	$A_s - V_s$	hA_s	hV_s
1	2h12'	3,8	0,54	7,2	24,5
2	—	2,1	0,64	7,0	22,5
3	—	2,1	0,70	6,9	21,8
4	—	2,0	0,72	6,8	21,2
5	—	3,6	0,54	10,5	24,8
6	—	2,3	0,78	8,9	22,4
7	—	2,0	0,86	7,9	22,0
8	—	2,0	0,88	7,3	21,2
9	—	2,0	0,88	6,9	21,3
10	—	2,0	0,88	6,5	21,2
11	—	3,6	0,53	10,5	24,5
12	—	2,3	0,84	8,5	22,1
13	—	2,1	0,90	7,5	21,7
14	—	2,0	0,91	7,0	20,7

Le cœur sert ensuite à une expérience de deux heures sur l'influence de solutions salines non isotoniques, l'organe étant irrigué ensuite pendant un temps assez long avec un mélange de sérum de bœuf et de sang de grenouille. A la suite de ce traitement les contractions spontanées forment des groupes très réguliers, généralement de 5 ou 6 périodes, séparés par de courts intervalles. Dans un même groupe T diminue lentement. Les mesures relatives à la durée de chacun de ces groupes ont été rassemblées dans le Tableau IIc. La fig. 6 Pl. II montre de plus comment se comportent les contractions au point de vue de leur forme et de leur amplitude. Un groupe succédant aux 4 groupes du Tableau IIc a dans cette figure été représenté dans son étendue naturelle.

Tableau IIc.

No.	Heure	T	$A_s - V_s$
1	4 h 30'	2,6	1,46
2	—	2,0	1,68
3	—	1,8	1,79
4	—	1,7	1,90
5	—	1,7	1,96
6	—	1,7	2,12
7	—	2,9	1,54
8	—	2,0	1,68
9	—	1,8	1,80
10	—	1,75	2,00
11	—	1,65	2,17
12	—	2,8	1,43
13	—	2,0	1,61
14	—	1,8	1,79
15	—	1,8	2,07
16	—	1,8	2,13
17	—	2,9	1,64
18	—	2,0	1,94
19	—	1,8	2,06
20	—	1,7	2,18
21	—	1,6	2,60

L'étude plus approfondie de l'influence, sur la durée du stade latent qAV_s , de la pause des excitations, réclame naturellement des expériences d'excitation artificielle où l'on fait varier méthodiquement les arrêts des excitations. Malheureusement les excitations spontanées périodiques tendent à troubler les phénomènes. Si l'on ne veut pas introduire des complications nouvelles, il est préférable de ne pas avoir recours, pour arrêter les excitations spontanées, soit à la ligature de Stannius,

soit à l'excitation du pneumogastrique, soit à l'application de bile sur le sinus ou d'autres moyens analogues; mais il vaut mieux prendre la fréquence des excitations artificielles de A un peu plus grande que celle des excitations naturelles, qui se développent en même temps. Si alors chacune des excitations isolément présente une intensité suffisante, les pulsations cardiaques prennent bientôt le rythme des excitations artificielles. La longueur des périodes peut ensuite, quand on augmente la fréquence des excitations, être encore plus abrégée, jusqu'à ce que V_s cesse, et finalement aussi A_s . On peut même étudier de cette manière l'influence de pauses plus longues que les pauses normales, puisque les mouvements spontanés ne reprennent pas d'ordinaire aussitôt qu'une longue série d'excitations artificielles efficaces vient de cesser.

Les excitations spontanées n'ont pas d'influence sensible si elles n'ont pas aussi une influence *visible* sur A . C'est ce que montreront les recherches que je mentionnerai tout-à-l'heure. Cette règle s'applique aussi, comme on verra, aux excitations artificielles de A , et peut même s'étendre au cas où des ondes d'excitation ont été provoquées dans le *ventricule* seul et non dans A .

Chaque excitation efficace des oreillettes au contraire, *même quand elle n'a pas provoqué de V_s* , augmente la durée de l'intervalle $A_s - V_s$ suivant, mais pas si fort que si la première excitation de A avait été suivie aussi d'une V_s . Toute contraction des oreillettes agit donc, de même que toute contraction ventriculaire provoquée par A , en ralentissant la propagation de l'excitation de A vers V .

L'expérience suivante en apprend plus à cet égard :

Expérience du 10 nov. 1893.

Cœur d'une *R. esculenta* curarisée, dont les A_i et V avaient déjà servi deux jours auparavant à des expériences d'enregistrement, mais qui battaient encore normalement, parce que la circulation était bien entretenue. Les A_i s et V_s ont été enregistrées in situ. Excitation artificielle de A_i dans le voisinage du S_i au moyen d'électrodes impolarisables

(fils d'argent de d'Arsonval recouverte de poumon de grenouille). Courants d'induction d'ouverture, provoqués à des intervalles réguliers à l'aide du polyrhéotome rythmique. La fréquence des excitations a pu être modifiée en changeant la vitesse de rotation du rhéotome. Entre deux groupes d'excitation successifs, comprenant chacun 40 excitations environ, s'écoulait une pause d'une demi-minute, pendant laquelle le cœur se mettait aussitôt à battre régulièrement de lui-même. Les pulsations commençaient au *Si*. La durée des périodes spontanées est un peu plus petite vers la fin de l'expérience qu'au commencement (1,7'' au lieu de 1,9''), ces expériences durant plus de deux heures. L'intervalle $A_s - V_s$ est en conséquence un peu plus grand (0,52'' au lieu de 0,42''), mais pas plus long qu'au début de l'expérience, si la période d'excitation artificielle reste la même (pour $T = 0,14''$). La durée et l'amplitude des systoles étaient elles aussi restées inaltérées, ce qui prouve que les manipulations pourtant sérieuses n'avaient pas provoqué de dommages irréparables.

TA , dans les tableaux suivants, représente l'intervalle entre deux A_s , TV l'intervalle entre deux V_s successives, produites par excitation artificielle. Si TA descend au-dessous d'une valeur déterminée, une des V_s commence à faire défaut après deux A_s successives. On a donc alors $TV = 2TA$. — T_1 représente l'intervalle des excitations pour A_s , le cœur battant spontanément. Ici succédait à chaque A_s une V_s . Je n'ai communiqué ici que cinq périodes successives, provenant la plupart du milieu de la série.

Tableau III.

Série 1.	$T_1 = 1,85''$	$A_s - V_s = 0,42$	0,42	0,42	0,43	0,42
„ 2.	$TA = TV = 1,35''$	„	0,70	0,70	0,69	0,72 0,71
„ 3.	$TA = \frac{TV}{2} = 1,10''$	„	0,65	0,65	0,65	0,64 0,64
„ 4.	$TA = \frac{TV}{2} = 0,8''$	„	0,72	0,70	0,72	0,70 0,70
„ 5.	$T_1 = 1,75''$	„	0,54	0,53	0,52	0,53 0,52
„ 6.	$TA = \frac{TV}{2} = 0,95''$	„	0,70	0,68	0,68	0,69 0,70
„ 7.	$TA = TV = 1,8''$	„	0,53	0,53	0,54	0,54 0,53

Si l'on compare les séries 1 et 2, on s'aperçoit d'abord de l'accroissement considérable de l'intervalle $A_s - V_s$, quand la durée de la période descend de 1,85 à 1,35''. Dans la série 3, en dépit de ce que TA est descendu à 1,10'', la

propagation s'est de nouveau accélérée. Cela provient de ce qu'une V_s ne s'est produite que toutes les deux A_s . Les arrêts de V ne duraient donc pas $1,10''$, mais environ $2,2''$. C'est seulement dans la série 4, l'arrêt de l'excitation étant encore abrégé davantage, et porté à $TA = 0,8''$ ($TV = 1,6''$), que l'intervalle $A_s - V_s$ prend une longueur semblable à celle rencontrée dans la série 2, pour $T = 1,35''$, quand V_s fait défaut à des intervalles réguliers.

On se convaincra encore de l'influence modératrice des A_s seules en comparant les séries 5 et 7 à la série 6. Quoique dans cette dernière série l'intervalle des excitations TV soit de $1,9''$, et dure donc plus longtemps, la propagation est considérablement ralentie. Elle n'est pas toutefois ralentie si fort que si la période avait pu atteindre aussi pour TV la valeur de $0,95''$.

C'est ce que montrent encore les séries suivantes :

T a b l e a u IV.

Série 8.	$TA = TV = 1,40''$	$A_s - V_s = 0,74$	$0,76$	$0,75$	$0,73$	$0,74$
„ 9.	$TA = \frac{TV}{2} = 0,90''$	„	$0,72$	$0,73$	$0,73$	$0,72$
„ 10.	$T_1 = 1,78''$	„	$0,53$	$0,53$	$0,51$	$0,52$
„ 11.	$TA = TV = 1,40''$	„	$0,72$	$0,73$	$0,73$	$0,73$

La diminution, d'après les séries 8, 9, 10, est pour un intervalle d'excitation de $0,9''$ précisément aussi grande, mais pas plus grande, que pour une durée de $1,4''$. Dans ce dernier cas en effet V_s se produisit aussi et put renforcer par son action modératrice celle de A_s .

Le tableau suivant est propre à faire voir que des excitants naturels inefficaces n'ont pas d'influence.

T a b l e a u V.

Série 12.	$T_1 = 1,8''$	$A_s - V_s = 0,60$	$0,58$	$0,61$	$0,61$	$0,62$
„ 13.	$TA = TV = 1,7''$	„	$0,63$	$0,62$	$0,63$	$0,63$
„ 14.	$T_1 = 1,8''$	„	$0,64$	$0,63$	$0,62$	$0,62$

Mais comme l'absence d'une influence quelconque peut avoir été provoquée aussi par ce qu'en raison des excitations artificielles les excitations spontanées ne se produisirent pas, je donne ci-dessous le résultat de quelques séries d'expériences, dans lesquelles, pendant que le cœur battait régulièrement de lui-même, il y eut excitation soit de A soit de V par des courants d'induction tout justement inefficaces. Les expériences ont été faites sur le même cœur que celui ayant servi aux expériences des tableaux III—V. J'ai désigné par T_s le rythme des excitations artificielles, par T_1 celui des excitations automatiques.

Tableau VI.

Excitation de la base du ventricule au moyen de courants d'induction presque efficaces.

Série 1.	$T_1 = 1,7''$	$A_s - V_s =$	0,56	0,57	0,55	0,56	0,58
„ 2.	$T_1 = 1,7'', T_q = 1,35''$	„	0,57	0,55	0,57	0,58	0,56
„ 3.	$T_1 = 1,7''$	„	0,54	0,56	0,56	0,57	0,55

Tableau VII.

Excitation des oreillettes au moyen de secousses d'induction presque efficaces.

Série 1.	$T_1 = 1,8''$	$A_s = V_s =$	0,50	0,51	0,52	0,52	0,50
„ 2.	$T_1 = 1,8'', T_q = 1,50''$	„	0,50	0,50	0,51	0,52	0,52
„ 3.	$T_1 = 1,8''$	„	0,52	0,50	0,50	0,52	0,52

Une excitation de A , inefficace par elle-même, peut indirectement acquérir de l'influence par ce qu'elle augmente la fréquence des excitations spontanées, et exagère l'excitabilité automatique. Il semble toutefois que les foyers de l'excitation automatique doivent être excités soit directement soit par l'intermédiaire de nerfs accélérateurs. Dans l'expérience citée dans le tableau suivant, les excitations furent inefficaces parce qu'elles tombèrent dans le stade réfractaire des oreillettes.

Tableau VIII.

N ^o d'ordre de la période.	T	$A_s - V_s$	N ^o d'ordre de la période.	T	$A_s - V_s$
1	1,81	0,56	9	1,41	0,70
2	1,80	0,57	10	1,37	0,69
3	1,81	0,57	11	1,35	0,68
4	1,79	0,58	12	1,38	0,67
5	1,82	0,56	13	1,34	0,66
6	1,81	0,56	14	1,40	0,63
7	1,55	0,63	15	1,49	0,65
8	1,42	0,68			

A partir de la période 6, les A_i furent excitées à des intervalles réguliers de 1,36 sec. par un courant induit d'ouverture. Déjà la 7^e période se trouve considérablement avancée, ce qui entraîne aussitôt un ralentissement de la propagation vers A. La durée des périodes diminue dès lors encore davantage, et l'intervalle $A_s - V_s$ devient en conséquence de plus en plus grand. A partir de l'expérience 15 chaque excitation est suivie d'un contraction de A, la durée du stade latent étant $q A_s = 0,15''$ et $q A V_s = 0,87''$.

Dans toutes les expériences qui précèdent, le cœur se trouvait en place et constamment parcouru par un courant sanguin. L'organe est-il excisé, exsangue ou du moins renferme-t-il très peu de sang, la valeur absolue de l'action retardatrice de la contraction s'accroît, ainsi que le temps nécessaire au rétablissement. Celui-ci n'est du reste que très-rarement complet, à cause de l'accroissement constant de l'intervalle $A_s - V_s$, qui se produit dans ces circonstances.

Expérience du 21 novembre 1893.

R. esculenta. Curarisée. Cœur excisé vers 10 h, fixé sur du liège, dans la chambre humide. Excitation artificielle de A au voisinage de Si, au moyen de quelques secousses d'induction, à des intervalles constants T , alternant de minute en minute.

Commencement de la série 1 tableau IX à midi 55'.

Tableau IX

Série 1.	$T = 4,5''$	$A_s - V_s =$	0,88	0,93	0,108			
„ 2.	$T = 9,0''$	„	0,68	0,70	0,70	0,73	0,74	0,75
„ 3.	$T = 4,5''$	„	1,17	1,20	1,24	1,40		

3. Influence du nombre des excitations efficaces antécédentes sur la durée de l'intervalle $A_s - V_s$.

Déjà l'expérience du tableau IX et celle du tableau IIc montrent que l'action paralysante d'une excitation isolée sur la propagation de A vers V peut durer si longtemps que les actions retardatrices des excitations successives s'ajoutent facilement. On voit pour cette raison, lorsque les excitations se succèdent à des intervalles réguliers et au cas où la durée de la période d'excitation ne dépasse pas le temps nécessaire à rétablir le pouvoir de propagation, que la durée de l'intervalle $A_s - V_s$ s'accroît avec le nombre des excitations jusqu'à atteindre un maximum. Cet état de choses peut persister; ou bien, si la pause d'excitation est plus courte ou si la fatigue arrive plus vite, le maximum durera jusqu'à ce qu'enfin il n'y ait plus propagation et que les V_s cessent de se produire. Mais comme dans ces conditions les V_s peuvent être entrecoupées d'un temps de repos plus long, le pouvoir de propagation se rétablit bientôt; la première A_s est suivie, au bout d'une courte période latente, d'une V_s ; à celle-ci succède une autre V_s , tandis que la durée de la période latente s'accroît; puis une nouvelle V_s fait défaut, et ainsi de suite.

Si l'on veut constater ces différents phénomènes au moyen d'excitations artificielles, il faudra en premier lieu rendre la période d'excitation plus courte que celle des excitations automatiques qui ont lieu en même temps. Elle ne pourra pas cependant être si courte que la V_s ferait déjà défaut après deux excitations successives. Il ne pourra du moins pas en être ainsi aussi longtemps que le cœur est encore passablement frais, car l'intervalle $A_s - V_s$, dans ces conditions, est

revenu sans peine à une valeur constante entre deux V_s .

Quelques exemples rendront ceci plus clair.

Expérience du 6 novembre 1893.

Cœur de *R. temporaria*, in situ, parcouru par un courant sanguin. Suspension double (A_i et V). Température 180° C. Pulsations spontanées, partant à intervalles réguliers ($T = 2,0'$) de A , alternant avec des excitations artificielles de A à des intervalles constants V_1 . L'excitation est appliquée à 4 mm. de distance de la limite $A-V$; elle consiste chaque fois en une secousse d'induction d'ouverture, au moyen du polyrhéotome rythmique. Un trait (—) indique que la V_s a fait défaut.

Tableau X.

2 h 40'	1.	$T = 2,00$	$A_s - V_s = 0,52$	0,52	0,51	0,52
	2.	$T_1 = 1,09$	»	0,64	0,80	0,81 0,82
44'	3.	$T_1 = 1,09$	»	0,83	0,85	0,85 0,84
42'	4.	$T = 2,00$	»	0,52	0,54	0,53 0,53
2 h 50'	5.	$T = 2,00$	»	0,52	0,52	0,53 0,52
	6.	$T_1 = 1,05$	»	0,63	0,74	0,75 0,67
51'	7.	$T_1 = 1,05$	»	0,77	0,79	0,80 0,81 0,83
52'	8.	$T = 2,00$	»	0,53	0,52	0,53 0,53
4 h 5'	9.	$T = 2,00$	»	0,80	0,80	0,79 0,79
	10.	$T_1 = 1,20$	»	0,82	1,10	1,25 — 0,98 1,22 — 0,98 1,22
	11.	$T = 2,00$	»	0,85	0,84	0,83 0,83

Expérience du 10 novembre 1893.

R. Temporaria de grandeur moyenne, curarisée faiblement depuis deux jours. Cœur in situ, parcouru par un courant sanguin. Suspension double (A_i et V). A_i excitées à des intervalles T très-lentement décroissants devenant ensuite un peu plus longs. Des variations graduelles du rythme des excitations sont provoquées par une résistance intercalée dans le circuit du moteur de Helmholtz, qui met le rhéotome en mouvement. La première contraction est encore spontanée. Température 14° C.

Tableau XI.

N ^o d'ordre.	T	$A_s - V_s$	N ^o d'ordre.	T	$A_s - V_s$
1	1,34	0,62	9	1,29	—
2	1,33	0,68	10	1,29	0,71
3	1,33	0,79	11	1,29	—
4	1,32	0,81	12	1,27	0,70
5	1,32	0,81	13	1,26	—
6	1,31	0,81	14	1,29	0,65
7	1,31	0,81	15	1,28	—
8	1,30	0,81	16	1,28	0,65

Une expérience analogue, présentant des variations de T un peu plus considérables, faite cinq minutes après la précédente, a donné ce qui suit.

Tableau XII.

N ^o d'ordre.	T	$A_s - V_s$	N ^o d'ordre.	T	$A_s - V_s$
1	1,79	0,68	9	1,15	0,72
2	1,69	0,66	10	1,10	—
3	1,70	0,67	11	1,10	0,74
4	1,70	0,67	12	1,20	—
5	1,65	0,64	13	1,40	0,68
6	1,45	0,75	14	1,60	0,70
7	1,34	0,80	15	1,90	0,63
8	1,22	—	16	1,90	0,64

L'influence fatigante du processus d'excitation et l'accumulation des effets des excitations successives sont encore plus évidentes quand on fait usage du procédé de suspension simple. Les variations de l'intervalle $A_s - V_s$ conduisent, par ce procédé, à de telles modifications du cardiogramme, que l'on croirait d'abord à une irrégularité complète. Si l'on y regarde de plus près, la régularité réelle est d'autant plus saisissante.

Soit comme exemple le cas représenté fig. 7. Le cœur excisé a été excité à partir des A_i au moyen de secousses d'induction isolées, produites par le polyrhéotome. Les excitations se succédaient en des groupes réguliers de 6 suivant le rythme 8 : 5 : 4 : 3 : 4 : 8. A cet effet, dans le disque du polyrhéotome avaient été fixées six lames de cuivre à des distances angulaires proportionnelles à 8, 5, 4, 3, 4, 8. (Le disque présentait 32 trous, à des distances angulaires égales, et non 36 trous, comme dans mes modèles ultérieurs). Une rotation du disque durait 16 secondes, les valeurs absolues des intervalles d'excitation étant de 4; 2,5; 2; 1,5; 2; 4 secondes.

Quatre groupes semblables à ceux représentés fig. 7, enregistrés par le même cœur et mesurés, la vitesse de rotation de la surface d'enregistrement étant plus grande que dans l'expérience précédente, donnaient les variations suivantes dans la valeur de $A_s - V_s$.

T a b l e a u XIII.

No.	T	$A_s - V_s$	No.	T	$A_s - V_s$
1	4,0	0,88	13	4,0	0,88
2	2,5	0,90	14	2,5	0,94
3	2,0	1,00	15	2,0	1,02
4	1,5	1,60	16	1,5	1,70
5	2,0	—	17	2,0	—
6	4,0	0,90	18	4,0	0,90
7	4,0	0,90	19	4,0	0,82
8	2,5	0,95	20	2,5	0,82
9	2,0	1,00	21	2,0	0,93
10	1,5	1,63	22	1,5	1,60
11	2,0	—	23	2,0	—
12	4,0	0,88	24	4,0	0,88

Il serait superflu d'insister plus longtemps sur l'influence considérable que pourront exercer, d'après les expériences qui précèdent, la grandeur et le nombre des pauses de l'excitation sur la vitesse avec laquelle se propagent, dans l'intérieur de A , les excitations motrices destinées à V . Les expériences devront

toujours être entreprises de telle sorte que la durée et le nombre des périodes d'excitation antécédentes soient égaux en grandeur. Tout au moins devront-ils être tels que $A_s - V_s$ ait pris finalement une valeur constante.

4. Influence de l'intensité des excitations sur l'intervalle $A_s - V_s$.

J'ai étudié l'influence de l'intensité des excitations, au moyen du polyrhéotome, pour des courants induits d'ouverture et de fermeture et pour des courants continus de très-courte durée (chocs galvaniques).

Quand on fait agir sur les oreillettes, à partir du même endroit, des excitations électriques d'intensité variable, on obtient en général des valeurs différentes pour la durée du stade latent $A_s - V_s$. Ces différences peuvent s'élever à des centaines %, occasionnellement même à 2" et plus. La longueur de l'intervalle $A_s - V_s$ diminue toujours quand l'intensité des excitations s'accroît. Il faut à cet égard remarquer ce qui suit:

Si l'on excite A dans le voisinage de V , $A_s - V_s$ diminue au début d'une manière en général continue, quand l'intensité du courant, nulle au début, augmente peu à peu. Puis la diminution est d'ordinaire brusque, s'opère avec une saccade. Si alors l'intensité s'accroît encore, la longueur de l'intervalle ne diminue plus que d'une petite quantité. La valeur à laquelle cette longueur a été portée par la variation brusque (le plus souvent 0,1—0,2") est la même que l'on obtient par excitation directe de V . C'est en effet à une excitation directe de V par des courants dérivés que cette variation est due, comme le démontrent des expériences de contrôle faites à l'aide du rhéoscope physiologique. Si l'on applique les électrodes à des distances de plus en plus grandes de V , il faut toujours des courants d'intensité plus forte pour provoquer cette diminution saccadée de $A_s - V_s$. Il en est de même si la longueur de la distance interpolaire devient plus courte.

Mais l'intervalle $A_s - V_s$ peut se raccourcir dans d'autres

circonstances encore, et présenter même des variations brusques de moindre amplitude quand les électrodes excitatrices sont appliquées à distance suffisante de V , et que l'intensité du courant reste comprise dans des limites propres à exclure une excitation directe de V par des courants dérivés. Les variations brusques dont il s'agit ne sont bien certainement pas dues à des courants de cette nature; c'est ce que montre la longue durée absolue, dans des cas pareils, de l'intervalle $A_s - V_s$. Il faut en chercher avant tout la cause, comme je le démontrerai plus en détail, dans le fait que, l'intensité du courant augmentant, l'origine des excitations se déplace, sur A , vers des points de plus en plus rapprochés de V . Ce n'est pas, on le sait, aux points de contact des électrodes excitatrices avec la surface du cœur qu'a lieu l'excitation directe; c'est aux points où le courant pénètre des fibres musculaires excitable dans le milieu environnant. Le réseau des fibres musculaires des oreillettes est remarquable par la finesse de ses faisceaux et leur trajet extrêmement irrégulier. Une masse de cette nature devra présenter d'ordinaire dans le voisinage des électrodes extérieures actives beaucoup de ces „électrodes intérieures”; et en présentera d'autant plus et dans un rayon d'autant plus étendu autour des extérieures que le courant électrique exciteur est plus intense. Dans ces conditions, les variations brusques de $\rho A V_s$ que l'on observe de temps en temps quand l'intensité du courant varie ne peuvent guère nous étonner.

5. Influence de la tension sur l'intervalle $A_s - V_s$.

La tension, à laquelle sont soumis A_i et V quand on applique la méthode de suspension, n'est pas toujours la même. Parfois on la fait varier d'ailleurs légèrement pour des raisons d'ordre pratique. Il était donc indispensable d'établir expérimentalement son influence possible sur $A_s - V_s$.

Cette influence pouvait être en premier lieu indirecte, et

provenir de ce que la pause d'excitation avait été modifiée. Cette influence devrait apparaître clairement au moins chez le cœur battant de lui-même. Mais il pouvait se faire aussi qu'indépendamment des variations de la pause d'excitation les conditions créées par la méthode amenassent une modification de l'intervalle.

Les tensions auxquelles A et V se trouvaient soumis dans mes expériences, ne variaient, le cœur étant extrait du thorax, qu'entre 0,5 et 2 gr. La tension ordinaire était de 1,0 – 1,5 gr. Il était donc bien suffisant d'examiner l'influence de tensions comprises entre 0,1 et 12 gr.

Il n'y eut pas moyen d'observer une influence quelconque soit directe, soit indirecte. Au moins pouvait on s'attendre à une modification du rythme, puisqu'on attribue d'ordinaire à la tension des fibres musculaires cardiaques un certain effet sur la fréquence du pouls. Mais ici non plus rien ne put être observé. Je ne vis tout au moins jamais d'accélération indubitable du rythme quand j'augmentai la charge; j'observai bien plutôt de temps en temps l'inverse.

La modification de la fréquence, observée par différents auteurs quand la pression sanguine intracardiaque varie, peut donc être difficilement attribuée à l'extension différente de la paroi musculaire; il faut en chercher la raison ailleurs. Il est probable, comme je l'ai déjà observé à propos de l'étude du bulbe artériel ¹⁾, que les variations du courant de liquide nourricier dans l'organe jouent ici un rôle prépondérant. Je n'ai pas l'intention de traiter ce point plus en détail. Comme toutefois mes expériences se trouvent, par leurs résultats négatifs, en contradiction avec les idées régnantes, il me sera permis de donner une certaine quantité de preuves expérimentales.

Les variations de la charge ont été obtenues, dans les expériences qui suivent, par le déplacement d'un poids curseur

¹⁾ *Pflüger's Archiv*. Bd. 29, 1882, p. 468.

le long du levier écrivant. Les expériences ont été distribuées symétriquement par rapport au temps; c'est-à-dire que j'ai fait varier alternativement la charge, tantôt en plus, tantôt en moins. Toutes les valeurs appartenant à la même charge ont, dans le tableau suivant, été réunies dans la même série. Je n'y ai inscrit que les valeurs moyennes.

a) Influence de charges différentes sur le rythme (T) de la systole auriculaire *spontanée*.

Expérience du 23 novembre 1891.

Oreillettes excisées, fixées par le sinus, suspendues dans la chambre humide. Ventricule coupé. Température 17° C.

Tableau XIV.

1.	Charge 0,1 gr.	$T = 1,815''$	Moyenne de 70 périodes
2.	» 0,5 »	» = 1,818''	» » 40 »
3.	» 1,0 »	» = 1,838''	» » 70 »
4.	» 1,5 »	» = 1,825''	» » 20 »
5.	» 2,0 »	» = 1,850''	» » 30 »
6.	» 3,0 »	» = 1,816''	» » 25 »

Expérience du 23 janvier 1892.

Oreillettes traitées de la même manière. Température de 15,5° au début; vers la fin de 16,5° C.

Tableau XV.

1.	Charge 0,25 gr.	$T = 1,88''$	Moyenne de 9 périodes
2.	» 1,0 »	» = 1,88''	» » 12 »
3.	» 2,0 »	» = 1,86''	» » 12 »
4.	» 4,0 »	» = 1,85''	» » 12 »
5.	» 6,0 »	» = 1,83''	» » 9 »
6.	» 8,0 »	» = 1,80''	» » 3 »

Tableau XVI.

Les mêmes oreillettes, 1 $\frac{1}{4}$ heure plus tard. Temp. 16,5° C.

1.	Charge 0,5 gr.	$T = 1,527''$	Moyenne de 9 périodes
2.	» 1,0 »	» = 1,527''	» » 21 »
3.	» 2,0 »	» = 1,512''	» » 21 »
4.	» 4,0 »	» = 1,507''	» » 21 »
5.	» 8,0 »	» = 1,511''	» » 12 »
6.	» 12,0 »	» = 1,581''	» » 3 »

Tableau XVII.

Les mêmes oreillettes, deux jours plus tard, pendant lesquelles elles sont restées suspendues dans la chambre humide, reliées au levier inscripteur. — Temp. 18°.

1.	Charge	1,0 gr.	$T = 3,18''$	Moyenne de 4 périodes
2.	»	2,0 »	» = 3,15''	» » 4 »
3.	»	4,0 »	» = 3,08''	» » 4 »
4.	»	8,0 »	» = 3,11''	» » 2 »

Une heure plus tard.

5.	Charge	1,0 gr.	$T = 2,85''$	Moyenne de 4 périodes
6.	»	2,0 »	» = 2,85''	» » 4 »
7.	»	4,0 »	» = 2,82''	» » 3 »
8.	»	8,0 »	» = 2,82''	» » 3 ''

Expérience du 25 janvier 1892.

Autres *Ai* de *Rana esculenta*, Excisées depuis deux heures, traitées comme les précédentes. Temp. 18,0° C.

Tableau XVIII.

1.	Charge	0,75 gr.	$T = 2,21''$	Moyenne de 8 périodes
2.	»	1,5 »	» = 2,21''	» » 8 »
3.	»	3,0 »	» = 2,23''	» » 8 »
4.	»	6,0 »	» = 2,27''	» » 8 »
5.	»	12,0 »	» = 2,29''	» » 6 »
6.	»	24,0 »	» = 2,32''	» » 2 »

Les phénomènes sont encore les mêmes quand on suspend le cœur tout entier. Les expériences suivantes en offrent des exemples.

b). Influence de charges différentes sur le rythme des pulsations spontanées du cœur suspendu en entier par la pointe du ventricule.

Expérience du 4 février 1894.

R. temporaria, curarisée. Cœur en place. Temp. 17°.

Tableau XIX.

1.	Charge	0,5 gr.	$T = 2,00''$	Moyenne de 10 périodes
2.	»	1,0 »	» = 2,00''	» » 10 »
3.	»	2,0 »	» = 2,01''	» » 10 »
4.	»	4,0 »	» = 2,01''	» » 10 »
5.	»	8,0 »	» = 2,01''	» » 5 »

Dans les expériences qui suivent, on a aussi mesuré et noté l'intervalle $A_s - V_s$.

Expérience du 4 octobre 1893.

R. Temporarily. Oreillettes et ventricules suspendus dans la chambre humide à 10^h 10'. L'expérience commence à 10^h 28'.

Tableau XX.

1. Charge 1 gr.	$T = 3,14$	$A_s - V_s = 0,581$	Moyenne de 18 périodes
2. » 10 » »	$= 3,21$	» = 0,580	» » 9 »
La hauteur hA était pour 1 gr. de 3,5. pour 10 gr. de 0,7 mm			
» » hV	» » 1	» » 15,5	» » » 4,5 »

Un accroissement peu considérable, mais évident, de l'intervalle entre les excitations spontanées s'est produit, dans l'expérience ci-dessous, à la suite d'un accroissement de tension. Il en est résulté une diminution bien nette de l'intervalle $A_s - V_s$.

Expérience du 3 octobre 1893.

R. temporarily. Coeur excisé et suspendu dans la chambre humide. Temp. 19° C.

Tableau XXa.

1. Charge 1 gr.	$T = 1,19''$	$A_s - V_s = 0,438''$	Moyenne de 19 périodes
2. » 10 » »	$= 1,25''$	» = 0,384''	» » 9 »

La hauteur d'ascension A_s était en moyenne, sous une charge de 1 gr., de 2,7 mm.; sous un charge de 10 gr. de 0,6 mm. Les valeurs correspondantes pour hV_s étaient de 6,5 et 2,0 mm.

Comme dans la majorité des cas des différences de charge n'avaient aucune influence sur le rythme des pulsations spontanées; comme d'autre part, sans que l'on fasse varier la pause, l'intervalle $A_s - V_s$ n'éprouve, dans l'excitation artificielle de A , aucune modification quand la tension change; il me sera bien permis de ne pas communiquer ici plus de chiffres.

Les expériences qui précèdent démontrent dans tous les cas que les variations de tension si peu considérables auxquelles

les parois musculaires du cœur se trouvent soumises quand on applique le procédé de suspension, ne peuvent exercer aucune influence nuisible sur la mesure de la vitesse de propagation, de A vers V , des impulsions motrices.

B. Mesure de la vitesse avec laquelle se propage, dans les oreillettes, l'excitation motrice destinée au ventricule.

Quand il s'est agi de mesurer la vitesse avec laquelle l'excitation destinée à V se propage dans A , j'ai appliqué le procédé de suspension de trois manières différentes.

En premier lieu: Suspension simple du cœur entier par la pointe du ventricule; c'est-à-dire enregistrement simultanée des A_s et V_s sur la même courbe.

En second lieu: Suspension double: A_s et V_s séparément enregistrées au moyen d'un levier distinct, de la manière décrite plus haut.

En troisième lieu: Suspension ventriculaire simple: la base du ventricule est fixée au moyen de deux épingles sur un prisme de liège, et la pointe du ventricule reliée au levier écrivain. A étalé légèrement sur le liège et fixé au moyen des électrodes excitatrices: deux paires d'épingles traversant, à des distances différentes du milieu de la base de V , la paroi de A et plus souvent de A_i .

Dans toutes les expériences, A fut excité alternativement en un endroit plus rapproché et plus éloigné de V . Entre deux excitations successives s'écoulait régulièrement un intervalle suffisant à permettre le rétablissement du pouvoir de transmission. La fermeture et l'ouverture du courant était obtenue au moyen du polyrhéotome, le contact se faisant à l'aide d'une lame ou d'une brosse de cuivre. Afin de localiser plus complètement les points excités, l'intensité des excitations ne fut rendue que légèrement supérieure à celle dont on a besoin pour provoquer à coup sûr une onde de contraction. La distance interpolaire de chaque couple d'électrodes était

d'environ 1 mm. Quand j'appliquai les deux premiers procédés, je me servis soit de deux couples d'électrodes d'argent de d'Arsonval, revêtus au besoin de l'extrémité de la langue ou d'intestin grêle de grenouille, soit de deux électrodes en nickel très-petites et très-légères, construites sur le modèle de petites pinces, revêtues jusque dans le voisinage de la pointe de vernis isolant. On saisit à l'aide de ces électrodes la paroi de *A* aux deux points qui doivent être excités.

Le premier procédé, le plus simple, n'est pas complètement suffisant quand le cœur est frais et parcouru par un courant sanguin. Il n'y a pas moyen dans ces conditions, comme je l'ai fait remarquer déjà à plusieurs reprises, de déterminer avec précision le début de V_s . Celle-ci se produit en effet déjà avant le commencement de la diastole auriculaire, ou tout au moins coïncide à peu près avec le sommet de A_s . Or, la vitesse de transmission, dans le cœur frais, est si grande que des différences dans la durée du stade latent $\rho A V_s$, A étant excité à distance variable de V , ne pourraient être démontrées que par des déterminations très-exactes du début de V_s . On pourrait être tenté de se tirer d'embarras en employant comme point de repère non le commencement, mais la fin de V_s , c'est-à-dire le début de V_d , qu'il y a moyen de déterminer d'une manière très-précise. Mais ce procédé demeure encore bien hasardeux, puisque la durée de V_s dépend de la quantité de sang contenue dans le cœur, et que celle-ci peut varier dans l'organe en place.

Le premier procédé rend au contraire d'excellents services chez le cœur excisé et vide de sang. On peut alors sans mesure aucune mettre en évidence le fait le plus important, que lors de l'excitation de A à grande distance de V la systole ventriculaire se produit bien plus tard que si l'on excite A dans son voisinage immédiat; et si tard que l'on ne peut plus guère songer à une transmission par des nerfs. Du moment en effet que, par suite de l'absence de sang, l'intervalle $A_s - V_s$ s'est accru de manière à faire apparaître une dépression évidente de

la courbe entre le sommet de A_s et la portion ascendante de V_s , on voit que cette dépression est plus brusque, plus profonde et plus large quand on excite A à une certaine distance de V que si on l'excite dans le voisinage de celui-ci.

On en trouve un exemple fig. 8. Les courbes 8a et 8b ont été enregistrées par le même cœur, l'excitation ayant eu lieu dans l'une à 1 mm., dans l'autre à 9 mm. de distance, avec une demi-minute d'intervalle seulement.

S'il se produit des pulsations *spontanées*, partant du Si , à des intervalles constants, ces pulsations donnent toujours des courbes de la même forme que si l'on avait excité artificiellement A à grande distance de V . Il résulte de là *que les excitations motrices pour le ventricule prennent naissance non dans le voisinage de V , mais loin de celui-ci, dans A , probablement à la limite de Si , absolument comme l'onde de contraction normale des oreillettes.*

Des mesures plus précises seront appliquées de préférence à l'intervalle $q A V_d$, aussi longtemps que l'on ne peut déterminer exactement le moment où débute V_s . Elles démontrent que si l'on excite A à grande distance de V , V_s se produit plus tardivement, et permettent de faire encore d'autres déterminations. Le retard s'élevait, dans le cas représenté fig. 8b, à 0,09" environ. On en conclut que la vitesse de propagation, dans A , de l'excitation destinée au ventricule, est d'environ 90 mm. par seconde. *Cette vitesse est à peu près 300 fois plus petite que celle de l'excitation dans les nerfs moteurs de la grenouille, dans des circonstances semblables.*

La vitesse était sans doute déjà descendue, dans le cas présent, au-dessous de sa valeur normale; mais des mesures directes démontrent que, dès le commencement de l'expérience, elle était déjà de plus de cent fois inférieure à celle de l'onde de contraction dans le nerf. Elle tombe, dans l'intervalle d'une heure, encore bien au-dessous de cette valeur (voir Tableau XXI).

Je décrirai comme preuve, d'une manière quelque peu

détaillée, l'expérience tout-entière. Elle peut être en effet considérée comme un type général.

Expérience du 20 mai 1892.

Grande R. esculenta mâle. A 1^h 45, l'encéphale et la moelle épinière sont détruits. Le cœur est mis à nu. Ligature au sinus, crochet dans la pointe du ventricule. On tranche les aortes à 1 mm. du bulbe. La racine du cœur est coupée au dessus de la ligature, et fixée par la pince au niveau du fil. Crochet fixé au levier écrivant à 0,5 cm. de l'axe. Amplification de 24 fois. Charge de 1,5 gr. — Excitation par des courants induits de fermeture, à l'aide d'électrodes recouvertes de poumon. Une des paires s'applique tout près de *V*, l'autre à environ 8 mm. de celui-ci, dans le voisinage du *Si*. Intervalle des excitations: 4 secondes. Il a fallu augmenter quelque peu l'intensité des excitations vers la fin de l'expérience; les valeurs de la vitesse de propagation, calculées pour cette phase, peuvent être pour cette raison un peu trop grandes. Elles sont probablement déjà un peu trop fortes par le fait que la distance des deux points d'origine réels des excitations était sans doute légèrement inférieure à celle des deux paires d'électrodes. Les raisons de ce fait ont été exposées plus haut. — Les cardiogrammes servant aux mesures du temps ont été dessinés sous une vitesse de la surface d'enregistrement environ 2-3 fois plus grande que pour les cardiogrammes de la fig. 8. J'employai comme chronographe un diapason exécutant 25 oscillations par seconde. — La hauteur du sommet de la courbe descendit peu-à-peu, dans le cours de l'expérience, de 64 à 16 mm. La durée du stade d'excitation latente de *A* s'abaisse de 0,076'' à 0,052''. Cette durée était la même pour les deux endroits de *A* excités.

Tableau XXI.

No.	Heure	Endroit de A excité	ϱAV_a en secondes	Nombre des mesures
1	2 h 22'	près du <i>V</i>	1,85	8
2	24'	„ <i>Si</i>	1,90	9
3	26'	„ <i>V</i>	1,86	8
4	2 h 50'	„ <i>Si</i>	1,92	9
5	52'	„ <i>V</i>	1,86	8
6	54'	„ <i>Si</i>	1,92	8

No.	Heure	Endroit de A excité.	qAV_d en secondes	Nombre des mesures
7	3 h 0'	près du <i>Si</i>	2,03	6
8	2'	„ <i>V</i>	1,97	9
9	4'	„ <i>Si</i>	2,09	6
10	16'	„ <i>V</i>	2,10	5
11	18'	„ <i>Si</i>	2,26	5
12	20'	„ <i>V</i>	2,16	5
13	24'	„ <i>Si</i>	2,40	5
14	26'	„ <i>V</i>	2,22	5
15	28'	„ <i>Si</i>	2,46	5

On peut, d'après cela, calculer la vitesse de propagation, dans l'intérieur de *A*, de l'excitation destinée à *V*. On trouve,

d'après les nos 1—3 (2 h 24'), 177 mm. par seconde.

„ „ „ 4—6 (2 h 52'), 133 „ „ „

„ „ „ 7—9 (3 h 2'), 89 „ „ „

„ „ „ 10—12 (3 h 18'), 62 „ „ „

„ „ „ 13—15 (3 h 26'), 38 „ „ „

L'expérience ne put être poussée plus loin parce que les systoles ventriculaires commencèrent à faire défaut.

Les expériences faites par le deuxième et le troisième procédé conduisent au même résultat. Elles présentent cet avantage que le début de V_s peut être dès l'abord précisément déterminé, et que la cause d'erreur pouvant résulter d'une durée inégale des V_s reste donc exclue.

Expérience du 29 novembre 1893.

Cœur d'une *R. esculenta* de grandeur moyenne, non curarisée. Excisé à 9h 35'; *V* fixé sur un morceau de liège et relié au levier écrivant. Charge de 1 gr. — Temp. 16° C — 2 couples d'électrodes-aiguilles fixées dans les *A*, à 3 et 7 mm. environ de la limite *A*—*V*. Excitation à des intervalles de 6'' par un courant induit de fermeture d'intensité suffisante. Un

commutateur permet de renverser les points excités entre deux excitations successives.

Chronoscope-diapason faisant 40 oscillations par seconde.

Je donne au Tableau XXII une certaine quantité de mesures, dont on peut déduire en même temps l'étendue des variations auxquelles les valeurs obtenues et les mesures furent sujettes dans des conditions constantes. Les valeurs de $\rho A V_s$ appartenant à un même point excité ont été régulièrement disposées en une même rangée horizontale. Celles données en même temps, d'une manière alternante, par le second point se trouvent dans la rangée immédiatement inférieure. J'ai déterminé de temps en temps la durée de l'énergie latente dans l'excitation directe du ventricule à sa base (ρV_s).

Tableau XXII.

No. 1.	9 h 45'	$\rho = 3$	mm. de V,	$\rho A V_s =$	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
" 2.	4'	7	" "	"	0,9	0,9	0,95	0,95	
" 3.		$\rho V_s =$	0,21	0,20	0,20				
" 4.	10 h 16'	$\rho = 3$	mm. de V,	$\rho A V_s =$	0,68	0,78	0,71	0,68	0,72
" 5.		$\rho = 7$	" "	"	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
" 6.		$\rho V_s =$	0,48	0,47	0,48				
" 7.	10 h 30'	$\rho V_s =$	0,45	0,45	0,45	0,45			
" 8.		$\rho = 7$	mm. de V,	$\rho A V_s =$	1,25	1,20	1,25		
" 9.	10 h 40'	$\rho = 3$	" "	"	= 0,64	0,67	0,73	0,70	0,74
" 10.		$\rho = 5$	" "	"	= 0,82	0,81	0,83	0,83	0,83
" 11.	45'	$\rho = 3$	" "	"	= 0,74	0,72	0,77	0,74	0,72
" 12.		$\rho = 5$	" "	"	= 0,85	0,86	0,87	0,84	0,88
" 13.	10 h 55'	$\rho = 3$	" "	"	= 0,67	0,69	0,67	0,70	
" 14.		$\rho = 5$	" "	"	= 1,00	1,00	0,98	0,99	
" 15.		$\rho V_s =$	0,14	0,15					

Les deux premières expériences de la série 13 et la première, comprise entre les deux précédentes, de la série 14, ont été représentées fig. 9. Le moment des excitations a été indiqué sur la ligne du milieu (Signal de Pfeil).

On trouve d'après le tableau XXII, comme vitesse de propagation de l'influx moteur dans l'intérieur de A,

en vertu des nos	1—2	(9 h 45')	17,7	mm.
"	"	4—5	(10 h 16')	10,3 "
"	"	9—10	(10 h 40')	15,6 "
"	"	13—14	(10 h 55')	6,4 "

L'accroissement apparent de la vitesse de propagation dans les expériences des séries 9 et 10 provient sans le moindre doute de ce que un peu auparavant les points d'excitation avaient été changés. Les expériences ne sont pas rigoureusement comparables si les points excités et l'intensité des excitations ne restent pas absolument les mêmes. Mais déjà au début de l'expérience la vitesse est peu considérable, un dixième seulement de ce qu'elle était dans l'expérience précédente. Cela s'explique par les injures beaucoup plus graves qu'ont eu à souffrir, dans le procédé du tableau XXII, et avant que les déterminations n'aient pu commencer, les oreillettes et la base du ventricule.

Même par ce procédé d'ailleurs, il se peut que l'on observe des valeurs plus considérables pour la vitesse de propagation. Il en est ainsi par exemple dans l'

Expérience du 29 novembre 1893.

Cœur préparé à 12^h 14' comme le précédent, toutes les autres conditions étant aussi les mêmes. Seule la distance des couples d'électrodes à la limite du ventricule change; elle est respectivement de 3 et 8 mm. L'intervalle des excitations est de 4".

Tableau XXIII.

No. 1.	12 h 30'	$q = 3$ mm.	de V, q	$AV_s = 0,57$	$0,53$	$0,54$	$0,56$
" 2.		$q = 8$	" " "	" = $0,70$	$0,73$	$0,70$	$0,70$
" 3.	33'	$q = 3$	" " "	" = $0,54$	$0,57$	$0,56$	$0,55$
" 4.		$q = 8$	" " "	" = $0,70$	$0,72$	$0,72$	$0,77$
" 5.	40'	$q = 3$	" " "	" = $0,53$	$0,53$	$0,55$	$0,53$ $0,53$
" 6.		$q = 8$	" " "	" = $0,75$	$0,72$	$0,72$	$0,72$ $0,72$
" 7.	44'	$q = 3$	" " "	" = $0,53$	$0,54$	$0,54$	$0,52$ $0,53$
" 8.		$q = 8$	" " "	" = $0,71$	$0,72$	$0,72$	$0,71$ $0,70$

Les expériences des séries 1—4 montrent que la vitesse de propagation dans *A* est de 31 mm. environ. Celles des séries 5—8 donnent ± 28 mm.

Il n'y a pas eu ici passage par le cœur d'un courant de sang artériel; et voilà bien sans doute une des causes principales, sinon la plus importante, de la chute si rapide de la vitesse de propagation au-dessous de sa valeur normale.

C'est ce qu'on déduirait directement du fait que l'on peut de nouveau ranimer visiblement cette vitesse en faisant tomber goutte à goutte du sang artériel de grenouille sur les oreillettes enlevées du thorax. Je n'ai pu, il est vrai, réussir à la rendre à peu près normale par ce procédé. Mais il est impossible, dans les conditions de l'expérience, de réaliser même approximativement les circonstances normales de l'irrigation et de la nutrition de la substance musculaire. Cependant l'accroissement peut être très marqué, si bien qu'une erreur d'interprétation demeure exclue. C'est ce que montre entre autres l'expérience suivante.

Expérience du 21 Novembre 1893.

Cœur de *R. esculenta*. Excisé à 10^h 40' et traité comme dans l'expérience précédente. Toutes les autres circonstances également semblables à celles de cette expérience, quand du moins le contraire n'est pas rapporté. Une des paires d'électrodes appliquée à une distance d'environ 2 mm., l'autre à environ 7 mm. du ventricule. Excitation à des intervalles de 7". L'excitation répétée d'un endroit déterminé est régulièrement suivie d'un égal nombre d'excitations de l'autre endroit. Intensité des excitations égale pour les deux points et un peu plus que suffisante.

Tableau XXIV.

No. 1.	11 h 5' φ	au voisinage de <i>Si</i> ,	φ	<i>AV</i> ^s	=	0,90	0,90	0,90	0,94	0,93	0,97
» 2.	7' φ	»	<i>V</i>	»	=	0,69	0,69	0,74	0,70	0,70	0,73
» 3.	9' φ	»	<i>Si</i>	»	=	1,00	1,02	1,05	1,04	1,04	1,07
» 4.	11' φ	»	<i>V</i>	»	=	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,78
» 5.	13' φ	»	<i>Si</i>	»	=	1,09	1,09	1,09	1,07	1,08	

La vitesse de propagation dans *A* est, d'après ce tableau, de 18,5 m.m. environ. Elle descendit dans les 15 minutes suivantes à ± 14 mm. (la

différence des $q A V_s$ aux deux endroits excités étant de 0,35"). Je laisse maintenant, sans apporter d'autre modification, tomber goutte à goutte, d'une fine pipette, du sang artériel de la même grenouille sur les oreillettes étalées sur le liège. On obtient dès lors les valeurs suivantes.

Tableau XXIVa.

No. 1.	11 h 32'	q	au voisinage	$Si, q A V_s$	= 0,97 1,00 1,05 1,02 0,98 0,99
» 2.	34'	q	"	V	» = 0,75 0,80 0,79 0,81 0,85 0,83
» 3.	45'	q	"	Si	» = 0,86 0,84 0,83 0,83 0,87 0,83
» 4.	47'	q	"	V	» = 0,62 0,61 0,61 0,60 0,63
» 5.	49'	q	"	Si	» = 0,86 0,83 0,88 0,86 0,87
» 6.	56'	q	"	V	» = 0,72 0,72 0,72 0,74 0,72 0,72
» 7.	58'	q	"	Si	» = 0,92 0,95 0,95 0,95 0,97 0,95
» 8.	12 h 45'	q	"	Si	» = 1,12 1,14 1,17 1,17 1,19 1,18
» 9.	47'	q	"	V	» = 0,82 0,80 0,78 0,80 0,82 0,83
» 10.	49'	q	"	Si	» = 1,25 1,20 1,28 1,26 1,35 1,25 1,34

Il ressort des nos 1 et 2 du précédent tableau que si l'on mouille le cœur de sang, la vitesse de propagation de l'influx moteur se relève rapidement de manière à atteindre 25 mm.; puis descend de nouveau en un quart d'heure à 21 mm. environ (3, 4, 5), pour être encore, après un peu moins d'une heure, de 12 mm. (8, 9, 10). Le stade d'excitation latente du ventricule, quand on excite celui-ci soit à la base soit à la pointe, demeure, en vertu de déterminations nombreuses, sensiblement constant pendant la durée entière de l'expérience. Les excitations les plus faibles encore efficaces ne le firent pas s'élever au-dessus de 0,24"; des excitations supermaximales ne purent le réduire à moins de 0,05".

Mes mesures ne permettent donc d'autre conclusion que la suivante:

Le processus d'excitation qui se propage dans l'intérieur des oreillettes vers le ventricule, et détermine la contraction de ce dernier, se meut dans les oreillettes le long des fibres musculaires, et non des nerfs. Si l'on veut encore dorénavant attribuer la propagation à des nerfs, il faudra prouver expérimentalement qu'il existe chez la grenouille des fibres nerveuses conduisant l'influx excitateur, dans les mêmes conditions, des centaines de fois moins vite que les nerfs étudiés jusqu'à présent à ce point de vue.

Il existe peu de chance que l'on parvienne jamais à fournir cette preuve. On peut sans doute supposer avec quelque raison que les fibres nerveuses histologiquement différentes présenteront une vitesse de propagation diverse; que les fibrilles du nerf olfacteur p. ex. ne conduiront pas l'excitation avec la même vitesse que les nerfs ordinaires des muscles, et ceux-ci avec la même vitesse que les fibres de Remak du grand sympathique. Mais les faits connus jusqu'à présent (M. Chauveau et autres auteurs) ne permettent d'attendre que des différences peu considérables; et c'est toujours par mètres, même quand le pouvoir de propagation est fortement diminué, qu'il faudra exprimer la vitesse par secondes, dans les nerfs de grenouille. Dans mes expériences sur le cœur au contraire, c'est de millimètres qu'il a fallu me servir. Même chez cet animal si lent et à sang froid, le homard, MM. Fredericq et Vandevelde ont montré que l'onde excitatrice se meut encore, dans le nerf moteur de la pince, avec une vitesse de 5—6 mètres par seconde ¹⁾.

Les nombres relatifs à la propagation dans les oreillettes, tels que je les ai pu déterminer, sont absolument du même ordre de grandeur que ceux trouvés par MM. Marchand, Burdon—Sanderson, Page et moi-même pour la vitesse dans les fibres musculaires du ventricule, chez la grenouille. Ces valeurs sont sujettes, suivant les conditions de l'expérience, à d'énormes variations (fatigue, refroidissement, etc.). Il est de plus difficile, sinon impossible, de les déterminer sur le cœur dans des circonstances absolument normales. On ne peut donc décider d'une manière très-sûre si la propagation de l'excitation destinée à *V* a lieu, dans les oreillettes et le ventricule, avec une vitesse réellement égale dans des conditions absolument identiques. Peut-être la propagation est-elle plus rapide dans les oreillettes, puisque celles-ci se

¹⁾ L. Fredericq et G. Vandevelde. *Bullet de l'Acad. royale de Belgique*. 2^m série t. XLVII. Juin 1879.

contractent plus rapidement; peut-être n'est-ce pas un pur effet du hasard que j'ai souvent trouvé, dans les oreillettes parcourues par un courant sanguin, des vitesses de 150—200 mm, tandis que je n'ai jamais trouvé, au moins chez la grenouille, des vitesses de propagation si considérables dans le muscle du ventricule. Une différence quelconque n'aurait dans tous les cas aucun intérêt pour nous; comparée à la différence de vitesse avec la propagation nerveuse, elle ne pourrait être que minime.

Si donc il est prouvé que c'est le long de fibres musculaires que se propage l'excitation venant du sinus, et se dirigeant à travers *A* vers la limite du ventricule, ce ne peuvent être d'autre part que des fibres musculaires aussi qui transmettent l'excitation, à la limite du ventricule, d'une des divisions du cœur à l'autre. Si l'on voulait éluder cette conséquence, il faudrait admettre et démontrer que le processus exciteur, arrivant de *A* à la limite du ventricule, agit ici sur des fibres nerveuses, qui à leur tour, par l'intermédiaire de cellules ganglionnaires et de prolongements nerveux, produisent la contraction des muscles du ventricule. Tout au moins faudrait-il démontrer que l'excitation venue de *A* agit directement, partant des cellules musculaires, sur des ganglions moteurs à la limite de *V*. Le retard de transmission, caractéristique du „block”, à la limite atrio-ventriculaire, devrait dans tous les cas être mis sur le compte d'un stade latent très-long dans les cellules ganglionnaires.

Je me réserve de publier dans un article ultérieur mes mesures relatives à la durée de cette transmission des oreillettes au ventricule. Mais je me propose de montrer encore ici que l'on ne peut aucunement se représenter la propagation comme une excitation *mécanique* des nerfs ou des ganglions par les muscles atriaux en voie de contraction. Le processus mécanique de la contraction n'a rien à faire ici avec la propagation de l'influx exciteur; tout aussi peu que dans la propa-

gation par les oreillettes et en général dans la transmission par le muscle et les autres phénomènes analogues (mouvement vibratile, etc.). Il ne sera pas superflu de démontrer une fois de plus cette vérité fondamentale, puisqu'il se rencontre encore toujours des idées diamétralement opposées. On a même sérieusement cherché dans l'excitation mécanique de nerfs sensitifs par la pression des fibres musculaires cardiaques en voie de contraction, „la cause du rythme des mouvements du cœur" ! ¹⁾ Comme s'il n'était pas démontré depuis longtemps que chaque cellule musculaire cardiaque isolée possède en elle-même toutes les conditions du rythme!

J'ai signalé déjà en passant, à la fin de l'introduction, que l'excitation normale du ventricule, venant des oreillettes, peut avoir lieu *sans que celles-ci présentent même trace de mouvement*. Puisqu'il est démontré que la transmission des excitations n'a pu avoir lieu que par des fibres musculaires, il suit directement de cette observation que ce n'est pas le processus de *contraction* dans l'oreillette qui est la cause de la contraction ventriculaire. Ce n'est donc pas l'onde de contraction qui se propage comme onde d'excitation dans *A* vers *V*, mais c'est, comme dans le nerf, un processus moléculaire invisible; sans aucun doute le même qui se révèle par les phénomènes électriques de mouvements que l'on connaît. Cependant, quelque improbable que cela soit, on pourrait toujours se représenter que dans ces expériences les faisceaux musculaires conducteurs se sont contractés. Il n'est sans doute pas bien possible, vu le trajet tout particulier des faisceaux musculaires dans les oreillettes, de suspendre *A* de manière que le raccourcissement de chacun de ces faisceaux doive se révéler, ou même simplement agir dans le sens d'un relèvement de la pointe écrivante ²⁾. Il suffit d'ailleurs, en théorie, de la transmission par une seule

¹⁾ K. Kaiser, Untersuchungen über die Ursachen der Rythmicität der Herzbewegungen. Habilitationsschrift der Univ. Heidelberg. München 1893.

²⁾ *Arch. néerl.*, T. XXVI, 1893, p. 281.

fibrille musculaire pour exciter V , partant de A . L'expérience apprend en effet que l'excitation venue d'un point quelconque, quelque restreint qu'il soit, se propage dans V vers tous les autres points. Or, la contraction d'une seule fibrille ou d'un petit nombre de fibrilles pourrait difficilement imprimer à notre levier scripteur un mouvement appréciable.

On pourra maintenant attribuer cette précaution à un scepticisme exagéré, mais il sera toujours à désirer que nous possédions des moyens capables de supprimer le pouvoir de contraction de *toutes* les fibres musculaires de A sans nuire à leur pouvoir conducteur.

Un pareil moyen semble nous être offert, suivant les observations de MM. Coats, Nuel, Gaskell et d'autres auteurs, dans l'excitation du pneumogastrique. Tous sont d'accord pour admettre que par là les systoles auriculaires peuvent être presque complètement empêchées, sans que la transmission des excitations de A vers V en souffre. Nous n'avons pas la moindre raison d'admettre que cette action inhibitoire des contractions ne s'étendrait pas à *toutes* les fibres musculaires des oreillettes.

J'ai voulu me convaincre de la possibilité de rendre absolument inappréciables, par cette voie, les contractions de A , sans supprimer en même temps la transmission par A des excitations allant vers V . J'ai donc entrepris des expériences d'excitation sur le cœur en place, en suspension soit double soit simple, provenant de grenouilles faiblement curarisées. Le procédé le plus commode, absolument suffisant pour les points principaux, se montre être l'excitation réflexe du pneumogastrique par les viscères de l'abdomen, procédé employé d'abord avec succès par Budge ¹⁾. D'excellents résultats s'obtiennent encore entre autres par l'excitation soit méca-

¹⁾ J. Budge, Article »Sympathischer Nerv.» surtout dans ses rapports avec les mouvements du cœur. *Handwörterbuch d. Physiol.* de Rud. Wagner, Bd. III, Erste Abtheil, 1847, p. 427 ssv.

nique, soit électrique de la paroi stomacale. Il ne m'a pas semblé nécessaire d'augmenter encore la sensibilité en mettant préalablement les viscères à nu pendant un certain temps.

Si l'on a fait un heureux choix de l'intensité, du nombre et de la fréquence des excitations, il est facile de supprimer si complètement les A_s , que même l'appareil enregistreur disposé de manière à atteindre son plus haut degré de sensibilité n'accuse plus de contractions ou du moins n'en accuse plus d'une manière certaine. Cependant la transmission vers V dans l'intérieur de A n'a pas été interrompue.

Voir fig. 10—12. Dans l'expérience de la fig. 10 (15 Décembre 1891), la paroi stomacale fut excitée mécaniquement, en la comprimant entre les mâchoires d'une pincette. Les excitations sont indiquées sur la courbe du diapason, le mince tube en caoutchouc qui conduit du diapason au tambour enregistreur étant comprimé en même temps par la pincette. Les mouvements ont été transmis au levier écrivant à l'aide d'un petit crochet traversant la pointe du ventricule.

Avant l'excitation, et même lors de la première pulsation qui suit le début de celles-ci, A_s est très clairement indiqué dans chaque cardiogramme par une brisure brusque au commencement du dernier quart de l'ascension rapide provoquée par V_d . Au deuxième battement du cœur après que l'on a commencé à exciter, la courbe descend, sans interruption des V_d , du sommet jusqu' au point presque le plus bas ; et on ne voit guère qu'une trace d'une A_s . Au troisième, même au quatrième battement, il est encore douteux que cette trace de systole s'observe. Mais à partir de ce moment les A_s recommencent avec une intensité rapidement croissante. Dans tout cet intervalle, les V_s se sont succédées dans le même rythme qu'auparavant, et il semble même que leur amplitude se soit assez considérablement, mais passagèrement accrue après l'excitation.

La fig. 11 (expérience du 18 Novembre 1893) permet d'observer sur un autre cœur des détails encore plus nombreux, car elle a été dessinée avec une vitesse plus grande de la surface noircie. Ici l'intestin moyen et l'estomac furent excités par des secousses d'induction modérées dirigées en sens alternativement inverse. Les interruptions du courant primaire ont été enregistrées sur la ligne du milieu au moyen du signal de Pfeil.

Les A_s , déjà très affaiblies dans la première période qui suit la fin de l'excitation (celle-ci ayant duré près de deux secondes), sont à peine encore appréciables dans la deuxième. Puis elles recommencent avec une intensité rapidement croissante, de manière que le cardiogramme de la

sixième période après la fin de l'excitation ressemble à peu près au dernier qui a précédé l'excitation. La hauteur des V_s est restée la même; sa forme seule a changé, parce que en raison de l'afflux moins considérable de sang dans V l'ascension anacrote provenant de la distension soudaine des aortes disparaît, et la durée des V_s se trouve réduite ¹⁾).

L'intervalle $A_s - V_s$, comme aussi la durée de A_s , s'accroissent indubitablement à la suite de l'excitation du pneumogastrique. Et cela en dépit de ce qu'en même temps la durée des périodes, — dans le cas présent surtout celle de la deuxième période après l'excitation —, a augmenté d'une manière marquée. Des mesures précises sont, il est vrai, impossibles, mais on peut cependant observer que, dans la deuxième et même encore la troisième période qui suit l'excitation, la durée de $A_s - V_s$ dépasse encore de 0,5 oscillations du diapason au moins, c'est-à-dire d'au moins 0,05'', cette durée avant l'excitation, et vers la fin de l'expérience. Il n'y a donc pas de doute que l'excitation du pneumogastrique exerce, dans le cas présent, une influence retardatrice sur la transmission des excitations de A vers V . Mais elle est insignifiante comparée à la suppression de la contractilité de A .

L'expérience de la fig. 12 (18 Nov. 1893) est peut-être encore plus décisive. J'ai enregistré ici séparément A_s et V_s , V_s sur la courbe supérieure, A_s sur celle qui se trouve immédiatement au-dessous. Le début de la tétanisation de la paroi stomacale qui, durant environ 2½ secondes, a été enregistrée sur la troisième ligne au moyen du signal de Pfeil, a été suivi d'une A_s encore non-affaiblie, puis d'une autre réduite déjà au tiers de la hauteur normale. Les V_s pendant ce temps sont restées inaltérées. Alors vient, après une pause un peu plus longue, *sans A_s sensible*, une V_s ordinaire. La quatrième V_s est précédée d'une A_s presque inappréciable; puis l'amplitude des contractions de A s'accroît de nouveau, pour atteindre sa valeur primitive dans la neuvième ou la dixième période après la fin de l'excitation.

L'intervalle $A_s - V_s$ semble, comme dans l'expérience précédente, croître passagèrement à la suite de l'excitation du pneumogastrique, malgré que les périodes se trouvent allongées. Des mesures plus précises sont impossibles. Dans tous les cas l'influence sur le pouvoir de transmission est encore ici insignifiante en comparaison de celle sur la contractilité.

L'excitation du pneumogastrique ne permet jamais que d'interrompre pour quelque temps le pouvoir de contraction des muscles auriculaires. Une étude plus complète de la trans-

¹⁾ *Arch. néerl.* T. XXVI. 1893. p. 296.

mission, qui réclame des excitations artificielles périodiques, est par là rendue plus difficile. Mais il y a un moyen de placer les oreillettes dans un état tel que toute trace de contractilité ait disparu, et reste absente quoique le pouvoir de transmission des influx moteurs soit parfaitement conservé. Ce moyen nous est offert grâce à l'importante découverte de M. Biedermann ¹⁾, que les muscles ordinaires peuvent être complètement privés de leur pouvoir de contraction par gonflement dans l'eau; et cela sans que l'excitabilité électrique et le pouvoir conducteur doivent avoir sensiblement souffert.

Je m'étais déjà convaincu de la réalité du fait par quelques expériences sur le muscle couturier de grenouilles curarisées. La confirmation est aussi facile que le résultat est surprenant. Sur toute la distance où l'eau l'a privé de sa contractilité, le muscle est devenu en quelque sorte un nerf. Or, il en est de même des faisceaux musculaires des oreillettes. Ils perdent dans l'eau leur caractère de muscles et conservent leur fonction de nerfs moteurs du ventricule.

J'ai opéré de la manière suivante. Le cœur d'une grenouille rendue exsangue par décapitation fut coupé à la racine et suspendu par la pointe du ventricule. Les oreillettes furent fixées, de la manière décrite ci-dessus, au moyen de deux épingles faisant office d'électrodes sur un prisme de liège, que l'on pouvait enfoncer plus ou moins profondément dans la chambre humide de verre. Après que j'eus enregistré pendant un certain temps les mouvements soit spontanés soit artificiels, provoqués par excitation électrique de A, je remplis le vase d'eau à une hauteur telle que le sinus et les oreillettes étaient immergées, le ventricule se trouvant au-dessus de la surface du liquide. Souvent j'employai au lieu d'eau des solutions hypotoniques de sel marin (0,2 % et moins). Ceci offre l'avantage que

¹⁾ W. Biedermann. Ueber die Einwirkung des Aethers auf einige electromotorische Erscheinungen an Muskeln und Nerven. *Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien*. Bd. XCVII. März 1888. p. 101.

les phénomènes, se produisant plus lentement, peuvent donc être plus exactement suivis, et qu'enfin le point extrême où le pouvoir conducteur lui aussi finit par disparaître n'est pas aussi facilement atteint. On peut rétablir la contractilité au moyen d'une solution isotonique ou hyperisotomique de sel marin, ou encore au moyen de sang ou de sérum sanguin. M. Biedermann a déjà observé la même chose pour les muscles ordinaires.

Je réserve pour une autre occasion une description plus détaillée des particularités nombreuses que l'on observe dans ces expériences; et je traiterai alors en même temps les questions importantes qui s'y rattachent. Je ferai seulement ressortir ici un peu plus clairement, en l'appuyant de quelques exemples, le résultat principal.

Dans la fig. 13 (expérience du 30 novembre 1893), j'ai représenté six stades successifs de l'action de l'eau. La courbe supérieure a été dessinée pendant que le ventricule était en suspension simple; celle du milieu a été tracée par la pointe écrivante du signal de Pfeil; la courbe inférieure donne le temps en vibrations de diapason de 0,1'' chacune. La charge était de 1,5 gr., l'amplification du levier de 12 fois. — La fig. 13a a été dessinée à 10^h9', 10 minutes environ après l'excision et la suspension du cœur: les A_s sont très-grandes, les V_s plus petites, une faible systole alternant avec une plus importante. L'intervalle $A_s - V_s$ est d'environ 0,7''. A 10^h12', cinq minutes avant le stade de la fig. 13b, je verse dans le vase une solution de sel marin à 0,1 ‰, jusqu'à ce que Si soit complètement immergé et A recouvert presque jusqu'à la limite de V . La fréquence des battements spontanés diminue; l'amplitude des V_s augmente en conséquence; celle des A_s au contraire diminue bientôt considérablement. Les quatre premières systoles de A et V fig. 13b sont provoquées par excitation électrique de A à 5 mm. de distance environ de V ; la dernière est automatique. La durée du stade $q A_s$ est d'environ 0,1''; celle de $q A V_s$ d'environ 1''; celle de $A_s - V_s$ donc d'environ 0,9''. La fig. 13c (10^h27') montre que la contractilité de A est devenue encore plus faible; V_s n'a pas changé (à cause de la plus grande longueur des pauses). La durée $q A V_s$ a augmenté jusque 1,3'', ce qu'on ne peut attribuer à l'action de l'eau. J'ai montré en effet plus haut que la même augmentation se produit déjà à la suite de l'excision et de la perte de sang. Mais il est remarquable que $q A_s$ augmente relativement si fort. Ce fait est en apparence en désaccord avec ce que j'ai rapporté plus haut,

savoir que le stade d'excitation latente directe de A est relativement invariable. Ce stade est dans la fig. 13c d'au moins $0,36''$. Le raison en est simplement que le point de A excité se trouve à grande distance de V , que A_s d'autre part ne provient plus en majeure partie que de la portion immédiatement voisine de V , laquelle faisait quelque peu saillie au-dessus du liquide et perdait donc plus lentement sa contractilité. La différence est encore plus évidente fig. 13a, dessinée à $10^h 36'$. Ici $q A_s$ est dans la première période d'environ $0,5''$, dans la seconde d'environ $1,1''$; tandis que l'intervalle $A_s - V_s$ paraît même sensiblement plus court que dans les fig. a-c. Dans la fig. 13e ($10^h 50'$), A_s se trouve déjà réduit à une saillie à peine encore visible au pied de V_s , $q A_s$ paraît porté à $1,4''$ environ; $A_s - V_s$ se trouve raccourci, et est d'environ $0,57''$. Dans la fig. 13f ($10^h 48'$) toute trace de A_s a disparu, $q A V_s$ a atteint environ 2 sec. Les V_s ne sont devenues qu'un peu plus petites. Le stade d'excitation directe latente de V était au même instant d'environ $0,15''$.

Une expérience analogue (du 5 décembre 1893), dans laquelle le retour de la contractilité de A dans une solution saline plus forte est également visible, a encore été représentée en partie fig. 14. Ici je plongeai non seulement les oreillettes toutes entières, mais encore la base de V , jusqu'à $0,5-1$ mm. environ de la limite de A , dans une solution de $Na Cl$ à $0,1\%$. L'action de l'eau est en conséquence quelque peu différente. Les A_s , il est vrai, disparaissent en totalité, mais le stade $q A_s$ ne subit pas un accroissement apparent aussi considérable que dans l'expérience précédente. Les contractions ventriculaires, en raison du gonflement de la base du V , semblent plus longues.

Les mesures rassemblées Tableau XXIV donnent d'une manière plus détaillée le cours des variations des stades latents et les valeurs des contractions $h A_s$ et $h V_s$. Les stades représentés fig. 14 correspondent aux époques suivantes de l'expérience: fig. 14a: $11^h 25'$, b: $11^h 36'$, c: $11^h 57'$, d: $12^h 10'$, e: $12^h 36'$, f: $12^h 47'$, g: $1^h 8'$. La grenouille (une *R. temporaria* de grandeur moyenne) avait été tuée à midi par décapitation et perte de sang. Le cœur fut coupé à la racine, A fixé sur le prisme de liège au moyen de deux épingles-électrodes, V suspendu par la pointe. Charge de 1 gr., amplification 12 fois. Distance des électrodes à la limite de V d'environ 5 mm. De $11^h 24'$ à $12^h 26'$ les Si , A et la base de V furent suspendus sous $Na Cl$ $0,1\%$. A $12^h 27'$ la solution saline diluée fut remplacée

par un mélange de 28 parties de $NaCl$ 1% et 1 partie de sang de grenouille secoué avec de l'air. La température se maintint durant toute l'expérience à environ $13^{\circ},5$ C. Un diapason de 25 vibrations par 1" enregistrait le temps. Les valeurs données par la mesure ont été, dans le tableau, transformées en secondes.

Tableau XXV.

No. d'ordre.	Heure.	T	$q A_s$	$q A V_s$	$h A_s$ mm	$h V_s$ mm
1	11 h 22'	1,60	0,12	0,68	7,6	12,5
2	26'	2,08	0,12	0,80	7,6	15,0
3	28'	2,08	0,13	0,80	7,5	15,0
4	35'	2,08	0,12	0,72	5,9	15,6
5	40'	2,08	0,13	0,80	5,4	18,0
6	45'	2,08	0,13	0,80	4,7	18,5
7	50'	2,04	0,14	0,84	3,8	18,5
8	55'	2,04	0,16	0,88	2,8	18,0
9	12 h 0'	2,40	0,19	0,96	2,6	18,5
10	5'	2,80	0,18	1,04	0,9	18,0
11	10'	2,80	—	1,04	0,3	16,5
12	15'	2,80	—	1,16	0,2	18,0
13	30'	2,80	—	1,04	0,0	22,0
14	35'	2,80	—	1,06	0,0	20,0
15	40'	3,24	—	1,16	0,3	18,5
16	45'	3,24	0,28	1,20	0,8	16,0
17	50'	3,20	0,26	1,24	1,0	14,5
18	55'	2,60	0,27	1,28	1,3	13,0
19	1 h 5'	2,60	0,28	1,42	1,6	13,0
20	10'	2,60	0,30	1,44	2,2	12,5

On remarquera que dans la présente expérience l'accroissement initial de $q A V_s$, après que l'action de l'eau a commencé, cesse passagèrement, et peut même se changer en une diminution. Dans beaucoup de cas cette accélération de la transmission motrice de A vers V sous l'action de l'eau a été encore bien plus frappante. Mais je ne m'occuperai pas davan-

tage de ces cas, puisque je ne me propose pas ici de décrire en détail l'action de l'eau sur le pouvoir conducteur et la contractilité. Il m'a suffi de démontrer que les fibres musculaires des oreillettes, alors même que leur contractilité a été complètement supprimée, peuvent cependant encore transmettre l'excitation motrice au ventricule.

La transmission a lieu avec une vitesse absolument du même ordre que si le pouvoir de contraction avait été conservé.

OBSERVATIONS SUR LA CARYOCINÈSE CHEZ LES SPIROGYRA

PAR

J. W. MOLL.

Introduction.

Depuis quelque temps je me suis occupé de chercher une méthode permettant de faire des coupes d'algues très-petites et d'objets de même nature avec la précision obtenue dans le cas de plantes plus volumineuses. Au point de vue de la méthode, je n'ai jusqu'ici pu réussir que modérément. Mais comme mes expériences ont été faites principalement sur une grande espèce de Spirogyra, dont beaucoup de noyaux et de cellules étaient en voie de division, j'ai recueilli peu à peu un certain nombre d'observations sur la structure des noyaux et leur processus de division chez cette plante.

Le nombre de ces observations s'est accru par intervalles, et comme elles ne me paraissent pas exemptes d'intérêt, je me propose d'en publier ici les résultats.

Beaucoup d'espèces de Spirogyra ont attiré l'attention d'un grand nombre d'observateurs de renom. Les phénomènes de leur division nucléaire et cellulaire ont été étudiés par MM. Strasburger ¹⁾, Macfarlane ²⁾, Flemming ³⁾,

¹⁾ Strasburger. Zellbildung und Zelltheilung. 3. Ed. 1880; Ueber den Theilungsvorgang der Zellkerne. *Archiv. f. mikr. Anat.* Bd. 21, 1882, p. 476; die Controversen der indirecten Kerntheilung. *Archiv. f. mikr. Anat.* Bd. 23, 1884; Ueber Kern- u. Zelltheilung, 1888.

²⁾ Macfarlane The structure and division of the vegetable cells. *Trans. bot. Soc. of Edinburgh.* Vol. XIV, 1881, p. 192.

³⁾ Flemming. Zellsubstanz. Kern- u. Zelltheilung, 1882.

Tangl ¹⁾, Meunier ²⁾ et Behrens ³⁾; la structure des nucléoles dans les noyaux au repos par M. Zacharias ⁴⁾; et nos connaissances peuvent être considérées à bien des points de vue comme très-précises et même complètes.

Je me propose de rappeler d'abord au lecteur quelques-uns des faits capitaux, découverts par les botanistes mentionnés ci-dessus. Je fixerai spécialement l'attention sur les points qui semblent avoir reçu quelque éclaircissement nouveau par mes recherches propres.

Structure du noyau au repos. L'existence d'une membrane nucléaire a été observée par tous les auteurs. MM. Flemming, Strasburger et d'autres ont figuré cette membrane.

Le plasma nucléaire à l'intérieur de celle-ci a été représenté par M. Flemming comme un réseau, formé de substance achromatique ⁵⁾. M. Meunier, dans plusieurs de ses figures, a fait la même chose, quoiqu'il dessine des mailles un peu plus étroites. Les figures de M. Strasburger ⁶⁾ concordent dans la plupart des détails avec celles de M. Flemming, quoiqu'il décrive le plasma nucléaire comme formé d'un ou plusieurs filaments pelotonnés. Le nombre des nucléoles, observés dans le noyau au repos, est d'un ou de deux, et tous les auteurs ont remarqué que ces corpuscules retiennent bien plus énergiquement les colorants du noyau que le plasma nucléaire environnant. On ne rencontre jamais dans celui-ci qu'un nombre très-restreint de petits granules chromatiques ⁷⁾,

¹⁾ Tangl. Ueb. die Theilung der Kerne in Spirogyra-Zellen. *Sitzb. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien*, 1. Abth. Bd. 85, 1882, p. 268.

²⁾ Meunier. Le nucléole des Spirogyra. *La Cellule*, Tome III, pag. 333.

³⁾ Behrens. Zur Kenntniss einiger Wachstums- und Gestaltungsvorgänge in der vegetabilischen Zelle. *Bot. Zeitung*. Bd. 48, 1890, p. 81.

⁴⁾ Zacharias. Ueb. den nucleolus. *Bot. Zeitung*. Bd. 43, 1885, p. 257.

⁵⁾ l. c. Taf. IIb fig. 30a.

⁶⁾ *Archiv*. 1882, p. 524, fig. 162, Kern- u. Zellth. p. 7 et Taf. I. fig. 2.

⁷⁾ Strasburger. *Arch*. 1882, p. 524, Kern- u. Zellth. p. 7. Tangl, l. c. p. 271. Flemming. l. c. Pl. IIb, fig. 30a, p. 159, 169 et 316.

et M. Meunier est allé jusqu'à nier même leur existence ¹⁾). Quoiqu'il en soit, les colorants du noyau ont sur les nucléoles le même effet que sur les segments nucléaires au moment de la division; tandis qu'on ne peut en dire autant du plasma nucléaire.

Les auteurs qui ont étudié la structure intime du nucléole ne sont pas nombreux. M. Tangl a observé l'existence d'une membrane nettement délimitée ²⁾). M. Meunier a fait la même observation ³⁾).

Le contenu de cette membrane, d'après la plupart des auteurs, est une masse homogène; mais une des figures de M. Flemming ⁴⁾ démontre qu'il n'en est pas toujours ainsi, et que le nucléole peut présenter quelques endroits un peu plus transparents.

Plusieurs des figures de M. Tangl montrent la même chose. Mais c'est surtout M. Meunier qui a étudié en détail la structure de cette partie du nucléole. Il a écrasé des filaments vivants de *Spirogyra*, par pression sur le couvre-objet, dans une solution légèrement alcaline de carmin, ajoutant au bout de quelques minutes quelques gouttes d'alcool dilué ou d'un autre agent fixateur. Des nucléoles traités de cette manière, échappés en partie du noyau et même de la cellule, montrèrent d'après lui une structure pelotonnée évidente. L'auteur déduit de ses observations que cette structure est commune à tous les nucléoles de *Spirogyra* ⁵⁾).

¹⁾ Meunier, l. c. p. 351.

²⁾ l. c. p. 271.

³⁾ l. c. p. 347.

⁴⁾ l. c. Pl. IIb, fig. 30.

⁵⁾ Ces observations et d'autres semblables conduisent M. Meunier à adopter les vues particulières de M. Carnoy qui, dans sa *Biologie cellulaire* p. 236, regarde le nucléole des *Spirogyra* comme l'équivalent du noyau entier chez les autres plantes, et l'appelle en conséquence „nucléole-noyau”. Je ne puis pour deux raisons me rallier à cette manière d'interpréter les phénomènes: 1. Nous ne trouvons pas dans le nucléole-noyau

Le caractère chimique du nucléole est en ce moment un peu confus. MM. Zacharias ¹⁾ et Meunier ²⁾ ont tous deux étudiés la question, et quoique leurs recherches aient été faites à peu près de la même manière, ils sont arrivés à des résultats complètement opposés. Nous ne pouvons qu'attendre des expériences nouvelles relatives à ce sujet.

Caryocinèse. Ce processus s'accomplit dans des cellules qui d'abord sont devenues un peu plus longues que d'habitude.

Le noyau commence par devenir plus volumineux, et M. Behrens put observer que dans des cellules vivantes, présentant la caryocinèse, le nucléole semble disparaître après un certain temps.

Des observations faites sur des cellules dont le contenu protoplasmique avait été durci par l'un ou l'autre réactif conduisirent plusieurs auteurs à la conclusion que le nucléole fournit, soit en partie soit en totalité, les matériaux dont sont formés les segments nucléaires.

M. Strasburger a émis cette opinion à plusieurs reprises ³⁾, quoiqu'il en ait adopté une bien différente depuis lors ⁴⁾. M. Flemming ⁵⁾ fut conduit par ses observations à une conclusion analogue. Mais les deux auteurs ne disent

un corps plus petit, que nous puissions comparer au nucléole. La comparaison de M. Carnoy est donc forcée. Il est vrai que M. Macfarlane (*l. c.*) admet l'existence d'un corps de cette espèce et l'appelle „nucléolo-nucleus”; mais ses observations n'ont été jusqu'ici confirmées par personne, ce qui ne m'a pas été possible davantage. Je ne vois pas, dans l'opinion de M. Carnoy, comment il faut considérer le corps plus volumineux enveloppant le nucléole-noyau et appelé généralement aujourd'hui le noyau.

¹⁾ Zacharias. *Bot. Zeitg.*, 1885, p. 273 et 1888, p. 90.

²⁾ *l. c.*

³⁾ Strasburger. *Zellbild. u. Zelltheil.* 3. Ed., p. 174, 184, 185; *Archiv. f. mikr. Anat.* Vol 21, p. 524; *Controv.* p. 51. *Separ.*

⁴⁾ Strasburger. *Ueb. Kern- u. Zelltheil.* p. 190.

⁵⁾ *l. c.* p. 316.

que peu de chose de la manière dont a lieu la transformation de la matière chromatique diffuse en segments.

MM. Tangl et Meunier sont un peu plus explicites à ce sujet. Le premier ¹⁾ figure et décrit la manière dont le contenu du nucléole est transformé directement en les segments nucléaires, qui formeront la plaque. M. Meunier ²⁾ rapporte qu'il vit le nucléole perdre sa membrane au début de la division nucléaire, et que le filament pelotonné formant la plus grande partie du contenu se divisa en segments. Mais il ne donne ces faits qu'avec quelque réserve, observant qu'il est extrêmement difficile d'acquérir pleine certitude au sujet des modifications d'un objet si petit. Seul parmi tous les auteurs, M. Zacharias ³⁾ estime très-peu probable que le nucléole fournirait les matériaux des segments nucléaires; il est conduit à cette opinion par ses recherches chimiques.

Une fois formés, les segments nucléaires sont tous situés avec une grande précision dans un même plan équatorial. Le nom de plaque nucléaire, en usage jadis pour désigner ce stade de la caryocinèse, semble donc bien approprié.

D'après M. Strasburger ⁴⁾ il est très-probable que le nombre des segments constitutifs de la plaque nucléaire est de douze. Ils se divisent longitudinalement; et c'est sans le moindre doute l'opinion du même auteur ⁵⁾ que, lors de la séparation, chacune des moitiés longitudinales d'un même segment s'éloigne en sens inverse de l'autre moitié, de telle manière que jamais elles ne prennent part l'une et l'autre à la formation d'un même noyau-fille.

Dans l'intervalle, le fuseau nucléaire a fait son apparition; mais comme je n'ai pas institué de recherches personnelles à

¹⁾ *l. c.* p. 277, fig. 13 et 14.

²⁾ *l. c.*, p. 383.

³⁾ *l. c.*, 1885, p. 280.

⁴⁾ Kern- u. Zelltheil., p. 11, Pl. I, fig. 18b.

⁵⁾ *Ibid.* p. 16.

ce sujet, je renverrai le lecteur aux mémoires cités plus haut.

Entre les deux moitiés de la plaque nucléaire, quand elles se sont retirées des deux côtés, apparaît une certaine quantité de liquide, remplissant une cavité du fuseau. La quantité de ce liquide et les dimensions de la cavité devenant plus grandes, les noyaux filles, car nous pouvons appeler ainsi à présent les deux moitiés de la plaque nucléaire, sont refoulés à plus grande distance l'un de l'autre. En même temps les parois de la cavité commencent à faire saillie dans le sens équatorial, de manière qu'une ampoule remplie de liquide semble exister entre les noyaux-filles. C'est M. T a n g l ¹⁾ qui a le premier décrit ces phénomènes. Il croit que les filaments du fuseau s'étendent au début à travers le liquide de la cavité, mais qu'ensuite ils se déplacent vers les côtés et disparaissent, en se fusionnant avec les parois de la cavité.

M. S t r a s b u r g e r ²⁾ avait déjà fait antérieurement quelques observations analogues, mais il avait interprété les faits d'une manière quelque peu différente. Plus tard ³⁾ cependant, il a exprimé son adhésion aux vues de M. T a n g l dans les points essentiels.

On sait que ces phénomènes dans l'intérieur du noyau sont accompagnés de la première apparition d'une membrane entre les noyaux-filles, ce qui a lieu d'abord sous la forme d'un diaphragme. L'ouverture de celui-ci devient de plus en plus étroite; son rebord interne rencontre à un certain moment l'ampoule dont il a été question ci-dessus; et d'après M.M. S t r a s b u r g e r ⁴⁾ et T a n g l ⁵⁾ cela arrive quand le diamètre de l'ouverture du diaphragme est réduite au tiers environ du rayon de la cellule. A mesure que le diaphragme

¹⁾ *l.c.*, p. 11 ss.

²⁾ Zellbild. u. Zellth. p. 176 ss. Taf. XI.

³⁾ Kern- u. Zellth. p. 18 ss.

⁴⁾ Kern- u. Zellth. p. 24.

⁵⁾ *l.c.*, fig. 23.

se rétrécit vers l'intérieur, la paroi de l'ampoule entre les deux noyaux-filles est refoulée vers le centre; l'ampoule devient donc de plus en plus étroite, jusqu'à ce qu'enfin la cavité disparaisse entièrement et qu'il ne reste plus qu'un cordon protoplasmique, que la cloison cellulaire, en perdant son orifice central, tranche par le milieu. Ce phénomène se trouve représenté à plusieurs reprises dans les figures de MM. Strasburger et Tangl.

Dans un travail récent, M. Behrens ¹⁾ décrit la caryocionèse chez le *Spirogyra*, telle qu'on l'observe dans les filaments vivants. Il considère la cavité remplie de liquide comme une vacuole à contenu homogène. L'auteur s'est donné beaucoup de peine pour reconnaître si cette vacuole se formait peut-être par l'agrandissement d'une vacuole déjà précédemment existante. Il ne put toutefois observer ni ce mode de formation ni un autre quelconque.

Longtemps avant que la vacuole située entre les moitiés de la plaque nucléaire se trouve coupée en deux, ces moitiés se sont déjà transformées en véritables noyaux-filles.

Il pourrait sembler, d'après les figures de M. Tangl ²⁾, qu'il y a passage direct des moitiés de la plaque aux nucléoles des noyaux-filles. M. Strasburger ³⁾ toutefois a examiné ce point un peu plus en détail, et se trouve conduit, dans sa description et ses figures, à un résultat différent. Plusieurs nucléoles prennent naissance soit dans les mailles du réticulum ou du peloton, soit en contact avec elles. Le filament réticulé ou pelotonné constitue une grande partie du protoplasma des noyaux-filles. Quant aux nucléoles ainsi formés, ils se fusionnent graduellement, jusqu'à qu'il n'en reste plus qu'un ou deux.

¹⁾ *Bot. Ztg.*, 1890, p. 82, 85.

²⁾ *l.c.*, fig. 21—24.

³⁾ *Zellb. u. Zellth.* p. 176. *Arch. f. mikr. Anat.* Vol. 21, p. 526. *Kern- u. Zellth.* p. 23.

Je dirai ici quelques mots encore au sujet de la relation entre les divisions cellulaire et nucléaire.

La division nucléaire non suivie de division cellulaire a été exceptionnellement observée par plusieurs auteurs ¹⁾. M. T a n g l ²⁾ vit une cellule à deux noyaux, avec un diaphragme de paroi cellulaire ne faisant que faiblement saillie dans l'intérieur de la cellule.

Dans les cas normaux, la relation entre les divisions du noyau et de la cellule semble varier avec les espèces. M. S t r a s b u r g e r ³⁾ rapporte que le diaphragme de substance cellulaire apparaît quelquefois au début de la division nucléaire, quelquefois seulement après qu'une plaque nucléaire a été formée. M. T a n g l ⁴⁾ de son côté dit qu'il se forme au même moment que commence la formation de la plaque nucléaire.

Le diaphragme formé par la cloison, en s'accroissant vers le centre de la cellule, doit nécessairement refouler la couche de protoplasme périphérique, avec ses bandes spiralées vertes. M. S t r a s b u r g e r ⁵⁾ toutefois a observé que ce phénomène est un peu plus compliqué, en ce sens que les bandes spiralées n'adhèrent pas à la couche mince d'hyaloplasme qui les limite vers l'extérieur, et qui s'adapte exactement à la paroi cellulaire et au diaphragme. Elles se dirigent au contraire obliquement à partir de deux points de la paroi cellulaire, à quelque distance du diaphragme, vers le rebord interne de celui-ci (fig. 17 *e* et *h*). La plasmolyse montre que la couche protoplasmique externe se détache elle aussi de la paroi, et se contracte de manière à venir de nouveau en contact

¹⁾ Strasburger, Zellb. u. Zellth. p. 183.

²⁾ *l.c.*, p. 274.

³⁾ Zellb. u. Zellth., p. 360.

⁴⁾ *l.c.*, p. 277.

⁵⁾ Zellb.-u. Zellth. p. 181.

avec les bandes spiralées ¹⁾). Enfin celles-ci sont coupées en deux par l'accroissement du diaphragme. Elles se rétractent alors et viennent de nouveau s'appliquer contre la paroi cellulaire, en se courbant d'abord à angle droit de manière à couvrir la partie périphérique de la cloison transversale nouvellement formée. Puis elles se rétractent encore davantage, et couvrent enfin la paroi extérieure seule de la cellule.

§ 1. Méthode.

Sauf quelques observations faites sur des filaments vivants de *Spirogyra* provenant d'un étang du Jardin botanique de Groningue, la plupart de mes recherches furent instituées sur une espèce épaisse de *Spirogyra*, que je décrirai ci-dessous. Elle a été récoltée les 12 et 13 Juin 1889, à 7^h 30' du soir dans un fossé aux environs d'Utrecht. Il y avait à cette heure du soir abondance de cellules à divers stades de division. Je n'ai pu cultiver cette plante dans le laboratoire pendant un espace de temps quelque peu considérable.

Un grand nombre de filaments furent plongés immédiatement dans le mélange de Flemming (acide chromique 0,75 %, acide osmique 0,4 %, acide acétique 4%). Ils y restèrent quatre jours. Après avoir été bien lavés à l'eau pure, ils furent mis dans un dialyseur, renfermant à l'intérieur de l'eau et à l'extérieur de l'alcool à 95 %, renouvelé de temps en temps. Le passage de l'eau à l'alcool s'effectue ainsi sans que les objets se ratatinent en aucune façon. Quelques-uns des filaments ayant passé par ces liquides furent reconnus impropres à être ultérieurement employés, parce que le contenu

¹⁾ On peut déduire de ces observations que les curieux plissements de la paroi vacuolaire (tonoplaste), décrits en détail par M. de Vries dans les *Ber. d. Deutsch. bot. Ges.* VII, 1889, p. 19, et se présentant souvent dans des conditions anormales, se rencontrent dans les cellules normales chaque fois que la division cellulaire a lieu, et doivent donc être considérés comme des phénomènes ordinaires.

protoplasmique s'était plus ou moins contracté. Mais la plupart d'entre eux ne présentaient pas trace de modification et les cellules de ces filaments offraient un contenu protoplasmique admirablement bien conservé. D'autres expériences furent faites sur une autre grande espèce de *Spirogyra*, en traitant les filaments à l'acide picrique dissous dans l'alcool à 50 %, ou bien à l'acide picro-sulfurique (Fol), ou bien encore en les plongeant dans une solution aqueuse à 1 % de sublimé corrosif; mais ces divers liquides donnèrent des résultats de beaucoup inférieurs à ceux obtenus avec la liqueur de Flemming. On réussira encore avec l'acide chromique à 1 %, mais des matériaux traités de cette manière sont bien moins propres au colorant nucléaire que j'ai employé.

Le but des manipulations suivantes est d'enrober dans la paraffine de petits morceaux des filaments, de manière que l'on puisse en faire des séries de coupes successives. J'ai eu déjà l'occasion de décrire ailleurs la méthode générale conduisant à ces résultats ¹⁾. Mais comme les objets employés ici sont quelque peu difficiles à traiter et nécessitent des précautions toutes spéciales, je décrirai brièvement le procédé entier, dans l'espoir qu'il sera possible par là de contrôler mes observations.

L'idée première de la méthode que je vais décrire est due à M. Kultzschtzky ²⁾.

On choisit quelques filaments renfermant des figures caryocinétiques aux stades voulus, et on les partage en fragments d'un à deux millimètres de longueur, renfermant de dix à vingt cellules. On porte ces fragments au moyen d'une fine pipette dans une capsule de verre renfermant une solution à 6 % de celloïdine sèche, cornée, dans un mélange à parties égales d'éther et d'alcool à 90 %. Une coloration légère du liquide au moyen d'un peu de violet de gentiane permet de

1) *Dodonaea*, 1890, p. 325.

2) *Zeitschr. f. wissensch. Mikr.* IV, 1887, p. 48.

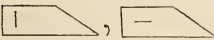
distinguer plus facilement les objets dans les manipulations ultérieures. Il faut dans cette solution une certaine quantité d'eau; jamais on n'emploiera d'alcool absolu.

Les objets restent quelques minutes dans le liquide et sont alors portés, avec une goutte de la solution de celloïdine, et au moyen d'une pipette, sur un porte-objets. La goutte de liquide s'étale et forme une mince couche renfermant en son milieu le filament à étudier. En peu d'instans il apparaît une membrane à la surface, et l'on place alors la plaque dans un verre renfermant de l'alcool à 95 ou 96 %. Bientôt la couche de celloïdine prend une certaine consistance, et l'on peut, en se servant d'un rasoir comme d'un ciseau, la couper en morceaux d'un centimètre carré environ, dont chacun renferme un fragment de Spirogyra. Il est dès lors très-facile d'enlever ces morceaux de la lame de verre. On les porte de nouveau dans de l'alcool à 96 %, qu'on aura coloré dans cette circonstance un peu plus fort à l'aide de violet de gentiane ou de quelque autre colorant, opérant par exemple de manière que le liquide perde sa transparence. Les morceaux de celloïdine restent dans ce liquide 1¹/₂ heure ou davantage; ils y prennent une consistance homogène et une couleur très-foncée.

Il sera nécessaire à présent de remplacer l'alcool par de l'huile d'origan (*Oleum Origanis vulgaris*), afin de pouvoir transporter les objets dans la paraffine. Mais ceci réclame quelques précautions, car la celloïdine n'a pas pénétré dans les cellules, et le passage de l'alcool à l'huile d'origan peut facilement faire râtiner les objets. Quelquefois, et surtout si les cellules ne renferment que des noyaux au repos il suffira, avant de porter les morceaux de celloïdine dans l'huile d'origan pure, de les laisser séjourner quelque temps dans un mélange de six parties de cette essence et d'une partie d'alcool à 96%. Dans la majorité des cas cependant, et surtout si l'on a affaire à des cellules en division, ces précautions sont absolument insuffisantes. La seule manière de procéder réellement sûre, c'est de verser dans un petit verre cylindrique un peu du mélange men-

tionné ci-dessus (et non de l'huile d'origan pure), et de recouvrir le liquide, au moyen d'une fine pipette, et si prudemment qu'il n'y ait pas mélange, d'une couche épaisse d'alcool coloré. Les morceaux de celloïdine descendront rapidement sans perdre leur coloration jusqu'à la surface de séparation des deux liquides, et gagneront alors très-lentement le fond. Au bout d'une ou deux heures on pourra les transporter sans danger dans l'huile d'origan pure. Si l'on examine à présent au microscope les filaments de Spirogyra renfermés dans les morceaux de celloïdine, on ne verra pas trace de retrait, et l'on pourra de plus se convaincre que les cellules qui ont été ouvertes lors de la section des filaments sont remplies de celloïdine. Cela résulte à toute évidence du fait qu'elles possèdent le même degré de coloration que le reste du morceau de celloïdine, tandis que toutes les cellules intactes, étant remplies d'huile d'origan incolore, sont bien plus légèrement colorées. On distingue d'ailleurs admirablement bien les diverses parties des cellules, quoiqu'elles n'aient reçu qu'une faible coloration.

On fera maintenant quelques esquisses préliminaires du morceau de filament que l'on traite; on dessinera d'abord l'objet entier, à un grossissement d'environ 50 diamètres, puis chaque noyau séparément, à un grossissement plus fort, 250 diamètres par exemple. J'ai reconnu qu'il est indispensable de faire ces esquisses, si l'on veut plus tard apprécier exactement les résultats obtenus.

On découpe maintenant avec précaution au rasoir les morceaux de celloïdine en fragments d'un des modèles ci-contre, , permettant de reconnaître facilement, sans examen microscopique préalable, de quel côté il faudra chercher le filament de Spirogyra et la direction précise dans laquelle les coupes devront être faites. Pour atteindre ce but, on place les morceaux de celloïdine sur sur une lame porte-objets. Les observant au microscope, à un faible grossissement, on les oriente de manière que le fragment d'algue soit

parallèle au plus long côté de la lame de verre; et il devient dès lors possible, prenant comme repère les arêtes du couvre-objets, de découper, à l'œil nu et avec précision, les morceaux de celloïdine dans la direction voulue.

C'est de nouveau un travail fastidieux de porter ces morceaux dans la paraffine, à cause de la grande tendance des cellules à se ratatiner. Mes expériences m'ont appris qu'il faut passer successivement par des solutions à 15, 30, 45, 60, 75 et 90% de paraffine dans l'huile d'origan. On conserve ces solutions dans de petits vases de verre bien bouchés, qui n'en renferment qu'une petite quantité, de manière que l'on puisse toujours aisément enlever les objets à la spatule. Un séjour de 10 à 15 minutes dans chacune des solutions suffit. Si l'on examine enfin au microscope les objets ainsi traités, dans de la paraffine pure et en fusion, on ne verra pas trace de modification dans les cellules. Finalement on enrobe les fragments de la manière ordinaire dans un bloc rectangulaire de paraffine, sur lequel on verse de l'eau froide du moment qu'il commence à se refroidir et qu'une mince membrane apparaît à la surface.

Quand le bloc de paraffine a été réduit, au moyen du rasoir, aux dimensions voulues, le morceau de celloïdine, de couleur foncée, apparaît par transparence, et il est facile maintenant de lui donner sur le microtome une position telle que son bord tranchant, indiquant le sens des coupes à faire, soit parallèle au tranchant du rasoir. On peut, en procédant ainsi, arriver à un degré de précision vraiment surprenant; et il n'y aura pas la moindre difficulté à faire une série de coupes longitudinales d'un filament de *Spirogyra*, toutes parallèles à son axe.

La majorité des coupes décrites dans cette note ont été faites au microtome de de Groot ¹⁾. La plupart d'entre elles ont une épaisseur de 5, quelques unes de 10 μ .

¹⁾ *Zeitschr. f. wiss. Mikr.* IV, 1887, p. 145.

Le ruban de coupes obtenu est porté sur une lame de verre et examiné à un faible grossissement, afin de découvrir les coupes qui renferment des portions du filament de Spirogyra. On voit alors une fois de plus que seules les cellules ayant été ouvertes renferment de la celloïdine. Leur contenu est complètement transparent, comme la celloïdine environnante. Quant aux cellules demeurées intactes, elles ne renferment que de la paraffine, qui montre la même structure contournée que les parties des coupes enveloppant la celloïdine. Ceci prouve en même temps que la paraffine a pénétré dans les cellules à travers le revêtement de celloïdine. Dans un petit nombre de cas on rencontre dans les cellules de petites cavités vides; ces cellules ne sont évidemment d'aucune valeur pour l'observation. J'ignore la cause de ce défaut, et je n'ai pu l'éviter toujours.

On colle maintenant avec de l'albumine, de la manière ordinaire, sur une lame porte-objets, la partie du ruban renfermant les coupes. Si les coupes se sont un peu ridées, on y remédiera d'abord en déposant le ruban pendant quelques instants à la surface d'une cuvette d'eau tiède, mais le plus souvent on pourra se passer de cette précaution.

Les porte-objets, chauffés, sont mis dans l'essence de térébenthine pour dissoudre la paraffine, puis dans l'alcool à 95% pour enlever l'essence. On passe successivement par deux verres de chaque liquide. Il faut que les porte-objets ne restent dans la térébenthine que le plus court possible, pas plus d'une heure par exemple. Ce réactif, en effet, a une action très-nuisible au bout d'un temps un peu long; quelquefois, il est vrai, cela n'a lieu qu'au bout de plusieurs jours. Finalement tout le protoplasme se désorganise, la matière chromatique disparaît et les membranes cellulaires se gonflent en montrant une série de fines couches superposées. J'ai toujours fait usage, pour colorer les coupes, d'une solution aqueuse très-diluée de violet de gentiane R. de Trommsdorf (une partie d'une solution concentrée dans l'alcool à 95% et mille

parties d'eau). On laisse les objets dans cette solution de une à trois heures, à une température de 60° C. On les plonge ensuite un instant dans l'alcool absolu mélangé de 1/10% d'acide chlorhydrique. De là ils passent, pour le même espace de temps, dans l'alcool additionné d'une seule goutte d'ammoniaque. Enfin on les lave très-rapidement à l'alcool absolu neutre. On ajoute alors quelques gouttes d'essence de girofle aux coupes, et celles-ci sont prêtes à être examinées. Je les ai le plus souvent montées tout de suite au baume du Canada, ou bien j'ai fait usage d'une solution de gomme dammar ou de colophane dans la térébenthine. Suivant la durée du séjour dans la solution colorante on obtient des résultats différents, et j'ai pu apprendre que cette circonstance est très apte à mettre en relief différentes structures. C'est pour cette raison que les figures accompagnant cette note ont une intensité différente. Je reviendrai là-dessus quand je discuterai les résultats de mes observations.

Si l'on désire enlever la celloïdine avant de colorer, on pourra transporter le porte-objets dans un mélange d'éther et d'alcool. Mais cela n'en vaut guère la peine, car l'essence de clous de girofle dissout rapidement presque toute la celloïdine ; et s'il en pouvait rester quelques traces, jamais je n'ai éprouvé qu'elles aient été nuisibles. Au contraire, ces îlots légèrement colorés facilitent la découverte sous le microscope des coupes peu étendues. Ceci est souvent un travail fastidieux, et presque toujours il est nécessaire de marquer d'une manière ou d'une autre, sur la lame, les endroits où l'on trouve des noyaux. Dans le cas de coupes transversales, il sera prudent de numéroter chaque noyau, les numéros en répétant d'autres déjà employés dans l'esquisse provisoire.

Si la méthode ici décrite donnait toujours de bons résultats, elle serait évidemment de grande importance pour l'étude des organismes microscopiques. Mais son application est très-difficile quand il s'agit de plantes telles que les Spirogyra, qui présentent de grandes vacuoles dans leurs cellules. J'ai dit que la celloïdine

ne pénètre pas dans les cellules intactes, et que c'est là la cause de la forte tendance à se ratatiner. Nous avons vu que cet inconvénient peut être évité en employant certaines précautions, mentionnées ci-dessus. Mais lors de la confection des coupes, la même cause produira de nouveaux effets nuisibles que je n'ai pu éliminer jusqu'à présent.

Quand le tranchant du rasoir passe de la paraffine dans la celloïdine imbue de la première substance, il n'y a aucune difficulté ; mais quand à la limite du filament inclus l'inverse a lieu, la masse de paraffine, plus molle, sera détachée de la celloïdine adjacente et quelque peu comprimée. Certaines portions de la cellule seront donc écrasées et déplacées jusqu'à un certain point. Les noyaux, situés au centre des cellules, restent souvent en place et ce fait a rendu mes observations possibles ; mais dans la majorité des cas les préparations perdent toute élégance et quelques-unes sont absolument manquées.

Pour les cellules ouvertes et remplies de celloïdine, c'est précisément l'inverse qui a lieu. Toutes leur parties restent intactes et conservent leur position primitive. Dans un petit nombre de cas, où de pareilles cellules n'avaient pas trop souffert au moment où le filament a été découpé, j'ai pu obtenir des coupes magnifiques.

On ne doit pas craindre d'ailleurs que ces cellules se ratatinent, même quand on les transporte directement de l'alcool dans l'huile d'origan ou de cette essence dans la paraffine. Si l'on pouvait trouver des moyens propres à introduire la celloïdine dans les cellules, toutes les manipulations si fastidieuses nécessitées par la présente méthode seraient superflues ¹⁾.

¹⁾ On conçoit que j'ai fait quelques essais, destinés à opérer la pénétration de la celloïdine dans les cellules ; mais jusqu'à présent je n'ai pu réussir. Je cite, à l'usage de ceux qui désireraient perfectionner la méthode, les expériences suivantes, faites sans succès :

La celloïdine fut dissoute dans l'acide acétique glacial, l'alcool absolu, l'alcool méthylique, l'acétone, l'acide acétique et l'essence de girofle. Afin de rendre la paroi cellulaire perméable à la celloïdine, j'ai traité préala-

L'emploi de cette méthode, telle qu'elle est, me permit de faire les observations suivantes.

§ 2. Observations.

Je donnerai ici en premier lieu une courte description de l'espèce de *Spirogyra* sur laquelle je fis mes observations. La fig. 19, représentant une coupe transversale de la cellule entière, rendra ma description plus compréhensible.

L'épaisseur moyenne des filaments dans l'alcool, donnée par 22 mesures, est de 135μ (minim. 120, maxim. 150μ). Leur longueur moyenne est de 100μ (35 mesures, min. 80, max. 150μ), mais à l'époque de la division elle est un peu plus grande, savoir de 158μ (18 mesures, min. 120, max. 190μ). Il semble donc exister une différence assez appréciable entre les cellules à l'état de repos et celles en division. Dans des cas spéciaux toutefois cette différence peut être très-petite ou même renversée.

Les cloisons transversales de cette espèce ne montrent pas de plis annulaires. La membrane est uniformément mince et ne présente pas de revêtement mucilagineux. Le nombre des bandes spiralées est très-variable suivant les individus. Dans la fig. 19 on en trouve 17. Souvent je les ai comptées et j'ai

blement les filaments par l'acide chromique à $\frac{1}{4}\%$, vers 60° C, par l'acide chromique à 20% , par une solution alcoolique de potasse caustique, par l'acide picrique, le chlorure de zinc, l'acide nitrique. Je n'obtins pas de meilleurs résultats en traitant les filaments de *Spirogyra* vivants par les réactifs cités.

Un séjour de 43 jours dans la solution de celloïdine n'eut aucun effet.

J'essayai d'ouvrir les cellules soit en congelant et dégelant alternativement les filaments à cinq ou six reprises, soit au moyen d'une fine aiguille, sous le microscope.

Au lieu de celloïdine j'employai la photoxyline et la silice gélatineuse.

Quelques expériences sur le thalle de *Lunularia vulgaris* montrèrent qu'ici le système d'espaces intercellulaires se remplit facilement de celloïdine, mais que celle-ci ne pénètre pas dans les cellules.

trouvé ainsi 12, 13, 14, quelquefois même 23 ou 25 bandes. Elles sont inclinées de 50° sur l'axe du filament.

Les pyrénoides étaient toujours distinctement colorés, souvent plus distinctement qu'ils ne le sont dans le cas de la fig. 19, où l'action du colorant n'a duré qu'une heure. Souvent ils avaient une teinte presque aussi foncée que le nucléole (fig. 17*e* et *h*). M. Flemming ¹⁾ a déjà observé la même chose. L'addition successive d'une solution alcoolique d'iode et de glycérine rendit très-distincts les grains d'amidon, en les colorant. Ils sont disposés circulairement autour des pyrénoides. Les filaments protoplasmiques qui soutiennent le noyau au centre de la cellule, viennent se terminer dans les corpuscules renfermant de l'amidon, et jamais ailleurs (fig. 19, 17*e* et *h*).

J'ai trouvé en abondance des filaments en voie de conjugaison. Toutes les cellules d'un même filament ne sont pas intéressées au même instant dans ce phénomène. Un grand nombre d'entre elles ne se conjuguent pas. Celles-ci deviennent très-transparentes, ne renferment pas de gouttes d'huile; leurs bandes de chlorophylle s'amincissent fortement, et les pyrénoides deviennent très-petits. Les cellules qui vont présenter la copulation au contraire ont de grands pyrénoides, remplis d'amidon, et de larges bandes de chlorophylle. L'acide osmique du mélange de Flemming y colore en noir un très-grand nombre de gouttes d'huile. Il y a certaines différences entre les cellules du filament femelle, qui poussent un prolongement vers les filaments mâles, et les cellules de ces derniers filaments qui conservent leur forme cylindrique.

Quoique j'aie observé tant de filaments en copulation, jamais je n'ai vu une seule zygospore. Toujours le contenu protoplasmique était resté en place. Comme mes matériaux ont été rassemblés deux jours de suite au même endroit, il est probable que les cellules de cette espèce de Spirogyra

¹⁾ *l. c.* p. 160.

restent en copulation un temps assez considérable avant que les zygospores n'apparaissent M. Strasburger a décrit le même phénomène ¹⁾.

Quant aux „sphères attractives” que M. De Wildeman ²⁾ a récemment décrites chez les *Sp. jugalis* et *nitida*, je n'ai pu en trouver trace, ce qui doit très-probablement être attribué à mes méthodes de coloration et de montage des coupes.

C'est un fait avéré, mais déplorable, que les espèces de *Spirogyra* présentent dans bien des cas d'insurmontables obstacles à leur identification ³⁾, nos connaissances systématiques relativement à ce genre étant encore très-défectueuses. Cela est dû en partie à un choix malheureux des caractères spécifiques. Mais on ne pourra jamais remédier radicalement à ce défaut avant qu'il soit devenu possible de cultiver ces plantes avec quelque certitude; et quiconque l'a essayé saura que souvent cela n'est pas si facile que les débutants sont parfois portés à le croire.

Il ne faut donc pas s'étonner que dans beaucoup de cas où la division cellulaire et nucléaire a été étudiée chez ces plantes, les espèces ayant servi aux observations sont demeurées douteuses ou même complètement inconnues ⁴⁾. Quant à l'espèce dont il s'agit à présent, voici tout ce que je puis en dire. En consultant quelques uns des meilleurs ouvrages systématiques sur les algues, je trouvai que seule la description du *Spirogyra crassa* Ktz. correspond, sinon d'une manière complète, du moins dans les parties les plus essentielles, avec les particularités présentées par ma plante. Celles-ci concordent aussi très-bien avec la description du *Spirogyra crassa* Ktz. par M. Strasburger ⁵⁾.

¹⁾ Zellb. u. Zellth. p. 171. Kern.- u. Zellth. p. 5.

²⁾ Sur les sphères attractives dans quelques cellules végétales. *Bull. de l'Acad. Royale de Belg.* 1891. p. 594.

³⁾ Strasburger Zellb. u. Zellth. p. 171.

⁴⁾ Strasburger Zellb. u. Zellth. p. 171. Flemming l. c. p. 315. Behrens l. c. p. 81. Meunier l. c. p. 340.

⁵⁾ Zellb. u. Zellth. p. 171 et 186.

Malheureusement elles s'accordent tout aussi bien avec la description, donnée plus tard par le même auteur, d'une autre espèce qu'il distingue du *S. crassa* Ktz. sous le nom de *S. polytaeniata* (Strasburger?)¹⁾. De plus, j'ai moi-même trouvé à Groningue une espèce de *Spirogyra* qui n'est autre, d'après les ouvrages de systématique, que le *S. crassa* Ktz., mais en même temps, à coup sûr, une autre espèce que celle ayant servi à mes observations. Ses noyaux, par exemple, au lieu d'être aplatis en disque sont sphériques.

Sauf ces réserves, j'appellerai donc *Spirogyra crassa* Ktz. l'espèce employée dans mes recherches.

Je commencerai par décrire le noyau au repos. Il est aplati et présente dans la plupart des cas une membrane très-distincte (fig. 20, 21, 23, 25). Le nombre des nucléoles varie de un (fig. 19, 23 etc.) à deux (fig. 20, 21, 28).

La forme du noyau, comme le montre une coupe longitudinale, n'est pas toujours la même. Quelquefois il est lenticulaire et épais (fig. 25), mais quelquefois aussi il est plus aplati et plus mince, de manière que les nucléoles, plus volumineux que le noyau, font saillie à la surface. On trouve fig. 20 la coupe d'un noyau de ce genre, fig. 23 une forme intermédiaire.

Dans les filaments composés de cellules courtes, dont aucune ne se trouve en division, on n'observe que des noyaux minces. On les rencontre au contraire rarement dans des filaments présentant plusieurs cellules en division; et si on les y rencontre ce n'est que dans des cellules exceptionnellement courtes. La plupart des noyaux au repos, dans des filaments de ce genre, sont volumineux. On peut en dire autant des noyaux appartenant aux cellules qui viennent de se diviser, ce qu'on reconnaît à la traînée protoplasmique qui réunit les deux noyaux-filles. Je conclus de ces faits que les noyaux minces sont véritablement au stade de repos, tandis que les

¹⁾ Kern.- u. Zellth. p. 4.

noyaux volumineux sont voisins du stade de division ou viennent de le parcourir.

Quant à la distribution de la substance chromatique dans le noyau au repos, je signalerai que seuls les nucléoles retiennent énergiquement le violet de gentiane; on peut extraire sans difficulté la matière colorante de toutes les autres parties. Cette règle s'applique aux noyaux intensément colorés (3 heures durant, fig. 20, 23, 25), comme à ceux qui le sont faiblement (pendant une heure, fig. 21).

Le protoplasme nucléaire présente une fine structure réticulée (fig. 21); mais les coupes transversales des noyaux ne permettent pas d'en distinguer grand chose.

Il est plus difficile de résoudre la question relative à la structure du nucléole.

Comme le montrent les figures, il peut se présenter trois différents cas. Certains nucléoles apparaissent comme une masse noire homogène (fig. 23, 25 et le nucléole situé le plus bas fig. 20). Les fig. 20 et 21 montrent une structure pelotonnée plus ou moins évidente; et la fig. 26 présente un nucléole isolé, dans lequel il semble que l'on puisse distinguer des vacuoles.

On ne trouve des nucléoles homogènes que chez les spécimens colorés pendant trois heures; même alors ils sont relativement rares. La structure pelotonnée est souvent très-évidente; on la rencontre dans bien des cas. Quant à la présence de vacuoles, il est plus difficile d'obtenir pleine certitude à cet égard. Mais dans plusieurs cas où de fines tranches de nucléole avaient été détachées ainsi que dans certaines coupes de $2\ \mu$ d'épaisseur faites à dessein, j'ai pu les observer de manière à ne laisser subsister aucun doute. Je ferai remarquer à ce propos que la fig. 26, étant un nucléole entier, ne donne pas une idée parfaitement exacte de la clarté avec laquelle j'eus souvent l'occasion de les voir. Je les rencontrai dans mes coupes plus fréquemment que les nucléoles homogènes, mais pas aussi fréquemment cependant que la structure en peloton.

Je passe maintenant à l'étude des noyaux qui se rencontrent dans les cellules allongées, et montrent au premier abord, par leur aspect gonflé et particulier, que le processus de division a commencé. Il faut ici des coupes transversales des filaments, car c'est ainsi que l'on verra le mieux les modifications internes.

J'appellerai d'abord l'attention du lecteur sur les fig. 22 et 30, dont les fig. 1 et 2 donnent les esquisses préliminaires. Le protoplasme montre dans les deux cas une fine structure réticulée, analogue dans ses traits essentiels à celle représentée fig. 21. Mais il y a de plus une fine structure filamenteuse, qui ne put être représentée en entier de peur d'embrouiller l'ensemble. Autant qu'il fut possible d'en juger, les parties qui en ont été copiées dans la figure étaient toutes réunies entre elles et combinées en un peloton unique, ayant son origine à l'extrémité pointue du nucléole qui est à présent légèrement piriforme. Il ne sera pas inutile d'observer que la pointe du nucléole et l'origine du filament se trouvaient exactement au même niveau. Le filament lui-même est formé d'un stroma faiblement coloré, où l'on peut voir une rangée régulière de corpuscules à coloration plus intense.

Les nucléoles présentent dans les deux figures des points un peu plus clairs, comme s'ils contenaient des vacuoles. Cette particularité est bien plus évidente dans la fig. 31 (esquisse préliminaire fig. 3), représentant le même stade chez un nucléole un peu moins coloré. Ce même nucléole présente aussi une structure pelotonnée.

La fig. 29 représente encore le même stade de la caryocinèse, mais avec un moindre degré de coloration. Ici la structure pelotonnée du nucléole est encore plus apparente. Je dois faire remarquer en outre au sujet de cette figure que l'extrémité pointue du nucléole se trouvait au même niveau que l'anse contournée à main droite, de manière que cette anse semblait en sortir. L'anse du côté gauche était située un peu plus bas.

On trouve fig. 28 *a* et *b* un nucléole faiblement coloré à un stade un peu plus avancé. C'était un noyau très-volumineux, qui permit d'en faire quatre coupes, dont je n'ai représenté toutefois que les deux coupes centrales, les deux coupes externes n'étant que des tranches de protoplasme nucléaire. Je n'ai pas omis une seule partie dans ces figures, et il est donc bien évident que l'on n'a pas affaire ici à un filament unique, mais à un certain nombre de segments renfermant de la chromatine. Les nucléoles contiennent aussi quelques filaments colorés.

L'observation de ce stade se complète par la fig. 27, correspondant à l'esquisse préliminaire fig. 4. Une seule des deux coupes renfermant des segments a été dessinée ici, et l'objet a été fortement coloré, savoir pendant trois heures. Le nucléole cependant est moins intensément coloré que dans les cas des fig. 22 et 30, mais en revanche, il montre très-clairement les vacuoles déjà signalées dans ces figures et surtout dans la fig. 31. Le plasma nucléaire présente douze ou treize segments, constitués par une substance intermédiaire faiblement colorée et quelques corpuscules de chromatine nettement délimités. Ici le réticulum de plasma nucléaire, qui faisait défaut dans les exemplaires faiblement colorés, apparaît de nouveau.

Je passe maintenant à la Pl. IV, où les fig. 32 *a* et *b* montrent les deux coupes les plus centrales d'une série de quatre coupes, pratiquées sur un noyau représenté fig. 5. Celui-ci a déjà perdu sa forme arrondie et ne montre plus trace de nucléole. Cette préparation aussi n'était que faiblement colorée. Elle montre douze segments, qui semblent uniquement formés de substance chromatique, la substance intermédiaire achromatique n'étant plus visible. La nuance du plasma nucléaire est relativement un peu plus foncée que dans les stades précédents.

Dans les deux états représentés par les figures 27 et 32, les segments ne sont nullement situés dans un plan équatorial, comme il résulte à l'évidence de ce qu'ils sont répartis sur

deux coupes et que quelques-uns d'entre eux ont dû être raccourcis dans le dessin.

Ces stades intermédiaires nous conduisent insensiblement à la plaque nucléaire. Comme tous les segments sont ici situés au même niveau, il nous est facile d'obtenir de belles préparations. C'est ce que montrent les figures 33, 35 et 37, figurées respectivement en esquisse préliminaire fig. 6, 8 et 7.

Les fig. 33 et 37 sont dessinées d'après les coupes les plus centrales de noyaux très épais, l'un renfermant douze, l'autre treize segments. Aucun de ces segments n'est absolument droit. Je n'ai pu observer qu'une seule fois treize segments; fréquemment j'en ai vu douze, et ceci est donc le nombre normal. Il suit des esquisses préliminaires qu'il n'y a pas encore eu, dans ces cas, de division longitudinale des filaments. La fig. 37 montre encore d'une manière très-évidente le réticulum de plasma nucléaire, déjà observé dans le noyau au repos et dans quelques-uns des stades de division.

La membrane nucléaire est encore parfaitement distincte dans la fig. 33, mais elle est perdue dans la fig. 37. Cette dernière figure correspond donc à un stade un peu plus avancé, conclusion corroborée par le fait que la forme anguleuse de transition présentée par le noyau dans les fig. 5 et 6 passe, fig. 7, à une forme plus arrondie, qui persistera dans les stades suivants. Les fig. 33 et 37 représentent l'une et l'autre des noyaux intensément colorés.

Nous trouvons, fig. 35, une plaque nucléaire dans laquelle la scission longitudinale a déjà eu lieu, comme on peut le voir dans l'esquisse préliminaire fig. 8. Il n'y a que peu de différence entre ce noyau et ceux des fig. 33 et 37; les segments sont pourtant un peu plus minces.

Je désire appeler l'attention du lecteur sur un stade un peu plus avancé, dont une esquisse préliminaire a été donnée fig. 9. La division de la plaque nucléaire et la séparation des deux moitiés sont bien évidentes. Je m'étais proposé de faire des coupes transversales de ce noyau; malheureusement elles

ont été faites un peu obliquement, et sont par là devenues impropres à être dessinées. Ce noyau cependant m'a montré très-clairement qu'à chaque segment en correspondait un autre exactement parallèle au premier et placé à courte distance.

J'arrive maintenant aux phénomènes qui se passent dans le fuseau nucléaire, entre les deux moitiés de la plaque nucléaire, destinées à devenir les noyaux-filles. Il sera nécessaire ici d'avoir recours à des séries de coupes longitudinales.

Dans tous les stades de la caryocinèse dont il a été question jusqu'à présent, j'ai soigneusement cherché des traces de vacuoles dans le voisinage de la plaque nucléaire, et entre ses deux moitiés. Toujours mes efforts ont été vains.

La fig. 36*a* et *b* représente deux coupes longitudinales d'un noyau, dont les plaques nucléaires se sont déjà considérablement éloignées l'une de l'autre. Les fibres du fuseau entre les deux plaques sont très-évidentes, et en deux endroits différents elles sont un peu plus épaisses. Quant à une vacuole, rien ne peut être distingué avec certitude.

La fig. 34 montre un stade plus avancé, fortement coloré, de manière que l'on ne peut reconnaître les fibres du fuseau; mais ici la présence d'une vacuole est évidente. Celle-ci n'occupe en aucun façon le centre du fuseau. C'est le stade le plus récent auquel j'ai pu observer une cavité quelconque.

Une série complète de coupes longitudinales, faites dans un stade plus avancé encore, se trouve représentée fig. 15*a—f*. Une grande vacuole, occupant ici aussi une position latérale, y est visible, et de plus on en voit apparaître quelques-unes plus petites. J'ai eu à plusieurs reprises l'occasion d'observer qu'à ce stade la présence de trois ou quatre vacuoles est une règle générale.

C'est ce que montre la fig. 38, représentant la quatrième d'une série de six coupes consécutives du noyau esquissé fig. 10. On peut en dire autant de la fig. 11. Sept coupes transversales ont été obtenues de ce noyau, et la quatrième

d'entre elles montrait dans les grandes lignes la même chose que la fig. 38, quoique les parois protoplasmiques fussent devenues plus minces et les vacuoles plus volumineuses. Au fur et à mesure que le fuseau nucléaire se dilate, une des vacuoles fait de plus en plus saillie. C'est ce qu'on voit dans la fig. 18 *a—d*, représentant quatre coupes d'un stade, dans lequel le diaphragme formant la paroi cellulaire nouvelle avait déjà atteint le fuseau nucléaire en voie d'extension. La couche protoplasmique cependant qui limite cette vacuole est d'épaisseur considérable.

On trouvera fig. 42 *a—d* quatre coupes transversales consécutives, ou des portions de coupes, provenant d'un noyau à un stade plus avancé de la caryocinèse. La fig. 13 en donne l'esquisse préliminaire; et l'on verra que la vacuole avait ici une forme quelque peu irrégulière. La direction des coupes était légèrement oblique. J'ai obtenu huit coupes. L'une de celles-ci, fig. 42*a*, est une portion de la seconde, celle fig. 42*d* une portion de la cinquième, comptant à partir de la droite de la fig. 13. Certaines parties de la couche protoplasmique enveloppant la vacuole sont donc vues par en-dessus. Elles se montrent finement striées, les stries étant un peu plus épaisses à l'équateur.

La fig. 17 *a—i* nous montre une série de coupes longitudinales, faites à un stade où la paroi cellulaire en diaphragme a pénétré un peu plus vers le centre. Ici encore on ne voit qu'une vacuole unique et volumineuse, possédant vers son équateur un diamètre plus faible, quand on le compare au stade de la fig. 18, et séparée du liquide cellulaire par une mince membrane protoplasmique. Ce n'est que dans la fig. 17*e* que peut être une petite vacuole vient s'ajouter à la grande, du côté droit.

Les stades suivants montrent toujours une vacuole unique, de forme généralement régulière. La fig. 24 entre autres représente la section médiane du noyau fig. 14.

Une série de coupes, dans un stade plus avancé encore,

est représentée fig. 16 *a—h*. Ici les noyaux-filles sont unis entre eux par un filament protoplasmique. La vacuole est toujours visible au voisinage de l'un des noyaux, mais a presque disparu au bout opposé.

Enfin, dans les fig. 40 et 41, nous voyons deux coupes presque médianes de noyaux au dernier stade de la caryocinèse. Dans la deuxième de ces figures, ce qui reste du fuseau nucléaire a été coupé en deux par la nouvelle cloison cellulaire. Il montre cependant encore sa vacuole centrale, divisée en deux portions, et même encore des traces d'une ou deux vacuoles plus petites.

Je reviens maintenant à la plaque nucléaire, que nous avons laissée au moment où les douze segments s'étaient fendus en longueur et commençaient à s'éloigner les uns des autres.

Si nous comparons les fig. 36 *a* et *b* aux fig. 34 et 15 il est évident que les segments se fusionnent. Les fragments séparés sont donc remplacés, sur les coupes longitudinales, par une plaque homogène. Mais ceci n'est qu'une apparence, comme l'apprendra un coup d'oeil sur la fig. 39. Celle-ci représente un des noyaux-filles de la fig. 12, vu par en-dessus. Un peloton assez compliqué a pris naissance, présentant des ouvertures entre ses circonvolutions.

Quand la vacuole entre les noyaux-filles s'est dilatée, comme dans la fig. 18, l'aspect du noyau change, et la plaque nucléaire a fait place à un noyau-fille, présentant un ou deux nucléoles. Mais ceux-ci ne renferment nullement au début toute la substance chromatique, comme le montrent les fig. 16 et 42, surtout la dernière. La structure, que l'on observe ici sans peine aucune, rappelle souvent les prophases de la caryocinèse; on voit un ou deux nucléoles et un grand nombre de fragments chromatiques plus petits, généralement distribués en traînées dans une matière intermédiaire légèrement colorée. Celle-ci toutefois n'apparaît pas comme un filament unique, semblable à celui des fig. 22, 30 et 31; c'est à n'en pas douter un réseau. Finalement les fragments chromatiques

plus petits disparaissent; il reste un ou deux nucléoles et le noyau revient à son stade de repos.

Mes observations relatives à la caryocinèse étant ainsi rapportées je mentionnerai en peu de mots celles que j'ai pu faire sur la relation entre ce phénomène et la division cellulaire.

J'ai un jour pu observer les premières traces d'une cloison transversale en forme de diaphragme dans une cellule dont le noyau avait atteint le stade de la fig. 32, les segments venant d'être formés. Mais c'était un cas exceptionnel. Partout ailleurs, dans ce stade de la caryocinèse ou dans les stades précédents, la formation d'une cloison cellulaire n'avait pas encore commencé. Du moment toutefois que la plaque nucléaire était visible, et sans qu'il y eût apparence de division longitudinale, la paroi cellulaire transversale venait de faire son apparition. Il en était ainsi par exemple dans les cellules correspondant aux fig. 33 et 37. Dans la cellule dont le noyau se trouve représenté fig. 35 le diaphragme avait déjà pénétré un peu plus loin, mais sans dépasser cependant $\frac{1}{11}$ du rayon de la cellule.

Le stade de la plaque nucléaire non encore divisé longitudinalement correspond donc au premier début de la division cellulaire.

Cependant ce processus peut quelquefois être retardé. C'est ainsi que la cellule renfermant le noyau représenté fig. 9 ne montrait pas trace de division, quoique les deux moitiés de la plaque nucléaire se fussent déjà séparées. Je trouvai même deux cellules, renfermant des noyaux au stade de la fig. 36, dans lesquelles la formation d'une paroi cellulaire n'avait pas commencé.

Je rapporterai enfin le cas d'une cellule, dans laquelle la caryocinèse avait presque pris fin, renfermant en effet deux noyaux, réunis par un simple cordon protoplasmique sans vacuole. Cependant le diaphragme ne s'était avancé que d' $\frac{1}{4}$ du rayon dans la cavité cellulaire. Mais ces noyaux n'étaient

pas normaux. Ils s'étaient colorés d'une manière irrégulière, et des nucléoles n'étaient pas visibles.

Sur des coupes transversales, les cloisons cellulaires séparant les noyaux sont distinctement visibles. Elles ne sont pas fortement colorées, mais cependant d'une manière suffisante, comme le montre la fig. 19. Elles sont rarement parfaitement planes; le plus souvent elles font légèrement saillie du côté de l'une des cellules-filles.

Il résulte de cette disposition qu'une cloison cellulaire de cette nature est généralement répartie sur deux coupes, l'une renfermant une portion centrale, circulaire, de la cloison, l'autre un diaphragme, dans lequel la partie centrale s'adapte parfaitement. On ne trouve pas trace de bande de chlorophylle contre ces parois. Mais si la division n'est pas complète, si un simple diaphragme de substance cellulaire s'observe, on voit que les rubans chlorophylliens dépassent le diaphragme et font saillie dans la cellule même d'une moitié de rayon. Ils sont obliquement placés, et rappellent un diaphragme iris à moitié fermé, avec cette différence que les bandes laissent entre elles un espace plus ou moins considérable.

§ 3. Résultats.

En rassemblant les conclusions que l'on peut tirer de mes observations, on devra toujours se rappeler que celles-ci ont été faites sur des objets durcis.

Les faits nouveaux les plus importants que j'ai pu établir sont d'ailleurs tels qu'on ne pourra probablement pas avant quelque temps les observer dans la cellule vivante.

Je crois cependant très-probable que ces phénomènes, tels que je les ai décrits, se passent essentiellement ainsi dans les noyaux vivants. Les faits nouveaux rapportés dans ce travail ont trait surtout aux stades de transition entre certains autres stades bien connus de la caryocinèse, qui s'observent facilement sur les cellules vivantes, chez les *Spirogyra* aussi bien que chez d'autres organismes. Ces stades principaux se re-

trouvent avec la plus minutieuse exactitude dans mes préparations, et l'on peut en dire autant de toutes les autres parties de la cellule comme du noyau. Il ne peut donc y avoir, à mon avis, d'objection à considérer les stades de transition eux-mêmes comme dignes de foi; à moins qu'il n'y ait des raisons sérieuses, faisant juger inefficaces, dans le cas actuel, les méthodes employées. Je ne puis cependant découvrir des raisons de ce genre; et je n'hésite donc pas à déduire de mes observations certaines conclusions relatives aux changements de forme et aux mouvements qui s'accomplissent dans le noyau. Mais je n'étendrai pas, comme l'ont fait certains auteurs, mes déductions aux forces qui déterminent ces phénomènes.

Il me reste encore, avant de discuter mes résultats, à dire un mot des procédés de coloration employés. Le violet de gentiane est un des meilleurs colorants nucléaires, et l'on ne trouverait guère son pareil quand il s'agit de mettre en évidence les éléments du noyau que l'on appelle chromatiques, et les modifications qu'ils subissent durant la caryocinèse. Mais il faut en même temps se rappeler que certaines parties de la cellule, qui n'ont aucun rapport avec les éléments nucléaires chromatiques, sont tout aussi avides ou même plus avides du colorant employé ici.

L'observation de M. Flemming¹⁾, suivant laquelle les pyrénoides fixent les couleurs d'aniline avec une énergie presque égale à celle du nucléole, a pu être vérifiée dans le cours de ces recherches. On peut en dire autant, mais dans une moindre mesure, de la paroi cellulaire (fig. 19). C'est d'ailleurs un fait curieux que les bandes spiralées des trachées fixent, chez les plantes les plus diverses, le violet de gentiane avec une énergie réellement surprenante. Dans des préparations faites avec l'intention d'étudier les noyaux, mais traitées trop longtemps par l'alcool acide, de manière que la coloration nucléaire avait disparu, les bandes spirales étaient restées violet

¹⁾ *l. c.* p. 160, Pl. IVa, fig. 47.

très-foncé. Je possède aussi des préparations d'ovules de *Scilla sibirica*, etc., faites il y a déjà quatre ans et colorées au violet de gentiane. Jadis ces coupes présentaient des noyaux bien colorés; aujourd'hui la coloration a disparu partout, sauf dans les bandes spiralées qui ont conservé leur éclat primitif. Je ne doute pas que l'emploi de ce colorant et d'autres analogues n'ait une grande importance pour l'étude de la distribution et du développement des vaisseaux spiraux.

Ces faits étant établis, il sera nécessaire d'en tenir compte en appréciant les résultats de ces recherches. On verra, je pense, dans la suite que je me suis tenu à cette règle.

Une seconde observation relativement à la coloration: j'ai fait usage de ce que beaucoup d'auteurs appellent non sans raison la méthode régressive. On se rappellera que dans ce procédé toutes les parties de la cellule et même l'albumine au moyen de laquelle les objets ont été collés à la lame de verre sont d'abord très-intensément colorés, et qu'ensuite, au moyen d'alcool légèrement acidulé, on extrait plus de matière colorante de certains endroits des coupes que d'autres.

Le temps pendant lequel les objets restent dans la solution colorante est très-important au point de vue du résultat à obtenir. Si les objets y restent très-longtemps, quelques heures par exemple et si en même temps l'extraction est modérée, il peut arriver que toutes les parties de la cellule: la paroi, le protoplasme, le noyau, etc., se colorent avec à peu près la même intensité. Si l'on modifie les détails de l'opération, on pourra arriver à réaliser toutes les gradations possibles, jusqu'à ce que les nucléoles soient presque seuls colorés.

Sachant ceci, on ne saurait appliquer ces colorants comme des espèces de réactifs chimiques, mettant en évidence les substances dites chromatiques à l'exclusion de toutes les autres. Mais d'autre part cette méthode a plusieurs avantages quand il s'agit de faire ressortir certaines parties qui se distinguent par leur affinité pour l'un ou l'autre réactif particulier. Un long séjour dans la matière colorante fera que même les parties peu

chromatiques se coloreront aussi et masqueront plus ou moins les portions plus avides du colorant. Un séjour limité fera que les éléments peu chromatiques restent invisibles, ceux qui le sont davantage devant plus ou moins distincts.

Je ferai un large usage de ces considérations en déduisant les résultats de mon travail.

Pour ce qui concerne d'abord le plasma nucléaire je puis confirmer que dans le noyau à l'état de repos il se trouve enveloppé d'une membrane distincte, qui reste visible même durant la caryocinèse jusqu'au stade de la plaque nucléaire (fig. 33), mais disparaît bientôt après (fig. 35, 37). Dans les noyaux-filles, représentés fig. 15 et 39, elle n'a pas encore reparu. Cela a eu lieu dans la fig. 42

Le plasma nucléaire lui-même présente, dans plusieurs stades de la division, un fin réticulum, qui persiste jusqu'à l'apparition de la plaque nucléaire, mais n'est cependant visible que sur les objets intensément colorés, comme on le verra à l'évidence en comparant les fig. 21, 22, 30, 31, 27 et 37 aux fig. 28, 32, 33 et 35. Le réticulum dessiné par M. Fleming ¹⁾ est beaucoup plus grossier que celui que j'ai observé, et qui répond mieux à la structure représentée par M. Meunier dans plusieurs de ses figures. Dans les stades succédant à celui de la plaque nucléaire cette structure disparaît en même temps que la membrane, au moment où les protoplasme nucléaire et cellulaire se fusionnent.

Je n'ai pu retrouver ce réticulum dans les jeunes noyaux-filles; tout au moins me semble-t-il douteux que le réticulum plus grossier représenté fig. 42 *a* et *b* corresponde à celui des figures relatives au noyau-mère.

Quoiqu'il en soit, il est certain que le protoplasme du noyau au repos ne renferme pas en quantité appréciable les substances qu'au point de vue de leur affinité pour le violet de gentiane on pourrait comparer à celles qui formeront plus tard la

¹⁾ l. c. Pl. IIb, fig. 30a.

figure dite chromatique. Je ne puis que confirmer à ce propos les observations des auteurs cités plus haut.

J'arrive maintenant à la structure du nucléole, ce qui nous conduira à l'étude de la figure chromatique. Comme il n'est pas facile d'en étudier la structure, j'ai non seulement fait les observations déjà décrites, mais j'ai de plus répété celles de M. Meunier, relatives à cet organe ¹⁾. J'ai fait usage à cet effet d'une espèce de Spirogyra à filaments épais, déjà mentionnée p. 331. Je ne lui donnerai pas de nom pour les raisons énumérées au même endroit.

Je plongeai des filaments de cette plante dans une goutte d'une solution de carmin ammonio-acétique dans l'eau („Carminsaures ammoniak" de Grübler, Hoyer) auquel on a ajouté une trace d'ammoniaque. S'il y a trop d'ammoniaque, la coloration n'a pas lieu. J'écrasai alors les filaments entre la lame et le couvre-objets, ce qui mit en liberté plusieurs des nucléoles, qui vinrent flotter dans le liquide. D'autres restèrent en place, mais tous se colorèrent. Au bout de quelques minutes je remplaçai le liquide par de l'alcool à 50 ou 96%, et de temps en temps je mis une goutte de glycérine au bord de la lamelle couvrante, ce qui permet d'observer la préparation plus longtemps, sans que celle-ci s'altère. Les résultats obtenus concordent en général avec ceux de M. Meunier, quoique je n'aie pu obtenir des préparations aussi nettes que les fig. 33—37 de cet auteur.

Sur 116 nucléoles libres que j'eus l'occasion d'observer, j'en trouvai 29 dans lesquels la structure pelotonnée était réellement visible, parce que les anses étaient plus ou moins éloignées les unes des autres. J'ai pu me convaincre sur les mêmes objets que la substance colorante rouge caractéristique des noyaux était contenue dans le peloton. Dans 64 des nucléoles la même structure était moins évidente, mais cependant probable au plus haut degré. Je n'ai pu déceler aucune

¹⁾ l. c. p. 370.

structure dans 21 nucléoles; et 2 autres me montrèrent des points circulaires plus transparents, ressemblant à des vacuoles.

Le lecteur se rappellera que dans les objets dont il a été question dans un des paragraphes précédents, j'ai pu voir un petit nombre de nucléoles colorés d'une manière homogène. Plusieurs autres présentaient une structure pelotonnée et beaucoup d'autres renfermaient des vacuoles.

L'apparence homogène de quelques-uns des nucléoles s'explique aisément par une coloration très-intense (voir p. 332). Comme d'ailleurs il y en a peu de cette nature, on ne voit pas pourquoi même dans ce cas toute structure ferait défaut.

Dans bien des circonstances j'ai pu constater la présence de vacuoles avec le plus grand degré de certitude que l'on puisse atteindre sans faire la plasmolyse. Un des figures de M. Flemming ¹⁾ montre la même chose. Je fixerai ensuite l'attention du lecteur sur les nucléoles représentés fig. 22 et 30, et surtout ceux des fig. 31 et 27.

On y voit des vacuoles très-évidentes dans les nucléoles intensément colorés, qui ont perdu en tout ou en partie leur substance chromatique. Des objets légèrement colorés, tels que ceux des fig. 29 et 28, ne montrent rien de pareil.

Je déduis de tout ceci que le nucléole à l'état de repos renferme souvent des vacuoles. Même il ne me paraît nullement improbable qu'il en est toujours ainsi, mais que quelquefois leur petitesse, et de plus un faible degré de coloration, les font échapper à l'observation.

Le fait que dans les nucléoles normaux des plantes et des animaux des vacuoles sont fréquemment observables est d'accord avec cette manière de voir. Cela est si vrai que M. Flemming ²⁾ prend texte de ses observations pour regarder sinon comme certaine, du moins probable, la présence générale de vacuoles nucléolaires.

¹⁾ l. c. Pl. IIb, fig. 30a.

²⁾ l. c. p. 151.

M. Meunier ne les a pas vues. Moi-même je ne pus les observer quand je répétais ses expériences, sauf dans un petit nombre de cas Ceci toutefois ne me paraît pas incompatible avec l'opinion que je viens d'exprimer. Dans ces expériences en effet les nucléoles vivants furent portés de leur milieu naturel dans le liquide destiné à les tuer et les colorer, mais impropre à fixer le protoplasme dans sa forme primitive. Il ne faut donc pas s'étonner que les vacuoles extrêmement délicates disparaissent par ce traitement.

M. Meunier ¹⁾ d'ailleurs, quoique considérant en général l'apparition de vacuoles comme un phénomène pathologique, les a cependant observées aussi dans les noyaux normaux.

Quant à la structure pelotonnée du nucléole, on se rappellera qu'elle a été observée non seulement dans le noyau au repos (fig. 20 et 21), mais que toujours elle apparaît dans les premiers stades de la caryocinèse, à condition que la coloration ne soit pas trop intense (fig. 31, 29, 28). Dans les cas nombreux où des vacuoles ont été observées, l'existence simultanée d'une structure pelotonnée ne me semble pas exclue (fig. 26). Si l'on ajoute à ceci les expériences au carmin faites par M. Meunier, que j'ai répétées sensiblement avec les mêmes résultats, je me crois amplement fondé à conclure que la structure pelotonnée se rencontre généralement dans les nucléoles. Toutes les observations montrent ensuite que le filament pelotonné renferme les substances chromatiques du noyau.

Résumons ce qui précède. Je me trouve conduit à conclure que dans le nucléole au repos il existe un ou plusieurs filaments qui fixent énergiquement les colorants nucléaires et sont enroulés en peloton. Le nucléole renferme toujours de plus un certain nombre de vacuoles très-petites. Souvent on a pu les observer, non seulement dans le *Spirogyra*, mais encore chez d'autres plantes; et il est si facile d'expliquer leur absence

¹⁾ l. c. p. 345.

dans d'autres cas qu'il me semble préférable d'admettre qu'elles sont toujours présentes, plutôt que d'attribuer au nucléole une structure variable, des vacuoles pouvant ou non s'y rencontrer.

Il est certain d'autre part que la substance chromatique n'existe pas en quantité appréciable en dehors du nucléole au repos. Ce fait est de grande importance quand on songe que cette substance ne se rencontre au stade de la plaque nucléaire que dans les douze segments du noyau.

Tout ceci s'accorde parfaitement avec l'opinion, exprimée par plusieurs auteurs, suivant laquelle le nucléole fournit la substance chromatique des segments.

La seule objection qu'on puisse lui opposer, c'est que l'on ne connaît pas de stades transitoires entre les nucléoles et les segments. Mais cette objection est réfutée par mes observations, et les fig. 22, 30, 31, 29, 28, 27 et 32 ont à ce point de vue de l'importance. Je crois que l'on peut en tirer les conclusions qui suivent. La substance chromatique qui formera les segments quitte le nucléole à un stade peu avancé et passe dans le plasma nucléaire. A ce moment, le nucléole change de forme, devenant pointu d'un côté, par où la substance chromatique l'abandonne. Celle-ci apparaît alors dans le plasma nucléaire comme une série de petits corps réunis entre eux par un filament chromatique, le tout formant un espèce de collier. Il en résulte un peloton, renfermant la substance chromatique (fig. 22, 30, 31).

La substance chromatique semble être exprimée par une ouverture du nucléole ¹⁾. L'origine du filament qui réunit les

¹⁾ On peut naturellement se représenter aussi que le nucléole se vide par succion de la part du plasma nucléaire. Mais ceci est moins probable, parce que le nucléole ne se contracte ou ne s'aplatit pas, mais conserve jusqu'au bout sa forme globuleuse. Ceci posé, on se demandera ce qui produit la pression régnant dans l'intérieur du nucléole, qui chasse le contenu chromatique hors de celui-ci. Je ne puis m'empêcher de croire que l'augmentation de volume des vacuoles peut parfaitement fournir la pression nécessaire. On trouve en effet des vacuoles dans le nucléole, quand toute

anses est peu claire. Il se peut qu'il résulte du plasma nucléaire, avant que la chromatine ait quitté le nucléole, ou bien du nucléole lui-même. Cette dernière supposition est cependant moins probable, car dans ce cas on devrait rencontrer des nucléoles n'émettant qu'un filament court. J'ai examiné un nombre passablement grand de noyaux à ce stade, dont quelques-uns ne renfermaient pas encore beaucoup de substance chromatique dans le filament; mais toujours le peloton remplissait le noyau entier, comme dans les fig. 22, 30, 31.

Je crois donc probable que le filament se forme d'abord du plasma nucléaire et que la chromatine vient le remplir dans la suite.

Quoiqu'il en soit, j'ai pu montrer que la formation des segments nucléaires aux dépens du nucléole est accompagnée de l'apparition d'une structure spéciale, et ce fait me semble avoir son importance.

A ce moment, les éléments chromatiques du filament commencent à se souder en certains endroits, jusqu'à ce qu'enfin le filament se trouve partagé en 12 anses, dont chacune renferme de la substance chromatique. Il en a été ainsi fig. 27 et 28, et dans la première de ces figures on voit encore que les segments possèdent un substratum faiblement coloré, et que les fragments chromatiques ne sont pas encore tous fusionnés.

Dans la fig. 32 cependant cette fusion est complète et l'on voit 12 segments uniformément colorés. Le nucléole vide a disparu; mais on peut voir sur des objets à coloration intense que peu d'instantes auparavant (fig. 27) un certain nombre de vacuoles s'y rencontrent.

Quant au nombre des segments, j'ai déjà fait remarquer que, d'accord avec M. Strasburger, j'en ai trouvé 12. Dans un

la substance chromatique est éliminée et que les segments ont pris naissance. Mais quoique cette supposition rende parfaitement compte des faits rapportés ici, je crois qu'il serait prématuré de vouloir la discuter déjà comme une hypothèse scientifique.

seul cas, représenté fig. 37, j'en ai vu treize. Ce cas n'est pas isolé, M. Strasburger et d'autres auteurs ayant mentionné quelques exceptions de ce genre chez d'autres plantes ¹⁾).

Je devrai dire encore quelques mots du phénomène de la scission longitudinale que présentent les segments nucléaires. On sait que d'après la plupart des auteurs, et non sans raison, les moitiés des segments résultant de la division se séparent et, prenant des directions différentes, contribuent chacune à former un noyau-fille différent. Jamais les deux moitiés d'un des segments ne se dirigent vers le même noyau-fille.

Ce curieux phénomène a été nommé par M. Flemming hétéropolie. ²⁾

Beaucoup d'auteurs pensent que le noyau est le siège des caractères héréditaires ³⁾. Les phénomènes de la fécondation fournissent les preuves les plus importantes à l'appui de cette hypothèse. Il est certain que le phénomène d'hétéropolie apporte un nouvel argument de réel poids en sa faveur. Car s'il s'agit du partage des caractères héréditaires, il ne peut être que naturel que la division du noyau en parties égales ait lieu avec toute l'exactitude possible. L'hétéropolie est sans doute un phénomène singulièrement propre à atteindre ce but. Et à ce point de vue, si l'hétéropolie existe, il est très-important qu'elle soit partout parfaitement constatée. Malheureusement il n'en est pas ainsi. La plupart des auteurs l'admettent tacitement, mais le nombre des observations qui servent à l'appuyer est très-restreint. Il ne faut d'ailleurs pas s'en étonner. On ne peut en effet observer quelque chose de ce phénomène dans les cellules vivantes; et les images présentées par les objets qui ont subi l'action de certains réactifs sont le plus souvent

¹⁾ Strasburger. Kern- u. Zellth., p. 49.

²⁾ Flemming *Arch. f. mikr. Anat.* Bd. 37, 1891. p. 717.

³⁾ de Vries. *Intracellulare Pangenesis*, p. 166, ss. O. Hertwig. *Die Zelle u. die Gewebe* p. 257. A. Weissman. *Das Keimplasma. Eine Theorie der Vererbung*, p. 31.

si compliquées qu'il est impossible d'en déduire autre chose que des résultats hypothétiques.

Ainsi, quoique j'accorde que dans un petit nombre de cas l'hétéropolie ait été suffisamment prouvée, je crois cependant utile de chercher des faits nouveaux à l'appui de l'universalité de ce phénomène.

Chez le *Spirogyra*, l'état des choses est très-simple, et les observations de M. Strasburger ainsi que les miennes propres démontrent, je crois, à l'évidence qu'ici l'hétéropolie existe.

Si, au stade représenté fig. 33 et 37, les segments se partagent longitudinalement et se séparent, sans changer autrement leurs positions relatives, l'hétéropolie en résultera. Mais chez la plupart des autres plantes, pour que ce phénomène ait lieu, il faut des mouvements complexes qui devront être étudiés avant que l'on puisse conclure à l'hétéropolie.

Il suffit donc, dans le cas du *Spirogyra*, de prouver qu'il n'y a pas de déplacement des anses chromatiques dans l'intervalle qui sépare la division longitudinale des segments, et l'écartement de leurs moitiés. Si ces déplacements font défaut, l'hétéropolie sera, chez le *Spirogyra*, un fait établi.

Je crois qu'à ce point de vue deux des figures de M. Strasburger ¹⁾ et mes fig. 8 et 35 sont concluantes. Je déduis de l'explication des planches de M. Strasburger ²⁾ que ses deux figures représentent le même noyau vu de deux côtés différents; et il en est sans aucun doute ainsi de mes deux figures. La fig. 18 *a* de M. Strasburger et ma fig. 8 montrent à l'évidence que la division a déjà eu lieu; et c'est donc à présent que des changements de place empêchant l'hétéropolie, s'ils arrivent, devraient se rencontrer. La fig. 18 *b* de M. Strasburger et ma fig. 35 ne montrent rien de ce genre, mais ressemblent aux fig. 33 et 37, dans lesquelles il n'y a pas eu de division longitudinale, comme il ressort des

¹⁾ Kern u. Zellth. Pl. I, fig. 18*a*, 18*b*.

²⁾ *l.c.*, p. 251.

esquisses préliminaires de ces noyaux, fig. 6 et 7. La seule différence, c'est que les segments de la fig. 35 sont, par suite de la scission, devenus un peu plus minces que ceux des fig. 33 et 37. J'appellerai ensuite l'attention du lecteur sur les coupes obliques du noyau représentées fig. 9 et mentionnées p. 335.

Mes observations n'ajoutent pas grand-chose à nos connaissances sur la reconstruction des noyaux-filles aux dépens des moitiés de la plaque nucléaire. Je vis à plusieurs reprises des stades tels que ceux représentés fig. 39, dans lesquels les segments s'étaient fusionnés par leurs bouts en un disque, où subsistaient des ouvertures. Les fig. 16 *b* et *g*, et surtout les fig. 42 *a* et *b* représentent un stade ultérieur, qui concorde très-bien avec les observations de M. Strasburger citées p. 318. Je n'ai pu observer jusqu'à présent des stades intermédiaires.

J'ajouterai encore quelques remarques au sujet de la nature et du développement des vacuoles dans le fuseau nucléaire. Comme M. Behrens, j'ai essayé de résoudre la question de savoir si avant l'apparition des vacuoles dans le fuseau, elles sont déjà présentes dans le protoplasme du noyau, pénétrant peut-être dans la suite entre les moitiés de la plaque. Souvent, en dessinant les esquisses préliminaires à un faible grossissement, j'ai vu des images tendant à faire admettre pareille explication (voir p. ex. fig. 6). Mais si l'on ne fait pas de coupes longitudinales, on ne peut arriver à une certitude absolue, et à deux reprises des coupes longitudinales ne me montrèrent pas ce que les esquisses préliminaires auraient fait croire.

Je ne puis donc dire, d'après mes observations, que les vacuoles situées entre les noyaux-filles sont probablement déjà présentes dans le noyau au repos. Mais elles démontrent bien moins encore une néo-formation de vacuoles dans le fuseau nucléaire. Cette question doit provisoirement rester sans réponse.

Des noyaux tels que celui de la fig. 34 me montrèrent que la vacuole apparaissant en premier lieu occupe en général une position latérale. Bientôt il en apparaît un plus grand

nombre, de manière que dans les stades tels que ceux des fig. 10, 11, 15 et 38 on en rencontre quelques-unes séparées les unes des autres par des parois protoplasmiques. Mais une d'entre elles ne tarde pas à dépasser les autres par ses dimensions (fig. 15), et dans les stades ultérieurs (fig. 18 etc.), il semble donc plus n'exister qu'une seule vacuole. Les fig. 15, 17 et 41 montrent cependant qu'il peut en persister de plus petites. Ces diverses observations tendent à faire croire que la plus grande vacuole refoule les plus petites. L'éventualité que quelques-unes se fusionnent n'est cependant pas exclue.

La couche protoplasmique enveloppant la grande vacuole est d'abord très-épaisse et reste épaisse alors même que les dimensions équatoriales de la vacuole ont atteint leur maximum (fig. 18); mais dans la suite elle devient beaucoup plus mince. Quand la vacuole se rétrécit par l'accroissement de la paroi nouvelle, elle devient, en coupe transversale, presque circulaire (fig. 24).

Ces observations sans doute ne nous apprennent rien au sujet de l'origine de la vacuole de connection, mais cependant il ne me semble pas sans intérêt que dans les stades les moins avancés on rencontre plusieurs vacuoles.

Il y a encore une autre partie de nos connaissances relatives à ce point qui demandent à être modifiées. Comme nous l'avons vu, on croit généralement que les fibres du fuseau traversent d'abord la vacuole, s'écartent ensuite latéralement et se fusionnent avec le protoplasme environnant. Et en effet, si l'on n'a pas recours à des coupes, beaucoup de préparations où le noyau est vu à l'extérieur sont propres à donner cette illusion (fig. 10, 11, 12). Mais des coupes longitudinales montrent qu'il n'en est pas ainsi et que ces fibres connectives apparentes ne sont que la coupe optique de cloisons de protoplasme, séparant les vacuoles. Il n'est naturellement pas impossible que des fibres du fuseau soient renfermées dans ces cloisons.

Je dirai pour finir quelques mots de la striation fine pré-

sentée par le protoplasme enveloppant la vacuole de connection, et représentée fig. 42. MM. Tangl ¹⁾ et Strasburger ²⁾ mentionnent l'un et l'autre un strié pareil. Le premier de ces auteurs l'attribue en partie à la présence de fibres du fuseau, en partie à des plis longitudinaux qui résultent de la contraction de la vacuole.

Si toutefois l'on compare la fig. 42 aux figures de ces auteurs, on verra que le strié que j'ai vu moi-même est bien plus fin, et que j'ai donc eu affaire à une structure différente. D'ailleurs, en comparant les fig. 42 et 36, on verra que les fibres du fuseau ne peuvent provoquer cette striation, et les fig. 42, 24 et 16 montrent qu'il n'y a pas de plis dans le protoplasme. La nature du strié en question demeure donc encore obscure pour le moment.

J'ai d'ordinaire observé les premières traces de cloison cellulaire à un stade montrant la plaque nucléaire. M. Strasburger ³⁾ a vu la même chose chez le *Spirogyra nitida*.

Les observations qui précèdent ont mis au jour certains faits relatifs surtout à l'origine des segments nucléaires, et montrant que le processus de caryocinèse, que l'on savait être très compliqué, est plus compliqué encore, du moins chez le *Spirogyra*, qu'on ne le croyait jusqu'à présent. Il reste encore à rechercher si chez les autres plantes des phénomènes de même nature s'observent. Je me hasarderai pour le moment simplement à dire que je ne partage en aucune manière l'opinion de quelques auteurs, qui pensent que chez le *Spirogyra* le processus de caryocinèse diffère essentiellement de ce qu'il est chez les plantes supérieures.

¹⁾ *l.c.* p. 280, 282.

²⁾ Kern- u. Zellth. p. 20.

³⁾ Zellb. u. Zellth. p. 360.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Toutes les figures ont été faites d'après des spécimens de *Spirogyra crassa* Ktz.; les filaments vivants ayant été traités par le mélange de Flemming (acides osmique, chromique et acétique), et les coupes colorées au violet de gentiane.

Pl. III.

Fig. 1—14. Zeiss. Achr. 2 + D. Esquisses préliminaires (p. 323) dessinées avant la confection des coupes, d'après des filaments non-colorés, placés dans de l'huile d'origan. Elles correspondent aux figures suivantes, dessinées à une bien plus grande échelle d'après les mêmes noyaux, après qu' il en a été fait des coupes.

Fig. 1 = fig. 22, voir p. 333.	Fig. 8 = fig. 35, voir p. 335, 350.
» 2 = » 30, » » 333.	» 9 voir p. 335, 339, 351.
» 3 = » 31, » » 333.	» 10 = fig. 38, voir p. 336, 352.
» 4 = » 27, » » 334.	» 11 voir p. 336, 352.
» 5 = » 32, » » 334.	» 12 = fig. 39, voir p. 338, 352.
» 6 = » 33, » » 335, 350.	» 13 = » 42, » » 337.
» 7 = » 37, » » 335, 350.	» 14 = » 24, » » 337.

Fig. 15. Série successive de coupes longitudinales, montrant dans le fuseau nucléaire une grande vacuole et d'autres plus petites. Zeiss. Achr. 2 + Apochr. 1,25. Dammar. 5 μ . Colorées pendant 3 heures. Voir pp. 336, 338, 343, 352.

Fig. 16. Série de coupes transversales successives de deux noyaux-filles, unis entre eux par un reste du fuseau nucléaire, montrant une vacuole unique, déjà oblitérée d'un des côtés. Entre *b* et *c* une coupe a été perdue. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Colophane. 5 μ . Colorées pendant une heure. Voir pp. 338, 351, 353.

Fig. 17. Série de coupes longitudinales successives d'une cellule, montrant une grande et unique vacuole entre les noyaux-filles. En *e* et *h* on voit aussi les parois cellulaires et le protoplasme. Zeiss. Achrom. 2 + Apochr. 1,25. Dammar. 5 μ . Colorées pendant une heure. Voir pp. 319, 329, 337, 352.

Fig. 18. Série de coupes longitudinales successives d'une cellule, montrant la division à un stade intermédiaire entre ceux des fig. 15 et 17. Entre

a et *b* étaient encore comprises deux coupes, qui n'ont pas été dessinées; celles qui faisaient suite à *d* non plus. Le nombre total des coupes pratiquées dans le fuseau nucléaire était de 10. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Colophane. 5 μ . Voir pp. 337, 338, 352.

Fig. 19. Coupe transversale d'une cellule entière. Le noyau se trouve au stade représenté fig. 31, mais est faiblement coloré. Zeiss. Apochr. 4 + 1,25, Dammar. 5 μ . Colorée pendant une heure. Voir pp. 328, 329, 331, 340, 341.

Fig. 20. Coupe longitudinale médiane d'un noyau mince, au repos, renfermant deux nucléoles. Zeiss. Apochr. 8 + 1,25. Dammar. 5 μ . Colorée pendant trois heures. Voir pp. 331, 332, 346.

Fig. 21. Noyau au repos, d'après une coupe transversale. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Colophane. 5 μ . Colorée pendant une heure. Voir pp. 331, 332, 343, 346.

Fig. 22. La plus grande portion d'un noyau coupé en deux. Coupe transversale. La plus petite portion, non représentée ici, était comprise dans la coupe suivante et renfermait la portion de la membrane nucléaire qui fait défaut dans la figure et quelques portions de la structure filamenteuse. Ce noyau se trouve au premier stade de la caryocinèse. Beaucoup d'anses du filament n'ont pas été figurées. Zeiss. Apochr. 4 + 1,30 (2,0). Baume du Canada. 10 μ . Colorée pendant 3 heures. Voir fig. 1 et pp. 333, 334, 338, 343, 347, 348.

Fig. 23. Coupe longitudinale médiane d'un noyau au repos. Zeiss. Apochr. 8 + 1,25. Dammar. 5 μ . Colorée pendant 3 heures. Voir pp. 331, 332.

Fig. 24. Coupe transversale passant par le milieu de la vacuole de connexion de la fig. 14. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Dammar. 5 μ . Colorée pendant une heure. Voir fig. 14 et pp. 337, 352, 353.

Fig. 25. Coupe médiane d'un noyau au repos, ayant fourni une série de 7 coupes. La coupe voisine renfermait un autre nucléole. Zeiss. Apochr. 8 + 1,25. Dammar. 5 μ . Colorée pendant trois heures. Voir pp. 331, 332.

Fig. 26. Un nucléole détaché d'un noyau au repos. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Colophane. Coloré pendant une heure. Voir pp. 332, 346.

Fig. 27. Noyau dessiné d'après une coupe transversale. Il a été coupé en deux morceaux, dont un seulement a été représenté ici. L'autre moitié renfermait quelques segments et des morceaux de ceux-ci, de manière qu'il y en avait en tout douze, peut être treize. On ne peut s'étonner de ce nombre dans le cas présent, car c'est dans le même filament qu'a été trouvé le noyau représenté fig. 37. La substance intermédiaire achromatique des segments est encore très-nettement visible. Zeiss. Apochr. 4 + 1,30 (2,0). Baume du Canada. 10 μ . Coloré pendant 3 heures. Voir fig. 4 et pp. 334, 345, 347, 348.

Fig. 28. Deux coupes consécutives d'un noyau environ au même stade que

- la fig. 27, mais faiblement coloré. Deux tranches de plasma nucléaire situées de part et d'autre dans les coupes voisines de celles-ci n'ont pas été représentées ici. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Dammar. 5 μ . Colorées pendant une heure. Voir pp. 331, 334, 343, 345, 346, 347, 348.
- Fig. 29. Noyau d'après une coupe transversale, au même stade de la caryocinèse que dans la fig. 22, mais faiblement coloré. Ici encore beaucoup de portions du filament ont été négligées. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Colophane. 5 μ . Coloré pendant 1 heure. Voir pp. 333, 345, 346, 347.
- Fig. 30. Noyau d'après une coupe transversale. Il se trouve au même stade que les fig. 22 et 29, et a été dessiné de la même manière. Zeiss. Apochr. 4 + 1,30. (2,0). Baume du Canada. 10 μ . Coloré pendant 3 heures. Voir fig. 2 et pp. 333, 334, 338, 343, 347, 348.
- Fig. 31. En substance la même que la fig. 30. Zeiss. Apochr. 6 + 1,30 (2,0.) Baume du Canada. 10 μ . Préparation colorée pendant 3 heures. Voir fig. 3 et pp. 333, 334, 338, 343, 345, 346, 347, 348.

Pl. IV.

- Fig. 32. Deux coupes transversales consécutives d'un noyau, à un stade plus avancé que celui de la fig. 27. On voit douze segments, dont un a été coupé en deux et est représenté par deux points noirs. Deux tranches de protoplasme nucléaire, qui ne renferment pas de segments et se retrouvent dans les coupes suivantes de part et d'autre, n'ont pas été figurées ici. Zeiss. Apochr. 4 + 1,30 (2,0). Baume du Canada. 5 μ . Colorées pendant une heure. Voir fig. 5 et pp. 334, 339, 343, 347, 348.
- Fig. 33. Noyau, d'après une coupe transversale. Plaque nucléaire avant la division longitudinale. Une tranche de plasma nucléaire, non représentée ici, était comprise dans la coupe suivante. Zeiss. Apochr. 4 + 1,30 (2,0) Baume du Canada. 10 μ . Coloré pendant 2 ou 3 heures. Voir fig. 6 et pp. 335, 339, 343, 350, 351.
- Fig. 34. Coupe médiane d'un fuseau nucléaire, renfermant deux plaques-filles et une vacuole. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Baume du Canada. 5 μ . Colorée pendant 3 heures. Voir pp. 336, 338, 351.
- Fig. 35. Noyau, d'après une coupe transversale. Les deux coupes adjacentes renfermaient chacune un morceau de plasma nucléaire sans segments. Plaque nucléaire après la scission longitudinale des segments. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Dammar. 5 μ . Coloré pendant 1 $\frac{1}{2}$ heure. Voir fig. 8 et pp. 335, 339, 343, 350, 351.
- Fig. 36. Deux coupes longitudinales consécutives d'un noyau dans lequel les plaques-filles se sont séparées. Zeiss. Apochr. 8 + 1,25. Dammar. 5 μ . Colorées pendant 1 heure. Voir pp. 336, 338, 339, 353.
- Fig. 37. En substance la même que la fig. 33, mais avec 13 segments.

- Zeiss. Apochr. 6 + 1,30 (2,0). Baume du Canada. 10 μ . Colorée pendant 3 heures. Voir fig. 7 et pp. 335, 339, 343, 349, 350, 351.
- Fig. 38. Coupe transversale du noyau représenté fig. 10. C'était la quatrième d'une série de six coupes, montrant quelques vacuoles dans le fuseau. Zeiss. Apochr. 4 + 1,30 (2,0). Baume du Canada. 5 μ . Colorée pendant 2 heures. Voir fig. 10 et pp. 336, 337, 352.
- Fig. 39. Coupe transversale du noyau représenté fig. 12, la cinquième d'une série de six coupes, renfermant le noyau-fille situé à droite dans la fig. 12. Fusion des segments. Zeiss. Apochr. 6 + 1,25. Colophane. 5 μ . Colorée pendant une heure. Voir fig. 12 et pp. 338, 343, 351.
- Fig. 40. Coupe médiane d'un noyau, à un stade très-avancé de la caryocinèse. La nouvelle paroi a presque coupé en deux la vacuole de connexion. La coupe suivante renfermait le nucléole qui manque à l'un des deux noyaux-filles. Zeiss. Achr. 2 + Apochr. 1,25. Dammar. 5 μ . Colorée pendant une heure. Voir p. 338.
- Fig. 41. Coupe médiane d'un stade encore un peu plus avancé que celui de la fig. 40. La vacuole est partagée en deux. Zeiss. Apochr. 8 + 1,25. Dammar. 5 μ . Colorée pendant 3 heures. Voir pp. 338, 352.
- Fig. 42. Quatre coupes transversales consécutives du noyau représenté fig. 13. Ce sont les coupes 2-5 d'une série de huit, renfermant le noyau-fille droit (*a* et *b*). Dans les fig. *b*, *c*, *d*, seule la partie gauche de chaque coupe a été dessinée. Fin strié dans la couche protoplasmique enveloppant la vacuole. Zeiss. Apochr. 4 + 1,30 (2,0). Baume du Canada. 5 μ . Coloré pendant 2 heures. Voir fig. 13 et pp. 337, 338, 343, 351, 353.

Les figures originales 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 31, 36, 37 et 41 ont été dessinées à plus grande échelle, de sorte qu'elles ont été réduites ici plus ou moins. La fig. 33 aurait dû être légèrement agrandie, ce qui a été négligé.

L'ÉMISSION D'OXYGÈNE, SOUS L'INFLUENCE DE LA
LUMIÈRE, PAR LES CELLULES A CHROMOPHYLLE, DÉMON-
TRÉE AU MOYEN DE LA MÉTHODE BACTÉRIENNE.

PAR

Th. W. ENGELMANN.

Les figures, dont la publication est le but principal de ce travail, servent à illustrer des faits tombés depuis plusieurs années déjà dans le domaine public de la science. Si j'en donne néanmoins ici une réédition, c'est parce que je sais, d'après les communications verbales et écrites de nombreux confrères, que les phénomènes dont il s'agit ne sont connus dans toute leur beauté et par expérience personnelle que de bien peu d'entre eux. Et pourtant il n'y a pas de méthode qui soit capable de mettre immédiatement sous les sens, avec le même degré de perfection et d'une manière aussi simple, les lois biologiques fondamentales qui se révèlent dans ces phénomènes.

L'expérience fondamentale de la méthode bactérienne, telle qu'elle est représentée Pl. V avec des modifications diverses, et telle que je la vis la première fois le 5 mai 1881, donne sous la forme la plus simple imaginable, dans l'espace le plus restreint possible, en un instant, l'image de la relation grandiose qui relie, comme la cause à l'effet, la lumière solaire, la vie des plantes et la vie animale. L'absorption de lumière par la cellule végétale; la métamorphose de l'énergie des rayons solaires absorbée en énergie chimique, dont une partie devient libre

sous forme d'oxygène éliminé; la signification de cet oxygène comme source et condition du mouvement animal et de la sensibilité d'organismes, qui par l'acide carbonique expiré donnent un aliment nouveau à la cellule des plantes; — ce grand cycle cosmique et biologique est ici tout d'un coup dévoilé. Des modifications, en partie très-simples, de l'expérience fondamentale permettent de découvrir les liens de ces divers phénomènes entre eux jusque dans des détails cachés inaccessibles à toute autre méthode. La description pure et simple des phénomènes à laquelle je me suis borné dans mes publications antérieures, à une seule exception près (émission d'oxygène dans le spectre microscopique), n'est pas capable de donner une représentation suffisante de la netteté et de la beauté avec laquelle les réactions se produisent dans de bonnes conditions d'expérience. On me permettra donc de remplir aujourd'hui cette lacune. Je ne répéterai pas les règles à suivre ni les précautions à prendre dans des expériences de cette nature. Elles ont été décrites d'une manière suffisamment détaillée dans mes écrits antérieurs, auxquels j'ai d'ailleurs renvoyé dans l'explication de chacune des figures, et dont je donne une liste en supplément. Celle-ci pourra servir en même temps à satisfaire ceux de mes collègues qui ont exprimé le désir de voir réunis en une seule publication mes travaux sur la méthode bactérienne et l'assimilation végétale. Je crois pouvoir me borner d'autant plus à cette simple énumération que du moins les communications les plus importantes et les plus détaillées ont été publiées toutes en langue allemande dans les „Onderzoekingen” faites au laboratoire de physiologie de l'Université d'Utrecht (3^e Reeks, Dl. VI—XI, 1881—1889).

P l a n c h e V.

Figure 1—4. Expérience fondamentale de la méthode bactérienne.

(Littérat. **1**, **2** p. 287—292, **3**, **4** p. 318—324, **40** p. 391—392, 395, **41**, **42** p. 94—96, 99, **43** p. 8, 9, 12, **47**).

Fig. 1. Prise vers le centre d'une goutte d'eau, qui renferme de nombreuses bactéries aérobies en mouvement, de la forme du *Bact. termo* Cohn. Au milieu une spore sphérique d'algue verte. Grossissement 300 fois. La goutte vient d'être prise à la surface d'eau en putréfaction modérée. Elle a été couverte d'une lamelle, et depuis quelques secondes la préparation à été hermétiquement fermée au moyen de vaseline. Les bactéries sont uniformément distribuées dans la goutte d'eau, et toutes se meuvent vivement. Elles ne s'inquiètent pas des cellules vertes, trouvant partout de l'oxygène à satiété.

Si l'on porte la préparation à l'obscurité, les bactéries, à cause de la disparition graduelle de l'oxygène dissous dans la goutte, rentrent bientôt au repos, sans que l'on puisse constater une influence quelconque de la cellule verte sur leur distribution. L'image reste donc semblable à celle de la fig. 1. Mais si l'on continue à exposer la préparation à la lumière, bientôt se révèle l'ordre de choses représenté fig 2, qui se maintient aussi longtemps qu'on veut, pourvu que l'éclairage reste également intense.

Fig. 2. L'endroit représenté fig. 1 au bout de deux minutes. Nombre de bactéries se pressent et fourmillent autour de la cellule verte qui leur fournit de l'oxygène. Elles forment une couche épaisse d'environ le diamètre de la cellule verte, et sont environnées vers l'extérieur d'une large zone claire, où ne nagent que quelques bactéries isolées. Au-delà de cette zone règne un repos complet: les bactéries sont uniformément distribuées et restent immobiles sur le sol, ou sont suspendues librement dans la goutte et y présentent un faible mouvement

brownien. La tension de l'oxygène est ici évidemment inférieure à la valeur la plus basse, compatible avec leurs mouvements vitaux. De temps en temps une des bactéries qui se pressent autour de la cellule verte traverse la zone claire et vient se mêler aux organismes au repos, où elle reste. En revanche, de temps en temps, un des individus immobiles à l'extrême limite de la zone claire se réveille et se dirige vers la cellule verte, qui reste de cette manière toujours environnée du même nombre de bactéries. L'image ainsi obtenue est un bel exemple d'équilibre mobile. On songe à une molécule à l'état de dissociation, dont la composition reste la même, parce qu'il y entre autant d'atomes qu'il en sort.

Si à présent on place brusquement la main devant le miroir du microscope, de manière à obscurcir d'une façon marquée le champ, sans que la cellule verte et les bactéries cessent d'être visibles, tout mouvement de progression s'arrête brusquement: au début l'image reste absolument la même que la fig. 2, sauf que tout mouvement a complètement cessé. Mais peu à peu les limites des deux zones commencent à se fusionner légèrement, parce que les bactéries nageant dans la goutte se dispersent lentement par mouvement moléculaire.

Si en ce moment on retire vivement la main, de manière à rétablir d'un seul coup la pleine lumière, le mouvement revient comme par enchantement et bientôt l'on revoit dans toute sa netteté l'image de la fig. 2. Mais si l'on n'admet d'abord qu'un *petit peu de lumière* ¹⁾, on voit naître l'image représentée

Fig. 3. Dans le voisinage immédiat de la cellule verte se réveillent un petit nombre de bactéries, qui par leurs mouvements repoussent les individus qui les avoisinent vers l'extérieur, et donnent ainsi naissance à une zone claire très-petite

1) Un diaphragme iris interposé entre le miroir du microscope et l'objet est très-utile dans ces expériences.

immédiatement autour de la cellule. Au delà de cette zone, tout reste au repos.

Une augmentation un peu plus forte de l'intensité de l'éclairage donne naissance à l'image de la fig. 4. La zone claire la plus interne s'élargit, parce qu'un plus grand nombre des bactéries de la périphérie entrent en mouvement et se précipitent vers la cellule verte. La zone claire extérieure est dans l'intervalle devenue un peu plus étroite et plus diffuse à ses limites: les bactéries se sont en partie dispersées par mouvement moléculaire, repoussées en outre par les individus en mouvement.

Si enfin on admet comme au début la pleine lumière, on retrouve bientôt l'état de la fig. 2.

On peut donc résumer comme suit les faits et les règles générales, rendus tangibles par les expériences des fig. 1—4.

1. *Les cellules végétales vertes ont le pouvoir d'émettre de l'oxygène à la lumière.*

2. *L'intensité de cette émission augmente, dans de larges limites, avec l'intensité de l'éclairage.*

3. *L'émission d'oxygène commence aussitôt que l'action de la lumière se fait sentir et cesse du moment que l'obscurité s'établit.*

4. *Les bactéries dont il a été fait usage réclament à chaque instant, pour se mouvoir, de l'oxygène libre.*

5. *La rapidité de leurs mouvements s'accroît dans une large mesure avec la tension de l'oxygène.*

6. *Si la tension de l'oxygène descend au-dessous d'une certaine valeur, les mouvements cessent complètement, pour se rétablir du moment que la tension augmente de nouveau, alors même que cela n'arriverait qu'au bout de plusieurs minutes.*

7. *La direction des mouvements de locomotion des bactéries est influencée par la distribution des tensions de l'oxygène dans la goutte: Chimiotaxie.* Les bactéries employées pour les fig. 1—4 se dirigent vers les endroits de plus haute tension et s'y accumulent.

Les phénomènes et les images décrits ci-dessus ne s'observent dans toute leur beauté et leur entière netteté que si l'on fait usage d'une culture aussi pure que possible de bactéries présentant les propriétés morphologiques et physiologiques décrites plus haut (40, 41, 42, 43 et surtout 47). Mais d'autres formes aérobies et bien mobiles donnent également de très-bonnes images, les bacilles du foin par exemple (*Bac. subtilis*), surtout les individus provenant de cultures fraîches.

Si l'on se sert de formes adaptées à de très-basses tensions d'oxygène, comme le *Vibrio lineola*, le *Spirillum tenue*, etc.; les phénomènes sont quelque peu différents. Ces formes sont également chimiotactiques et s'accumulent en conséquence aux endroits où la tension de l'oxygène est pour elles un optimum. Or, cet optimum correspond à une pression très-basse; et ce n'est donc que sous un éclairage très-faible que ces bactéries s'accumulent immédiatement autour des cellules vertes. Si la lumière est plus intense, elles fuient la tension trop forte et donnent naissance à une zone mince, parallèle à la surface de la cellule, souvent très-nettement délimitée. La distance de cette zone à la cellule peut être variée avec précision et rapidité dans une large mesure. Un exemple de cette nature nous est offert par la

Fig. 5. (Littérat. 6, p. 542; 7, 8, p. 117).

Expérience du 8 Octobre 1881. Fragment d'algue filamenteuse (*Cladophora*), dans une goutte d'eau qui renferme une culture passablement pure de spirilles. La goutte se trouve depuis cinq minutes sous le couvre-objets, luté à la paraffine. Grossissement d'environ 40 fois.

Fig. 5a. Eclairage plus intense (lumière solaire diffuse): les spirilles forment une couche large d'environ 0,05 mm., parallèle à la surface de la cellule et placée à environ 0,2 mm. de distance.

Fig. 5b. Eclairage plus faible, dix secondes plus tard: la zone de spirilles s'est rapprochée presque jusqu'au contact de la surface de la cellule.

Quand les cellules vertes commencent à mourir et émettent moins d'oxygène, on voit apparaître l'image de la fig. 5b même sous un éclairage plus intense. L'effet est alors le même que si l'on avait laissé agir, sous une forte lumière, des cellules vertes robustes sur des bactéries réclamant beaucoup d'oxygène (celles par exemples des fig. 1—4); ou si l'on avait fait l'expérience avec des spirilles en goutte suspendue, non recouverte, dans la chambre humide, en réduisant la tension de l'oxygène dans la goutte au moyen d'un courant d'hydrogène ou de la machine pneumatique.

La preuve plus détaillée du fait que *dans la cellule végétale seuls les corps chromophylliens sont à la lumière les sources de l'oxygène*, est donnée par la

Fig. 6 (Littérat. 1, 2, 3, 4, 6 p. 538 en note, 7, 8 p. 111 en note; 15 pages 5 et 6, 17 pag. 213, 214, 18, 19 pag. 33, 34).

Expérience du 17 juin 1881. Cellule de *Spirogyra* avec bactéries du foin, placées sous le couvre-objet depuis plusieurs minutes; lutage à la paraffine. Grossissement de 500 fois. Entre la source lumineuse, — une plaque de verre mat éclairée par le soleil au moyen de l'héliostat, — et le microscope (placé dans la chambre obscure, comme dans toutes les expériences de ce genre), se trouve un écran opaque de fer blanc. Deux ouvertures circulaires, qui peuvent se déplacer à volonté, y sont percées. Un prisme de verre à réflexion totale, placé à l'endroit du miroir du microscope, permet, avec l'aide du condenseur de l'appareil d'Abbe, de projeter une image nette de ces deux ouvertures dans le plan de la cellule. Le cercle lumineux supérieur se trouve projeté sur une portion de la bande de chlorophylle, l'autre sur une portion qui ne renferme pas de chlorophylle. Autour de la chlorophylle éclairée il y a accumulation de bacilles qui s'y meuvent avec vivacité; dans le cercle dépourvu de chlorophylle il n'y a pas trace d'action.

Fig. 7. (Littérat. 1 p. 5, 2 p. 291, 3, 4 p. 324, 16 p. 5 et 6, 17 p. 213).

La même cellule, les mêmes bactéries, la même disposition de l'expérience, avec cette différence toutefois que l'une des ouvertures lumineuses est recouverte d'un récipient à faces planes parallèles, rempli d'une solution alcoolique de chlorophylle, fraîchement préparée au moyen de cellules de *Spirogyra*, et ne laissant passer que les rayons rouges. La bande chlorophyllienne frappée par la lumière rouge est très-active, aussi active ou à peine moins active, en dépit de l'intensité lumineuse beaucoup moindre du rouge, qu'en lumière blanche comme dans la fig. 6. Les parties des cellules privées de chlorophylle, qui reçoivent de la lumière verte, ne montrent pas la moindre trace d'action, malgré une plus grande intensité lumineuse. Cette image réfute en même temps l'hypothèse de l'écran contre la lumière, établie par M. Pringsheim, ainsi que l'assertion émise plusieurs fois jadis, que le trajet de la courbe d'assimilation de la chlorophylle dans le spectre lumineux est identique à celui de la courbe d'intensité lumineuse, telle qu'elle est perçue par l'œil. Elle montre encore que *les rayons rouges, qui sont absorbés de préférence par la chlorophylle, déterminent aussi une émission particulièrement forte d'oxygène.*

La

Fig. 8 (Littérat. **1, 2** p. 289, 290, **3, 4**, p. 322)

montre d'une manière particulièrement élégante que seuls les corps chlorophylliens sont actifs dans l'assimilation.

La même cellule à la lumière du gaz, avec une intensité modérée (bec de Sugg avec régulateur d'Elster). Les bacilles se sont accumulés le long de la bande de chlorophylle, à la surface extérieure de la cellule, comme de la limaille de fer autour des pôles d'un aimant. Ils sont les uns en repos, les autres se mouvant avec vivacité; plusieurs tournent sur eux-mêmes comme s'ils voulaient percer la membrane et pénétrer ainsi dans la bande chlorophyllienne.

Cette belle image n'est pas facile à obtenir dans sa perfection, telle que la montre la fig. 8. Il faut à cet effet des cel-

lules pas trop minces, à une seule bande de chlorophylle décrivant une spirale assez allongée; il faut des bactéries présentant une tendance marquée à se fixer aux endroits de plus haute tension de l'oxygène; il faut enfin choisir avec soin et maintenir bien constante l'intensité lumineuse.

Des images telles que les suivantes :

Fig. 9. *Mesocarpus scalaris*, Expérience du 20 mai 1881 (Grossissement 500 fois);

Fig. 10. *Zygnema cruciatum*, Expérience du 22 mai 1881 (Grossiss. 500 fois);

(Littérat. 1 p. 4, 2 p. 289, 290, 3, 4, p. 322).

sont plus faciles à obtenir et également très-démonstratives.

Dans les deux expériences, l'action de la lumière a accumulé les bactéries (même forme que dans les expériences fig. 14) en quantité de beaucoup la plus considérable aux points de la surface cellulaire les plus proches des masses chlorophylliennes. Voir notamment la cellule fig. 10, à gauche, dont un des corps chlorophylliens s'est appliqué contre la paroi cellulaire supérieure.

Il est un autre fait important, savoir que la matière colorante verte de la cellule n'est pas capable par elle même de mettre, à la lumière, de l'oxygène en liberté, *mais qu'il lui faut pour cela le concours du stroma vivant des corps chlorophylliens*. Ce fait est mis en relief par la

Fig. 11. (Littérat. 1 p. 4, 2 p. 290, 3, 4 p. 322, 16 p. 6, 18, 19 p. 45—47). Expérience du 20 mai 1881.

Cellules de *Mesocarpus scalaris* isolées, en train de mourir, en pleine lumière solaire. Grossissement de 500 fois. La plaque chlorophyllienne, comme le montre son aspect, est morte dans la moitié gauche de la cellule, encore vivante dans la moitié droite. Les bactéries ne se sont en conséquence accumulées que dans cette moitié droite. Ici encore les bactéries se pressent aussi près que possible contre la chlorophylle, tâchant de se rapprocher autant que possible de la source d'oxygène. Les bactéries employées appartiennent à la même

forme très-aérophile ayant servi aux expériences des fig. 1—4, 9 et 10.

La figure suivante montre que non seulement les corps chromophylliens verts, *mais encore ceux de couleur différente* émettent de l'oxygène à la lumière. Ce point important se trouve traité Littérature **1** p. 4, **2** p. 389, **3**, **4** p. 321, **9—12**, **14**, **15** p. 206—208, **16** p. 9 et ssv., p. 14 et ssv., **17** p. 216 et ssv., p. 221 et ssv., **18**, **19** p. 34 ssv., **37**, **38** p. 9—15, **39** p. 193 ssv., **52** p. 183, **59**, **60**, p. 95 et ssv., **61** p. 177 ssv.

Fig. 12. Expérience du 5 mai 1881. *Pinnularia* d'eau de rivière. Grossiss. 300 fois. Séjournant depuis plusieurs minutes dans une goutte d'eau, en compagnie de bactéries nombreuses; lutage à la paraffine. La moitié de la cellule est éclairée, l'autre moitié placée dans l'ombre d'un écran (voir l'expérience de la fig. 6). Les bactéries ne se sont accumulées qu'autour de la moitié éclairée. L'amas cesse assez brusquement à la limite de la lumière et de l'obscurité. *L'action réductrice de la lumière est donc purement locale*, ce qui ressort déjà d'ailleurs des expériences représentées fig. 6 et 7. On remarquera ici encore que l'émission d'oxygène est provoquée par les bandes de chromophylle; l'extrémité privée de matière colorante, quoique éclairée, ne montre pas d'action sensible.

J'appellerai enfin l'attention sur la

Fig. 13, qui représente le cas de l'*Haematococcus pluvialis*. On y voit *qu'une matière colorante quelconque, imprégnant le protoplasme de cellules végétales vivantes, ne possède pas pour cela la fonction chlorophyllienne*. C'est-à-dire que pour l'émission d'oxygène à la lumière il faut une organisation spéciale. Voir à ce sujet Littérature **13**, **14**, **15**, **16**, **44**, **45** p. 149, 166. Tabl. C, 10b, Pl. III fig. 10b., **46** p. 38, 39, 55, Tabl. III 10b., Pl. I fig. 10b.

Fig. 13a et b. Expérience du 18 février 1882. Deux stades de repos de l'*Haematacoccus pluvialis*, entourés de bactéries aérobies, enfermés depuis un quart d'heure sous une lamelle couvrante lutée à la paraffine. Eclairage à la lumière solaire

diffuse. Grossiss. 500 fois. Autour de la cellule supérieure *a*, la plus grande, d'un rouge pur, il s'est accumulé beaucoup moins de bactéries qu'autour de la cellule inférieure plus petite *b*, encore nettement verte à la périphérie. La cellule *a* émet donc encore un peu d'oxygène, ce qui provient de ce qu'elle renferme encore un peu de chlorophylle, malgré qu'on n'en puisse rien voir. L'œil ne peut la découvrir sans le secours d'instruments, mais l'analyse microspectrale permet de déceler la matière colorant verte par une trace faible mais indubitable de la bande d'absorption caractéristique de la chlorophylle, entre les raies *B* et *C* de Fraunhofer.

LITTÉRATURE.

1. Eene nieuwe methode tot onderzoek der O-uitscheiding van plantencellen. *Proc. verb. d. Kon. Acad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 28 Mei 1881.
2. Neue Methode zur Uutersuchung der Sauerstoffausscheidung pflanzlicher und thierischer Organismen. *Pflügers Archiv. f. d. ges. Physiol.* 25. Bd. 1881. p. 285—292.
3. Même sujet, *Botanische Zeitung.* 39. Jahrg. N^o. 28. 15 Juillet 1881.
4. Même sujet. (avec quelques additions). *Onderzoek. gedaan in het physiol. labor. der Utrechtsche Hoogeschool.* 3^e Reeks. Dl. VI 1881. p. 315—324.
5. Bijdrage tot de biologie der Schizomyceten. *Proc. verb. d. Kon. Acad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 29 Octobre 1881.
6. Zur Biologie der Schizomyceten. *Pflügers Arch f. d. ges. Physiol.* 26. Bd. 1882. p. 537—545
7. Même sujet, *Botan. Zeitung* 40. Jahrg. N^o. 20 et 21, 19 et 26 Mai 1882.
8. Même sujet, *Onderzoek. physiol. lab. Utrecht,* 3^e Reeks. VII. 1882. p. 110—121.

9. Over zuurstofuitscheiding van plantencellen in het microspectrum. *Proc. verb. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 25 Févr. 1882.
10. Ueber Sauerstoffausscheidung von Pflanzenzellen im Mikrospectrum. Mit 1 Tafel. *Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol.* . 27. Bd. 1882. p. 464—468.
11. Même sujet (un peu modifié), *Botanische Zeitung.* 40, Jahrg. N^o. 26. 30 Juin 1882.
12. Même sujet, *Onderzoek physiol. labor. Utrecht.* 3^e R. Dl. VII. 1882. p. 191—199.
13. Over zuurstofuitscheiding van Haematococcus. *Proces verb. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 25 Mars 1882.
14. Ueber Assimilation von Haematococcus. *Botan. Zeitung.* 10. Jahrg. N^o. 39. 29 Sept. 1882.
15. Même sujet, *Onderzoek. physiol. lab. Utrecht.* 3^e R. Dl. VII 1882. p. 200—208.
16. Lichtabsorptie en Assimilatie in plantencellen. *Versl. v. h. verh. in de Sectievergad. v. h. Prov. Utrechtsch Genootschap* op 27 Juni 1882. 21 pag.
17. Farbe und Assimilation. *Onderzoek physiol. labor. Utrecht.* 3^e Reeks. Dl. VII. 1882. p. 200—233.
18. Même sujet (un peu augmenté et modifié). *Botan. Zeitung.* 41. Jahrg. N^o. 1 u. 2. 1883.
19. Couleur et Assimilation. *Arch. Néerl.* T. XVIII. 1883. p. 29—56.
20. Licht- en kleurperceptie van laagste organismen. *Aanteek. v. h. verhand. in de sectievergad. v. h. Prov. Utrechtsch Genootschap.* 27 Juin 1882. 12 pag.
21. Ueber Licht- und Farbenperception niederster Organismen. *Pflügers Archiv. f. d. ges. Physiol.* 29. Bd. 1882. p. 387—400.
22. Même sujet, *Onderzoek physiol. labor. Utrecht.* 3^e R. Dl. VII. 1882. p. 234—251.
23. Sur la perception de la lumière et de la couleur chez les organismes les plus inférieurs. *Archiv. Néerland.* T. XVII. 1883. p. 417—431.
24. Over een nieuw, voor licht gevoelig bacterium. *Proc. verb. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 25 Mars 1882.
25. Bacterium photometricum. Ein Beitrag zur vergleichenden Physiologie des Licht- u. Farbensinnes. Mit 1 Tafel. *Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol.* 30. Bd. 1883. p. 95—124.
26. Même sujet, *Onderzoek physiol. labor. Utrecht.* 3^e R. Dl. VII. 1883. p. 252—290.
27. Prüfung der Diathermanität einiger Medien mittels Bacterium photometricum. *Onderzoek. physiol. lab. Utrecht.* 3^e R. Dl. VII. 1883. p. 291—295.

28. Mème sujet, *Pflügers Archiv. etc.* 30. Bd. 1883. p. 125—128.
29. De samenstelling van zonlicht, gaslicht en van het licht van Edisons lamp, vergelijkend onderzocht met behulp der bacterienmethode. *Proc. verb. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 25 Nov. 1882.
30. Over dierlijk chlorophyll. *Ibid.* 27 April 1883.
31. Ueber thierisches Chlorophyll. *Pflügers Archiv. etc.* 32. Bd. 1883. p. 80—96.
32. Mème sujet (un peu modifié), *Onderzoek. physiol. lab. Utrecht.* 3^e R. Dl. VIII. 1883. p. 147—169.
33. Chlorophylle animale. *Archiv. Néerland.* T. XVIII. 1883. p. 280—300.
34. Over een toestel tot kwantitatieve microspectraalanalyse. *Proc. verb. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 24 Nov. 1883.
35. Over het kwantitatief verband tusschen assimilatie en lichtabsorptie in plantencellen. *Ibid.* 24 Nov. 1883.
36. De verdeeling der energie in het spectrum van 't zonlicht, bepaald met behulp der bacterienmethode en der kwantitatieve microspectraalanalyse. *Ibid.* 24 Nov. 1883.
37. Untersuchungen über die quantitativen Beziehungen zwischen Absorption des Lichtes und Assimilation in Pflanzenzellen. Mit 1 Taf. *Botan. Zeitung.* 42. Jahrg. 1884. N^o. 6 u. 7.
38. Mème sujet, *Onderzoek. physiol. lab. Utrecht.* 3^e R. Dl. IX. 1884. p. 1—25.
39. Recherches sur les relations quantitatives entre l'absorption de la lumière et l'assimilation dans les cellules végétales. *Arch. Néerl.* T. XIX. 1884. p. 186—206. Pl. VII et VIII.
40. Zur Technik und Kritik der Bacterienmethode. *Pflügers Archiv. etc.* 38. Bd. 1886. p. 386—400.
41. Mème sujet, *Botanische Zeitung.* 44. Jahrg. 1886. N^o. 3 und 4.
42. Mème sujet, *Onderzoek. physiol. labor. Utrecht.* 3^e R. Dl. X. 1887. p. 87—106.
43. Technique et critique de la méthode des bactéries. *Arch. Néerland.* T. XXI. 1887. p. 1—18.
44. Die Farben bunter Laubblätter und ihre Bedeutung für die Zerlegung der Kohlensäure im Lichte. Mit 2 Taf. *Botan. Zeitung.* 45. Jahrg. 1887. N^o. 25—29.
45. Mème sujet, *Onderzoek. physiol. labor. Utrecht.* 3^e R. Dl. X. 1887. p. 107—168.
46. Les couleurs non vertes des feuilles et leur signification pour la décomposition de l'acide carbonique sous l'influence de la lumière *Archiv. Néerland.* T. XXII. 1888. p. 1—57.
47. Zur Abwehr. Gegen N. Pringsheim und C. Timiriazeff. *Botanische Zeitung.* 45. Jahrg. 1887. N^o. 7.

48. A propos de l'assimilation chlorophyllienne. Réponse à M. Léo Erréra. *Bullet. de la Soc. Belge de Microscopie*. 26 Mars 1887.
 49. Même sujet, *Onderzoek. physiol. lab. Utrecht*. 3^e R. Dl. X. p. 283—289.
 50. Bacteriopurpurine en hare physiologische beteekenis. *Proc. verb. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 24 Déc. 1887.
 51. Bloedkleurstof als middel om de gaswisseling van planten in licht en duister na te gaan. *Ibid.* 24 Dec. 1887.
 52. Ueber Bacteriopurpurin und seine physiologische Bedeutung. — Ueber Blutfarbstoff als Mittel zur Untersuchung des Gaswechsels chromophyllhaltiger Pflanzen im Licht und Dunkel. *Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol* 42. Bd. 1888. p. 183—188.
 53. Ueber Blutfarbstoff als Mittel um den Gaswechsel von Pflanzen im Licht und Dunkel zu untersuchen. *Onderzoek. physiol. labor. Utrecht*. 3^e R. Dl. XI. 1889. p. 118--121.
 54. Même sujet. *Biologisches Centralblatt*. Jahrg. 1888.
 55. De Microspectrometer. Met 1 pl. en 1 houtsnede. *Feestbundel van natuur- en geneeskund. onderzoekingen ter gelegenh. van den 70^{sten} verjaardag van Franc. Corn. Donders etc.* Amsterdam. F. van Rossen. 1888. p. 76—86.
 56. Das Microspectrometer. Mit 1 Taf. u. 1 Holzschn. *Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie u.s.w.* Bd. V. 1888. p. 289—296.
 57. Même sujet, *Onderzoek. physiol. labor. Utrecht* 3^e R. Dl. XI. 1889. p. 39—49.
 58. Le microspectomètre. *Arch. Néerl.* T. XXIII. 1889. p. 82—92.
 59. Die Purpurbakterien und ihre Beziehungen zum Lichte. Mit 3 Holz-schnitten. *Botanische Zeitung*. 46. Jahrg. 1888. N^o. 42—45.
 60. Même sujet, *Onderzoek. physiol. labor. Utrecht*. 3^e R. Dl. XI. 1889. p. 68—117.
 61. Les bactéries pourprées et leurs relations avec la lumière. *Archiv. Néerland.* T. XXIII. 1889. p. 151—198.
-

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LA

CUTICULARISATION ET LA CUTINE

PAR

C. VAN WISSELINGH.

La mince pellicule qui recouvre l'épiderme, et qui diffère si fort au triple point de vue physique, chimique et physiologique de la paroi de cellulose non modifiée, est généralement connue sous le nom de *cuticule*; on donne le nom de *cutine* ou *cutose* à la substance dont les cuticules sont essentiellement constituées. Cette substance est souvent aussi contenue en grande quantité dans les parties de la paroi cellulaire situées immédiatement au-dessous de la cuticule, et qui, en dehors de la cutine sont encore constituées principalement par de la cellulose; on les appelle généralement *couches cuticularisées*.

D'après la majorité des auteurs, en particulier ceux qui se sont occupés de recherches sur la cuticule et la paroi des cellules subéreuses, la cuticularisation doit être considérée comme absolument identique à la subérification; pour eux les deux phénomènes résultent de la formation d'une seule et même substance: la subérine. Von Höhnelt¹⁾, par exemple, dit à ce sujet: „Durch eine vergleichende mikrochemische Untersuchung der Cuticula und der Suberinlamelle der Korke verschiedener Pflanzen bin ich zu dem Resultate gelangt, dass beide ihre

¹⁾ Einige Bemerk. über die Cuticula, *Oesterr. Botan. Zeitschr.* 1878, n^o 3, p. 81.

eigenthümlichen Eigenschaften durch einen und denselben Stoff, das Suberin, erhalten, der seine Eigenschaften je nach der Art und dem Orte seines Vorkommens nur unwesentlich modifizirt." La manière de voir de M. Z i m m e r m a n n ¹⁾ est d'accord avec celle du premier auteur. Il a également comparé la cuticule avec la paroi subéreuse dans une étude microchimique, et arrive au résultat suivant: „Da nun zwischen diesen beiden Membranen zur Zeit überhaupt kein durchgreifender Unterschied nachweisbar ist, so werde ich im Folgenden den Ausdruck Cuticula nur als topographischen Begriff benutzen, dieselbe aber in chemischer Hinsicht einfach mit zu den verkorkten Membranen rechnen. Ausdrücke wie cuticularisirt oder cutinisirt werden dann also überflüssig." Fr é m y et U r b a i n ²⁾ ont fait une étude chimique de la cuticule et du tissu subéreux. D'après eux aussi on trouve, dans les deux membranes, comme élément caractéristique de la paroi cellulaire une même substance à laquelle ils ont donné le nom de cutose.

L'identité de la cuticularisation et de la subérification, bien que généralement admise, ne peut cependant pas être considérée comme suffisamment démontrée. Les résultats des différents auteurs qui se sont occupés de l'étude de la cuticule et du tissu subéreux ne sont pas toujours d'accord. De plus les dernières recherches macro- et microchimiques relatives à la subérine ont jeté une nouvelle lumière sur la question de l'identité des deux phénomènes en question, car, contrairement à la manière de voir générale, elles ont prouvé que la subérification n'est pas du tout due à la formation d'une seule substance, mais résulte d'une remarquable combinaison de plusieurs produits; et dans cette combinaison il se présente des modifications qui ne sont pas sans intérêt.

¹⁾ Mikroch. Reaktionen v. Kork u. Cuticula, *Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. u. f. mikr. Technik*, Bd. IX, 1892, p. 59.

²⁾ Études chimiques sur le squelette d. végét., *Compt. rend. T. C. n^o. 4*, Janvier 1885, p. 24.

J'ai fait de mon côté de nouvelles recherches dans le but de réunir par voie microchimique une série de données qui me permettraient de trouver une réponse satisfaisante à la question de l'identité de la cuticularisation et de la subérification. Cette étude, mettant en outre en lumière quelques faits plus intéressants comme contribution à la plus ample connaissance de la cutine en particulier que pour la résolution de la question proposée, a conduit à un résultat contraire à la manière de voir admise jusqu'ici.

Aperçu historique.

La cuticule et la lamelle subéreuse ont déjà maintes fois fait l'objet de recherches anatomiques et chimiques. Des nombreux auteurs qui s'en sont occupés, je citerai uniquement ceux dont les travaux ont une certaine importance pour ce nouveau travail. Des deux membranes c'est la lamelle subéreuse qui a été le mieux étudiée. Von Höhn el ¹⁾ surtout l'a soumise à une étude approfondie tant au point de vue anatomique que microchimique. Moi-même je l'ai étudiée plus tard deux fois à ce point de vue ²⁾. Des analyses chimiques importantes de la subérine ont été faites par MM. K ü g l e r ³⁾ et G i l s o n ⁴⁾. La cuticule a aussi, dans un grand nombre de cas, été soumise par Von Höhn el ⁵⁾ à une étude anatomique et microchimique. Des travaux analogues ont été en-

¹⁾ Ueber den Kork und verk. Gewebe überhaupt, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch.*, LXXVI. B. 1877, p. 507.

²⁾ Sur la paroi des cellules subéreuses, *Arch. Néerl.* T. XXII, 1888. Over de kurklamel en de suberine, *Verhand. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch.* 2^e Sectie, Dl. 1, n^o 1, 1892. Sur la lamelle subéreuse et la subérine, *Arch. Néerl.* T. XXVI, 1893, p. 305.

³⁾ Ueber den Kork von Quercus Suber, *Arch. d. Pharm.* 22. B. 6. Heft, p. 217.

⁴⁾ La subérine et les cellules du liège, *La cellule*, t. VI, 1^{er} fasc.

⁵⁾ Einige Bemerk. ü. d. Cuticula, *Oesterr. Bot. Zeitschr.* 1878, n^o 3, p. 81, et n^o 4, p. 115.

trepris par MM. de Bary ¹⁾, Strasburger ²⁾, Zimmermann ³⁾ et par moi-même ⁴⁾, tandis que Frémy et Urbain ⁵⁾ ont fait l'analyse chimique de la cutine.

Examinons maintenant en quoi se ressemblent et diffèrent entre eux la lamelle subéreuse et la cuticule. Comparons d'abord les deux membranes au point de vue de la place qu'elles occupent dans le tissu végétal et au point de vue de leur développement. La lamelle subéreuse ne se montre que tardivement dans la plante. Son apparition est précédée de divisions cellulaires et de la formation d'un tissu à parois minces, le phellogène, qui se forme parfois aux dépens de l'épiderme, mais est le plus souvent produit par une couche de cellules immédiatement sous-jacentes, ou de cellules plus profondes encore. La cuticule au contraire se montre très-tôt; on l'observe déjà dans la plante à l'état embryonnaire. La lamelle subéreuse se développe dans le phellogène sur la face interne de la paroi cellulaire; la cuticule au contraire apparaît à la face externe des cellules épidermiques: elle forme sur toute la plante, à l'exception de la piléorhize, une couche continue qui se prolonge plus ou moins à l'intérieur des stomates. Dans la lamelle subéreuse comme dans la cuticule on ne trouve pas de cellulose, mais on en trouve dans les couches cuticularisées; si l'on parvient à extraire de ces dernières toute la cutine, elles manifestent, lorsqu'on les traite avec une solution de chlorure de zinc iodé, ou avec de l'iode et de l'acide sulfurique, une coloration bleue pure. Les couches cuticularisées, qui souvent font défaut, parfois au contraire s'étendent jusqu'à la cavité cellulaire, commencent toujours à se former immédiatement sous la cuticule, de sorte que pendant leur développement

¹⁾ Vergl. Anatomie, 1877, p. 77 et suiv.

²⁾ Histolog. Beiträge, Heft II, Ueber das Wachsthum veget. Zellhäute, 1889, p. 134.

³⁾ *l.c.* p. 58.

⁴⁾ Sur la paroi des cell. subér. *l.c.* p. 27.

⁵⁾ *l.c.* p. 19.

elles sont toujours séparées du contenu de la cellule par des lamelles de cellulose. Aussi bien dans la formation des couches cuticularisées que dans le considérable accroissement en surface de la cuticule, la substance génératrice de la cutine doit donc être apportée au travers de ces lamelles de cellulose. La lamelle subéreuse, au contraire, qui atteint souvent une épaisseur considérable et est constituée par des couches superposées, est, pendant son développement, en contact immédiat avec le contenu de la cellule; sa croissance peut être expliquée par apposition, tandis que nous devons admettre que la croissance de la cuticule et la formation des couches cuticularisées s'effectue par intussusception, c.à.d. formation de cutine entre la cellulose et la cutine déjà existants.

De ce qui précède il résulte que, entre la cuticule et les couches cuticularisées d'une part, et la lamelle subéreuse de l'autre, il existe des différences bien tranchées pour ce qui regarde la place qu'elles occupent dans le tissu végétal et leur développement. Ce que l'on peut considérer comme un point de ressemblance, c'est que la cellulose fait défaut dans la cuticule et dans la lamelle subéreuse, ce qui prouve que des membranes végétales peuvent être constituées par de la cutine tout aussi bien que par de la subérine, sans que la cellulose intervienne dans leur développement. Je considère comme un second point de ressemblance la formation de plis ou d'ondulations, un phénomène qui se présente fréquemment chez la cuticule, et que j'ai observé parfois très-nettement dans la lamelle subéreuse, notamment chez les *Pirus*, *Calistemon* et *Myrtus*.

Pour ce qui concerne la composition de la subérine, les différents auteurs expriment des opinions très-diverses. Von Höhnel a toujours considéré cette substance comme un corps simple. Je crois cependant pouvoir me baser sur mes recherches microchimiques pour affirmer qu'elle est produite par la combinaison de plusieurs corps; et les résultats auxquels M. Gilson est arrivé par voie d'analyse chimique

sont d'accord avec cette manière de voir. Von Höhnel considérait aussi la cutine comme un corps simple, absolument identique à la subérine. Il m'a semblé que la cutine devait être considérée comme une combinaison de plusieurs substances, tout comme la subérine. Frémy et Urbain considèrent la cutine comme une combinaison de deux acides sous des modifications isomériques.

Avant de passer à l'examen des propriétés chimiques de la subérine et de la cutine, je vais rapporter ce que nous savons des propriétés physiques de la lamelle subéreuse et de ses parties constituantes; et ce qui nous est connu, aux mêmes points de vue, de la cuticule et des couches cuticularisées. D'après mes dernières recherches toute lamelle subéreuse contient des substances fusibles et infusibles. Pour déceler la présence des premières j'ai recouru aux méthodes suivantes: laisser macérer dans une lessive aqueuse de potasse caustique et chauffer jusqu'à 130° dans la glycérine, chauffer dans l'eau jusqu'à 100°, chauffer dans la glycérine jusqu'à une température où la lamelle subéreuse commence à se décomposer, enfin chauffer avec une solution de potasse caustique dans la glycérine. Parmi ces méthodes, la première a toujours permis de découvrir des constituants fusibles.

Pour ce qui regarde la présence de produits de cette espèce, la cuticule et les couches cuticularisées n'ont pas été soumises à un examen aussi varié que la lamelle subéreuse. C'est uniquement en les chauffant dans l'eau jusqu'à 100° que, dans un grand nombre de cas, de Bary a établi la présence de substances fusibles. Dans plusieurs cas on les rencontre sur la cuticule comme produits de sécrétion; dans d'autres encore cette méthode ne permet pas de prouver l'existence de ces combinaisons dans la paroi cellulaire. De nouvelles recherches devront trancher la question de savoir si parmi les parties constituantes de la cutine, tout comme parmi celles de la subérine, il y a toujours des produits fusibles.

La plupart des substances de ce genre que j'ai trouvées dans

la lamelle subéreuse fondaient au-dessous de 100° ; pour l'une d'entre elles le point de fusion était environ 125° . Les substances fusibles trouvées dans la cuticule deviennent liquides au-dessous de 100° , comme on peut déjà le conclure de la méthode employée.

J'ai reconnu que pour la lamelle subéreuse, les substances infusibles sont insolubles dans les dissolvants simples, comme le chloroforme et l'alcool, tandis que presque toutes les parties fusibles y sont solubles. Les premières empêchent les dernières de se dissoudre lorsque l'on traite la lamelle subéreuse avec les dissolvants en question, et elles sont aussi la cause de ce phénomène que pendant la caléfaction dans l'eau et même dans la glycérine jusque 300° , on n'observe presque jamais de fusion. C'est à cause de cela que d'autres auteurs ont décrit la subérine comme n'étant pas ou fort peu fusible et soluble. Ces produits fusibles rencontrés dans la cuticule, de B a r y leur a tout simplement donné le nom de „cire”, eu égard aux analogies de leurs propriétés physiques avec celles des espèces de cire que nous connaissons. Cette cire n'a pas toujours, d'après cet auteur, la même composition dans toutes les plantes; souvent même c'est un mélange de deux ou trois corps. De B a r y a trouvé que toutes les espèces de cire sont solubles dans l'alcool, et la plupart même dans l'éther.

Avant d'examiner en détail ce que nous connaissons de la nature chimique de la subérine et de la cutine, je vais donner rapidement les réactions qui caractérisent en général la lamelle subéreuse et la cuticule. Chauffées dans une lessive de potasse concentrée, toutes deux se décomposent, et cette décomposition est accompagnée de la formation de sphères et de masses granuleuses colorées en jaune. Chauffées avec du chlorate de potasse et de l'acide nitrique, elles présentent la réaction de l'acide cérique: elles se transforment en globules fusibles entre 30 et 40° , et solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le benzol, le chloroforme et une lessive de potasse étendue. A la température ordinaire les deux membranes opposent généralement une très-vive résistance à l'action de l'acide chromique

concentré. L'acide sulfurique concentré ne produit pas d'effet sensible. Les réactifs iodés, comme le chlorure de zinc iodé ou une solution d'iode et d'iodure de potassium, les colorent en jaune ou en brun. Plusieurs autres réactifs encore produisent chez toutes deux une même coloration; tel est le cas, d'après M. Zimmermann, pour l'acide osmique, l'alcanine et la cyanine. Si l'on chauffe dans la glycérine, jusqu'à 300°, des membranes qui contiennent de la subérine et de la cutine, c.à.d. qu'on les soumette à une température où les graisses se décomposent, toutes deux subissent aussi une décomposition plus ou moins prononcée. De ce qui précède il résulte que plusieurs réactifs produisent sur des membranes subérifiées et cuticularisées des effets analogues. Les trois premières réactions dont nous venons de parler, celles de la potasse, de l'acide cérique et l'acide chromique ont été données par von Höhnell. C'est après avoir observé dans un grand nombre de cas ces réactions chez les deux membranes qu'il a conclu à l'identité de la subérine et de la cutine.

MM. Kügler et Gilson sont parvenus à faire l'analyse chimique de la subérine. Chez le *Quercus Suber* ils ont isolé du tissu subéreux de la glycérine et des acides. M. Kügler y découvrit deux acides, l'acide stéarique et un autre acide encore, auquel il donna le nom d'acide phellonique. M. Gilson isola trois acides: l'acide phellonique, l'acide subérinique et l'acide phloïonique, mais ne trouva pas d'acide stéarique. Il rencontra également les deux premiers dans le tissu subéreux de *l'Ulmus campestris var. suberosa*, mais il ne parvint pas à y retrouver l'acide phloïonique et la glycérine. Les trois acides qu'il venait de découvrir, M. Gilson les réunit sous le nom „d'acides subérogéniques”. Par l'étude microchimique je suis arrivé à ce résultat, que le nombre des acides subérogéniques doit être considérablement augmenté, car en dehors de l'acide phellonique je suis parvenu à déceler dans plusieurs cas d'autres acides encore. La cutine a été étudiée chimiquement par Frémy et Urbain dans l'épi-

derme des feuilles de *l'Agave americana*; ces auteurs sont parvenus à y trouver deux acides, auxquels ils ont donné les noms d'acides „stéarocutique” et „oléocutique”. Ils n'ont pas découvert de glycérine ni aucune autre substance analogue aux alcools.

Des acides trouvés dans la lamelle subéreuse, c'est l'acide phellonique ($C_{22}H_{42}O_3$ d'après M. K ü g l e r, $C_{22}H_{43}O_3$ d'après M. G i l s o n) qui est le plus important. M. Gilson le décrit comme un corps blanc cristallin, fusible à 95—96°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme bouillants, mais peu soluble à la température ordinaire. Le chlorure de zinc iodé et l'iode avec l'acide sulfurique lui donnent une belle coloration violette. Sous l'action de la chaleur il subit des transformations; sa fusibilité et sa solubilité diminuent. Il se forme d'abord un anhydride qui, à une température plus élevée, se transforme en une substance dont la nature chimique n'a pas encore été établie. Parmi les sels de l'acide phellonique, c'est le sel de potassium qui est le plus important; c'est un corps cristallin, se gonflant dans l'eau froide, mais insoluble même sous l'action de la chaleur; à chaud il se dissout dans l'alcool étendu ou non. Par voie microchimique j'ai montré que, dans la lamelle subéreuse, l'acide phellonique n'existe pas à l'état libre, mais sous la forme d'une combinaison fusible au-dessus de 100°, probablement vers 125°. Cette combinaison est soluble dans le chloroforme bouillant, dans une lessive alcoolique de potasse à 10 %, et à chaud elle se dissout encore dans une solution à 10 % de potasse caustique dans la glycérine; dans les deux derniers cas, elle se transforme en phellonate de potassium. A la température ordinaire une lessive aqueuse de potasse à 50 % n'attaque que modérément cette combinaison, mais au-dessus de son point de fusion, la lessive la transforme complètement en phellonate de potassium, d'où l'acide peut ensuite être isolé. Si nous chauffons la lamelle subéreuse dans la glycérine jusque vers 300°, c-à-d. jusqu'à une température où les graisses sont décomposées, cette combinaison de l'acide

phellonique subit une décomposition et disparaît de la paroi cellulaire. Avec les réactifs iodés on peut lui donner de différentes manières une couleur violette, comme à l'acide phellonique et au phellonate de potassium. Dans l'analyse microchimique il est recommandable de faire apparaître la coloration violette au moyen d'une lessive de potasse et de chlorure de zinc iodé ou d'acide chromique et d'une solution d'iode et d'iodure de potassium. De ces deux manières j'ai pu montrer l'existence de l'acide phellonique dans toutes les lamelles subéreuses que j'ai soumises à l'examen; presque toujours il s'y trouvait en quantité considérable.

A côté de l'acide phellonique, l'acide subérinique ($C_{17}H_{30}O_5$) paraît jouer un grand rôle dans la formation de la subérine. Dans les deux cas qu'il a examinés, M. Gilson l'a rencontré en quantités considérables. Il le décrit comme une substance semi-liquide, se liquéfiant complètement quand on la chauffe, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, ainsi que dans des lessives aqueuse et alcoolique de potasse, avec formation, dans ces deux derniers cas, de subérinate de potassium. Sous l'action de la chaleur l'acide subérinique se transforme en une modification isomère ou polymère, et en même temps sa fusibilité et sa solubilité disparaissent. Je ne suis pas parvenu à déceler la présence de cet acide par voie microchimique. Dans les expériences que j'ai faites il échappait à l'observation, parce que le sel de potassium est soluble dans une solution de potasse caustique dans l'eau, l'alcool ou la glycérine. Il n'est pas invraisemblable que j'aie observé un produit de décomposition de la combinaison de la subérine qui se trouve dans la lamelle subéreuse. La caléfaction dans la glycérine, de 250 à 300°, de cette lamelle ne donne, dans la plupart des cas, qu'un résidu qui a conservé la forme d'une lamelle, mais présente des propriétés toutes différentes de celles de la lamelle subéreuse; c'est ainsi qu'entre autres elle résiste à l'action d'une lessive aqueuse ou alcoolique de potasse, et est soluble dans l'acide chromique très-étendu. J'ai considéré ce résidu comme provenant du

constituant soluble dans la potasse aqueuse. Si nous rapprochons de ce qui vient d'être dit ce fait que l'acide subérinique se rencontre en grandes quantités sous une forme soluble dans une lessive aqueuse de potasse, et que cet acide subit une modification sous l'action de la chaleur, cette supposition était certainement fondée.

L'acide phloïonique ($C_{11}H_{21}O_4$), trouvé par M. Gilson, fond entre 120 et 121°. Il n'existe qu'en petites quantités dans le tissu subéreux du *Quercus Suber* et n'est donc probablement que peu important.

Par voie microchimique je suis parvenu à isoler des produits de saponification des parties fusibles de différentes lamelles subéreuses, outre l'acide phellonique, d'autres acides encore. Dans quelques cas, entre autres pour le tissu subéreux du *Quercus Suber*, j'ai isolé des produits de saponification obtenus au moyen d'une lessive aqueuse de potasse, entre autres acides un acide dont le point de fusion est situé entre 60 et 70°. Je n'ai pas pu démontrer dans mes expériences microchimiques que c'était l'acide stéarique trouvé par M. Kügler. Chez le *Pirus* et le *Salix* j'ai obtenu des acides fusibles entre 70 et 80°; chez les *Cytisus* et *Betula*, des produits de saponification obtenus au moyen de potasse caustique dissoute dans la glycérine, j'ai isolé deux autres acides encore, tous deux fusibles aussi au-dessous de 100°.

A propos des deux acides trouvés dans la cuticule, Frémy et Urbain donnent les détails suivants. L'acide oléocutique ($C_{23}H_{40}O_3$) est liquide et présente les propriétés générales des acides gras. L'acide stéarocutique ($C_{56}H_{108}O_3$) est fusible à 76°, difficilement soluble dans l'alcool bouillant, cristallise de ses solutions sous forme d'aiguilles, mais forme par refroidissement après la fusion une masse résineuse non cristalline. Les stéarocutates des alcalis sont gélatineux et insolubles dans l'eau, lorsqu'ils sont préparés au moyen de solutions aqueuses; mais on peut les obtenir à l'état cristallisé et soluble à l'aide de solutions bouillantes des alcalis dans l'alcool. Les deux

acides peuvent se combiner pour en former un seul, et sous l'action de divers agents, soit séparés, soit combinés, ils peuvent subir des transformations importantes par lesquelles leur point de fusion s'élève, en même temps que leur solubilité dans l'alcool et dans des solutions alcalines froides est annulée. La composition primitive ne change pas cependant, de sorte que les modifications de ces acides doivent être considérées comme des isomères.

Si nous comparons les éléments constitutifs de la lamelle subéreuse et de la cuticule, nous arrivons à ce résultat qu'entre la subérine et la cutine il existe plutôt des différences que des points de ressemblance. Aussi ai-je été étonné de lire dans Frémy et Urbain que la cutine entre par exemple pour 43 % dans la constitution du tissu subéreux. C'est un point digne de remarque que, aussi bien de la lamelle subéreuse que de la cuticule, il est possible d'isoler des acides qui en diverses circonstances peuvent subir des modifications ayant pour effet de diminuer ou d'annuler leur fusibilité et leur solubilité; mais dans les deux cas nous avons affaire à des substances différentes. Les acides, qui jouent le rôle principal dans la formation de la subérine, ne se rencontrent pas dans la cuticule; dans cette dernière on en trouve qui n'existent pas dans la lamelle subéreuse. Je considère surtout comme important la présence générale de l'acide phellonique dans la lamelle subéreuse et son absence dans la cuticule. Nous devons cependant faire attention à ceci, que pour ce qui regarde la constitution de la cutine, nous disposons en général de fort peu de données. Quant à la nature chimique de la subérine, les avis sont très-partagés. M. Kügler la considère comme une graisse. M. Gilson, croyant qu'elle est insoluble dans les dissolvants des graisses, et la considérant comme pas ou peu fusible, admit qu'on devait la considérer comme un mélange d'éthers composés, peu fusibles et insolubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; ou bien comme un produit de combinaison, de condensation ou de polymérisation des acides subérogéniques

ou de leurs dérivés. Dans mes dernières recherches sur la lamelle subéreuse, je suis arrivé à me représenter en général la subérine, telle qu'elle se présente dans ses diverses modifications, comme un produit composé de graisses ou de corps analogues, éthers glycériques ou autres éthers composés, et d'une ou plusieurs substances non fusibles, insolubles dans le chloroforme, et qui sont décomposées par la potasse caustique comme celles que nous venons de mentionner. Seuls Frém y et U r b a i n, se basant sur leurs minutieuses recherches, se sont fait une idée de la nature de la cutine. Ils la considèrent comme une combinaison de deux acides sous des modifications isomériques, ce qui est une représentation qui a quelque analogie avec la dernière des deux manières dont M. G i l s o n conçoit la subérine.

De tout ce qui vient d'être dit de la subérine et de la cutine dans ce chapitre, il résulte qu'entre ces deux éléments constitutifs de la paroi cellulaire il existe des différences aussi bien que des analogies. Et comme les premières sont incontestablement plus importantes que les dernières, l'identité des deux substances, reconnue jusqu'ici, mérite certainement d'être soumise à un nouvel examen.

R e c h e r c h e s p e r s o n n e l l e s .

Pour parvenir à résoudre la question proposée dans l'introduction, j'ai étudié chez diverses plantes la cuticule et les couches cuticularisées en me servant des mêmes méthodes, que j'ai appliquées antérieurement à l'étude de la lamelle subéreuse. En premier lieu j'ai observé comment se comporte la paroi cuticularisée vis-à-vis de solutions à 10 % de potasse caustique dans l'eau, l'alcool et la glycérine, solutions que j'ai fait agir aussi bien à la température ordinaire qu'à chaud. L'action à chaud se faisait presque toujours à 150° dans des tubes en verre scellés, partiellement remplis de liquide, et chauffés dans un bain d'huile. Après la macération dans ces solutions, macération qui était accompagnée d'une

décomposition partielle de la cutine, et un lavage soigneux à l'eau, la cuticule était chauffée dans l'eau et dans la glycérine afin de découvrir les matières fusibles. Dans une lessive alcoolique de potasse la macération durait environ deux semaines, pour les deux autres lessives la durée était de un ou plusieurs mois. J'ai essayé ensuite d'extraire des acides des produits de saponification obtenus au moyen des lessives, et qui ne s'étaient pas dissous. J'ai étudié aussi les transformations que subissent la cuticule et les couches cuticularisées, lorsqu'elles sont soumises à des températures où les graisses ainsi que la lamelle subéreuse se décomposent; ceci se produit lorsqu'on chauffe pendant une heure les parois cellulaires dans la glycérine à 225, 250, 275 et 300° au moins. Comme précédemment cette opération s'effectuait dans des tubes scellés, partiellement remplis de glycérine et plongés dans un bain d'huile ayant la température voulue. Dans ces dernières expériences j'ai observé avec soin si les transformations chimiques étaient accompagnées de fusion. Les éléments constitutifs et les produits de décomposition de la cutine, que j'ai observés, ont été traités par divers dissolvants et réactifs, et j'ai spécialement fait attention à la présence de l'acide phellonique qui ne fait jamais défaut dans la lamelle subéreuse. De ce qui précède il résulte que j'ai fait une étude aussi bien physique que chimique des propriétés de la cutine et de ses éléments constitutifs, du moins pour autant que cela a été possible dans mes recherches microchimiques.

J'ai examiné la cuticule et les couches cuticularisées des huit plantes suivantes: *Viola odorata*, *Nerium Oleander*, *Ilex Aquifolium*, *Agave americana*, *Prunus Lauro-Cerasus*, *Laurus nobilis*, *Eucalyptus Globulus*, et *Aucuba japonica*. Chez les sept premières ce sont les feuilles qui ont été soumises à l'étude; chez la dernière plante, la tige. Les deux premières ont leurs feuilles garnies de poils; ces poils sont répandus sur toute la feuille chez le *Viola*; chez le *Nerium* ils se trouvent sur la face inférieure, dans les cavités où s'ouvrent les stoma-

tes (Pl. VI, fig. 1). J'ai étudié aussi la cuticule de ces poils.

Au sujet de la constitution anatomique des parois cuticularisées dont j'ai fait l'étude, j'ai à faire les observations suivantes. Chez le *Viola* la cuticule n'est pas fortifiée par des couches cuticularisées; chez les autres plantes au contraire, il en est ainsi. Chez l'*Eucalyptus* (Pl. VI, fig. 20) et l'*Aucuba* ces couches s'étendent même jusqu'aux cavités des cellules épidermiques et la cuticularisation affecte même les parois latérales et transversales. Ordinairement les couches cuticularisées se creusent plus ou moins vis-à-vis des parois latérales et transverses (Pl. VI, fig. 13 et 15). Dans tous les cas observés, la partie cuticularisée de la paroi est nettement limitée, sauf chez le *Prunus*, où la paroi cellulaire devient granuleuse à l'endroit où la cuticularisation s'arrête. Dans quelques cas il est difficile de distinguer sans réactifs la cuticule des couches cuticularisées.

Propriétés physiques de la cutine.

Les recherches relatives aux propriétés physiques de la cutine ont fourni ce résultat, que l'on peut considérer en général cette substance, tout comme la subérine, comme une combinaison de deux espèces d'éléments, les uns infusibles, les autres fusibles. Même dans la paroi cuticularisée, ces derniers semblent ne faire jamais défaut, mais d'ordinaire ils s'y trouvent en quantités plus faibles que dans la lamelle subéreuse; dans quelques cas leur présence semble être de fort peu d'importance. Leur séparation est plus difficile ici que pour la lamelle subéreuse. J'ai souvent dû employer des méthodes très-différentes pour les isoler de la paroi cellulaire. Sur les huit plantes étudiées, pour deux seulement je suis parvenu par une simple caléfaction à montrer l'existence de petites quantités de substances fusibles; et comme les éléments non-fusibles peuvent empêcher, tout comme pour la lamelle subéreuse, la fusion des autres, dans la plupart des cas il était nécessaire d'aller jusqu'à une décomposition partielle de la cutine, avant de pouvoir observer les produits fusibles.

L'action de l'eau à 100° n'a provoqué de fusion chez l'*Eucalyptus* que dans le voisinage des stomates. Partout ailleurs cette méthode, préconisée par DE BARY pour la découverte des matières fusibles, ne me donna pas le moindre résultat. La caléfaction dans la glycérine produisit entre 100 et 150° la formation de nombreux globules sur la paroi cuticularisée de l'*Ilex Aquifolium*; dans tous les autres cas considérés il n'y eut pas de fusion au-dessous de 200°. Si l'on expose la paroi cuticularisée à une température plus élevée, la cutine se décompose et ce phénomène est dans quelques cas accompagné d'une fusion abondante. Chez le *Nerium Oleander* (Pl. VI, fig. 19), l'*Eucalyptus Globulus*, l'*Ilex Aquifolium* et l'*Agave americana*, l'action sur les couches cuticularisées détermine la formation de produits de fusion nettement appréciables. Chez les *Prunus Lauro-Cerasus* (Pl. VI, fig. 8) et *Viola odorata* (Pl. VI, fig. 23) j'ai observé une fusion marquée dans la cuticule. Les matières fondues sont abondantes chez les *Nerium*, *Ilex* et *Agave*, et les globules qui sortent de la paroi cellulaire sont parfois très volumineux. Chez le *Nerium*, les produits de fusion sont bien visibles à 225°, chez l'*Eucalyptus* à 250°; chez l'*Ilex*, c'est après avoir chauffé jusqu'à 250° que je pouvais observer une quantité notable de matières fondues, et pour l'*Agave* ce même résultat était atteint à une température d'au moins 300°. Chez les *Prunus Lauro-Cerasus* et *Viola odorata*, une température de 275° transforme la cuticule en globules et en masses allongées. La température à laquelle il est possible d'observer les substances fusibles est d'autant plus basse que les autres parties constitutives de la cutine se décomposent plus rapidement; si ces dernières n'empêchaient la fusion des autres, il serait possible d'observer, chez le *Nerium*, les produits fusibles au-dessous de 100°, en chauffant la paroi cellulaire dans l'eau. Chez les *Prunus* et *Viola* il m'est arrivé de chauffer la cuticule jusqu'au delà de 300° sans observer de fusion; c'est ce qui arrivait lorsque l'expérience n'avait pas eu une durée suffisamment longue. Dans ces deux exemples aussi,

la fusion était donc empêchée par la présence de substances non fusibles, qui n'avaient par encore été éloignées par la décomposition. Si la cuticule était uniquement constituée par des corps fusibles tout au plus à 275° , elle devrait toujours se liquéfier à une température de 300° . J'ai à remarquer ici que chez le *Viola* on peut isoler de la cuticule une substance fusible au-dessous de 100° . Les produits fusibles, obtenus par une forte caléfaction dans la glycérine, ont en général une couleur jaune; chez le *Nerium* seul ils étaient incolores.

En laissant macérer la paroi cuticularisée des *Nerium* (Pl. VI, fig. 2, 3, 4 et 18), *Eucalyptus* et *Agave* (Pl. VI, fig. 12) dans les solutions précitées de potasse caustique, et en les chauffant dans l'eau et dans la glycérine, j'y ai découvert des quantités plus ou moins grandes de substances fusibles. Chez les autres plantes que j'ai examinées je n'ai pas observé de fusion ou tout au plus une fusion peu prononcée. Il n'est pas rare de voir les substances fondues se frayer un chemin à travers la paroi cellulaire, ce qui produit, pendant la caléfaction, la formation de nombreux globules, grands ou petits, à la surface de l'épiderme. Chez les *Nerium* et *Eucalyptus*, j'ai pu observer qu'après macération dans les différentes lessives on obtenait une fusion au-dessous de 100° dans l'eau chaude; tandis que chez l'*Agave*, après la macération dans une solution de potasse caustique dans l'eau ou la glycérine, la fusion n'était bien marquée qu'au-dessus de 100° dans un bain de glycérine. C'est un fait digne de remarque que chez le *Nerium*, où les matières fondues sont en quantités considérables, et recouvrent l'épiderme et les poils de grands et de petits globules, la fusion ne commence pas partout à la même température. On l'observe toujours sur la nervure médiane avant de la voir se produire sur les poils. Elle avait lieu, au niveau de la nervure médiane, après macération dans une lessive aqueuse de potasse, entre 50 et 60° , tandis que sur les poils elle ne devenait notable qu'entre 90 et 100° . Après macération dans une solution d'hydroxyde de potassium dans la glycérine j'observai une fusion

évidente entre 60 et 70° sur la nervure médiane, entre 80 et 90° sur les poils. Si l'on emploie la potasse alcoolique, les produits de fusion commencent à se former vers 80° à l'endroit de la nervure médiane ; c'est entre 90° et 100° que le phénomène se produit sur les poils. Ces différences font présumer que chez le *Nerium* la paroi cuticularisée contient plus d'une matière fusible.

Chez les *Nerium*, *Viola* et *Aucuba* j'ai trouvé des substances fusibles parmi les produits de saponification, obtenus en chauffant jusqu'à 150 et 200°, en tube scellé, les parois cuticularisées avec une solution à 10 % de potasse caustique dans l'eau ou dans la glycérine. Après avoir traité par l'eau les produits de saponification, j'ai chauffé jusqu'à 100° le résidu non dissous ; dans cette opération j'ai observé chez les *Nerium* et *Viola* la formation de globules, ce qui prouve que parmi ces produits de saponification il y a des matières fusibles au-dessous de 100°. Chez l'*Aucuba* j'ai observé parfois, en chauffant jusqu' à 150° dans une lessive aqueuse de potasse, ou jusqu' à 200° dans une solution de potasse caustique dans la glycérine, de gros globules qui restaient liquides jusqu'au-dessous de 100° ; j'ai parfois pu observer aussi que, en les chauffant avec précaution dans la glycérine, les produits de saponification se dissolvaient lentement, et qu'il s'en séparait des globules se réunissant peu à peu pour en former de plus grands.

Les substances fusibles ne fondent pas à la même température : le plus souvent au-dessous de 100°. Elles présentent aussi des différences au point de vue de leur solubilité. Dans la plupart des cas je suis parvenu à extraire par dissolution les produits de fusion de la paroi cellulaire, tantôt en employant l'alcool bouillant, tantôt à l'aide d'éther ou de chloroforme. Chez le *Nerium* le produit de fusion, obtenu par la macération dans une solution de potasse caustique dans l'eau ou la glycérine et la caléfaction dans l'eau jusqu' à 100°, a été reconnu comme un mélange de substances solubles et

insolubles dans l'éther. Comme je l'ai dit plus haut, l'épiderme, chauffé dans l'eau, se recouvre de grands globules. Si avant de le chauffer dans l'eau nous traitons la paroi cellulaire par l'éther bouillant, la matière fusible se dissout en grande partie; et si ensuite nous chauffons encore jusqu' à 100° dans l'eau, il se forme encore de petits globules, surtout sur les poils. Chez le *Nerium* les matières fusibles se dissolvent complètement dans l'alcool.

De ce qui précède il résulte que la paroi cuticularisée a ceci de commun avec la lamelle subéreuse, que dans toutes deux on trouve des substances fusibles. Je suis toujours parvenu à séparer de l'une et de l'autre des quantités plus ou moins grandes de ces produits, et pour y parvenir une décomposition partielle de la subérine et de la cutine était généralement nécessaire. La question de savoir si certaines substances fusibles se rencontrent aussi bien dans la lamelle subéreuse que dans la paroi cuticularisée ne peut être que difficilement tranchée par des recherches microscopiques. Nous pouvons admettre comme un fait certain qu' au point de vue de leurs constituants solubles il existe des différences entre la cutine et la subérine; ainsi, par exemple, je n'ai jamais rencontré dans la paroi cuticularisée la substance fusible vers 125° qui existe dans la lamelle subéreuse, et d'où l'on peut tirer l'acide phellonique.

Tandis que les constituants fusibles de la cutine sont presque toujours solubles dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme, les parties constitutives non fusibles sont généralement insolubles. Dans deux cas cependant j'ai rencontré des substances solubles dans l'alcool, qui présentaient la forme de bâtonnets et pour lesquelles je n'ai pas observé de fusion; c'était chez l'*Aucuba* (Pl. VI, fig. 6 st) et l'*Eucalyptus*. Dans les deux cas les bâtonnets sont placés entre les couches cuticularisées, à côté les uns des autres, une extrémité tournée vers la cuticule, l'autre vers les cavités cellulaires. Chez l'*Eucalyptus* ces bâtonnets sont réunis en faisceaux; chez l'*Aucuba*

ils forment une couche ininterrompue. Plusieurs réactifs très-violents ne les attaquent pas, comme une lessive bouillante de potasse caustique et l'acide sulfurique. Chez ces deux plantes ils ne sont pas formés par la même substance, mais sont optiquement et chimiquement différents. Chez l'*Aucuba* ils se distinguent entre autres par une résistance plus forte à la potasse caustique. Quand on les chauffe jusqu'à 150° dans une solution de potasse caustique dans l'eau ou dans la glycérine, on ne les retrouve plus chez l'*Eucalyptus*; au contraire, chez l'*Aucuba*, ils existent encore quoique la glycérine agisse plus ou moins comme dissolvant. J'ai pu observer les bâtonnets chez l'*Eucalyptus*, la cutine étant enlevée en grande partie des couches cuticularisées, en employant la macération dans une solution de potasse caustique dans l'eau, l'alcool ou la glycérine. Chez l'*Aucuba* on distingue parfaitement la couche des bâtonnets après macération dans une solution de potasse caustique dans l'eau ou la glycérine; on la trouve alors entre des lamelles de cutine encore assez épaisses. Dans la lamelle subéreuse je n'ai pas rencontré de produits analogues à ces bâtonnets.

Nature chimique de la cutine.

De même que je l'ai fait pour la lamelle subéreuse, j'ai aussi étudié dans ses détails la manière dont se comporte la paroi cuticularisée vis-à-vis de la potasse caustique. A cet effet, je me suis surtout servi de solutions étendues, à savoir de solutions à 10% dans l'eau, l'alcool et la glycérine, que j'ai laissé agir à la température ordinaire et à des températures plus élevées. J'ai remarqué que l'action sur la paroi cuticularisée d'une solution à 10% de potasse caustique dans l'eau, à la température ordinaire et à la température d'ébullition, n'est que faible au commencement alors qu'une solution concentrée et chaude produit immédiatement une désorganisation complète. A la longue cependant les solutions étendues produisent une désorganisation avancée. En général je suis

arrivé à ce résultat que, comme la subérine, les divers constituants de la cutine se comportent de façons différentes. De même que la subérine encore, la cutine varie avec les plantes. En règle générale, la cutine résiste mieux à la potasse caustique que la subérine. Surtout la cuticule est caractérisée par une forte résistance.

Je vais maintenant parler de ce que j'ai observé chez les diverses plantes examinées. Lorsque nous faisons agir sur la paroi cuticularisée, à la température ordinaire, une lessive aqueuse à 10% de potasse, nous observons après une macération de un ou plusieurs mois, que c'est chez l'*Eucalyptus Globulus* que l'action décomposante et dissolvante s'est le plus fortement fait sentir; la cutine est pour la plus grande partie extraite des couches cuticularisées, au point que ces dernières présentent même la réaction de la cellulose. La cuticule au contraire ne s'est pas dissoute. Chez le *Nerium Oleander* aussi ce sont surtout les couches cuticularisées dont la cutine est enlevée. La cuticule résiste mieux et continue à recouvrir l'épiderme comme une mince lamelle; nous la retrouvons même dans les cavités où s'ouvrent les stomates, et sur les poils. Chez l'*Aucuba japonica* les couches cuticularisées sont aussi plus fortement attaquées que la cuticule. L'action dissolvante n'est pas aussi forte sur les couches internes que sur celles qui sont situées immédiatement au-dessous de la cuticule. Chez les autres plantes que j'ai soumises à l'examen, une lessive aqueuse à 10% de potasse a aussi une action désorganisant et dissolvant à la température ordinaire, mais les transformations qu'elle produit ne sont pas aussi prononcées que dans les trois cas que nous venons de voir. C'est surtout chez les *Prunus Lauro-Cerasus* et *Laurus nobilis* que la cutine est douée d'une grande résistance.

J'ai étudié encore quels sont les changements que produit, dans la paroi cuticularisée, une solution à 10% de potasse caustique dans la glycérine, quand on la laisse agir pendant un ou plusieurs mois à la température ordinaire. Je suis

arrivé à ce résultat qu'en général on n'observe pas de différence, que l'on se serve de l'eau ou de la glycérine comme dissolvant. Si nous employons une solution alcoolique à 10%, nous obtenons parfois des résultats plus ou moins différents de ceux mentionnés ci-dessus. Chez les *Viola odorata*, *Agave americana*, *Prunus Lauro-Cerasus*, *Laurus nobilis* et *Aucuba japonica*, la résistance de la cutine est si forte, qu'après une macération de dix à vingt jours, le pouvoir dissolvant de la lessive alcoolique de potasse ne s'est fait sentir que très-faiblement; et si l'on fait agir ensuite le même réactif à la température d'ébullition on n'observe pas non plus d'action. Chez les *Eucalyptus Globulus*, *Nerium Oleander* et *Ilex Aquifolium*, une lessive alcoolique de potasse a déjà à la température ordinaire une forte action destructive. Après une macération d'environ quinze jours, la cutine avait disparu en grande partie des couches cuticularisées, tandis que la cuticule recouvrait encore partout l'épiderme; chez le *Nerium* même dans les cavités des stomates et sur les poils.

Les résidus laissés par la cutine après une macération dans des solutions étendues de potasse caustique, sont des restes de cutine non décomposée ou des produits de saponification. Les matières non décomposées sont ordinairement de deux espèces: elles sont fusibles et solubles dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme; ou bien infusibles et insolubles dans ces mêmes dissolvants.

Si l'on chauffe la paroi cuticularisée jusqu'à 150° dans une solution à 10% de potasse caustique dans l'eau ou dans la glycérine, après macération dans ces mêmes solutions, il se forme des globules jaunes, qui abandonnent à l'eau des produits de saponification (Pl. VI, fig. 5, 6, 9, 11, 16 et 22, zp), et parmi lesquels on observe dans quelques cas de la matière fusible non encore décomposée. Si nous enlevons à l'alcool ces produits de saponification, la cutine est généralement extraite complètement des couches cuticularisées, ou tout au plus y existe-t-elle encore sporadiquement. La cuticule, qui

semble résister mieux que la cutine des couches cuticularisées, laisse presque toujours un reste qui, s'il ne s'en est pas détaché, recouvre encore les cellules épidermiques.

La paroi cuticularisée se comporte vis-à-vis des solutions de potasse caustique de la même manière sur les faces supérieure et inférieure des feuilles. Ce n'est que chez les *Ilex* et *Prunus* qu'une partie de la paroi cuticularisée de la face inférieure offrait une résistance plus grande que la partie correspondante de la face supérieure.

De même que je l'ai fait déjà pour la lamelle subéreuse, j'ai examiné aussi en détail quelles sont les transformations chimiques qui s'opèrent dans la cuticule et les couches cuticularisées lorsqu'on les chauffe dans la glycérine à 225, 250, 275 et au-delà de 300°. Dans toutes ces expériences la durée était d'une heure au moins. Le résultat général ainsi obtenu est qu'entre 200 et 300° la plupart des parties constitutives de la cutine sont décomposées comme celles de la subérine. Après avoir chauffé jusqu'à 225° on observe presque toujours une décomposition plus ou moins forte de la paroi cuticularisée; d'ordinaire elle était devenue plus mince, et dans un seul cas, celui du *Nerium Oleander* (Pl. VI, fig. 19), la cutine avait déjà disparu pour la plus grande partie. En chauffant plus fort on parvient à obtenir une décomposition dans tous les cas. En général cette décomposition était d'autant plus profonde que la température avait été plus élevée. Antérieurement déjà ¹⁾ j'ai donné un ou deux exemples où la cuticule résistait mieux à la glycérine chaude que la cutine des couches cuticularisées; les plantes que je viens d'examiner maintenant m'ont généralement donné le même résultat. Je ne suis jamais parvenu à éloigner complètement la cuticule, qui se fondait parfois en globules. Après l'action de la température la plus élevée on pouvait d'ordinaire la distinguer encore parfaitement. Pour ce qui regarde les couches cuticularisées je suis par-

1) Sur la paroi d. cellul. subér. l. c. p. 27.

venu en général à en éloigner la cutine complètement ou à peu près (Pl. VI, fig. 7 et 8). L'*Aucuba* (Pl. VI, fig. 21) fait exception à cette règle; chez cette plante, il est vrai, la paroi cuticularisée devient notablement plus mince, mais on ne parvient pas à en débarrasser une partie complètement de cutine.

Dans un chapitre précédent j'ai dit que la décomposition de la paroi cuticularisée est, dans quelques cas, accompagnée de fusion. Pour ce que regarde les produits de fusion ainsi formés, j'ai à remarquer que, comme pour la lamelle subéreuse, ces produits se décomposent parfois à une haute température et sont éliminés du tissu; tel est le cas chez les *Nerium*, *Eucalyptus* (Pl. VI, fig. 7) et *Ilex*.

Je ne suis jamais parvenu, après avoir chauffé plus ou moins fort dans un bain de glycérine, à faire disparaître les derniers restes de cutine en tout ou en partie à l'aide d'acide chromique dilué, comme je l'ai fait pour la lamelle subéreuse modifiée par la chaleur.

On sait que la lamelle subéreuse se comporte d'une façon toute particulière vis-à-vis des réactifs iodés; pour cette raison j'ai cru intéressant d'examiner aussi comment se comporterait la paroi cuticularisée. Une solution d'iode dans l'iodure de potassium, une solution iodée de chlorure de zinc, ou l'iode avec l'acide sulfurique, colorent les deux parois en jaune ou en brun. L'intensité de la coloration peut dépendre de plusieurs circonstances; il me semble que non seulement la concentration de la solution employée et la durée de l'action ont une influence, mais encore la composition chimique et la compacité de la paroi cellulaire. Pour les couches cuticularisées, j'ai observé d'ordinaire que les couches extérieures, c'est-à-dire celles qui sont situées immédiatement au-dessous de la cuticule, étaient moins fortement colorées que les intérieures (Pl. VI, fig. 15 et 20); chez le *Nerium* la limite entre les deux était très nette. Les phénomènes de ce genre sont attribués par M. S t r a s b u r g e r à des modifications dans la constitution chimique de la cutine. Après une longue

action des solutions iodées, cette différence de coloration disparaît cependant; voilà pourquoi je considère comme cause probable de ce phénomène une différence dans la compacité de la paroi. Il me semble que les couches extérieures peuvent être plus fortement cuticularisées et plus compactes que les couches plus profondes et par conséquent moins pénétrables aux réactifs. Les réactifs iodés peuvent dans certaines conditions produire aussi une coloration violette de la lamelle subéreuse. Après une macération suffisamment longue dans une lessive aqueuse de potasse la lamelle subéreuse devient presque toujours violette dans une solution iodée de chlorure de zinc; il en est de même des résidus que laisse la lamelle subéreuse quand on la chauffe avec une lessive de potasse et qu'on la traite ensuite par l'eau; enfin après une macération suffisante dans l'acide chromique, la lamelle subéreuse se colore en violet quand on la traite par une solution d'iode dans l'iodure de potassium ou par le chlorure de zinc iodé. Il est démontré que ces colorations doivent être attribuées à la présence de l'acide phellonique, que l'on rencontre toujours en plus ou moins grande quantité dans la lamelle subéreuse. Pour ce qui concerne la paroi cuticularisée, je n'ai jamais observé de coloration violette quand, après l'action d'une lessive de potasse, je l'ai traitée par les réactifs iodés; les restes de cutine étaient toujours colorés plus ou moins fortement en jaune ou en brun. Après macération dans l'acide chromique concentré, la paroi cuticularisée se colore encore de la même manière par les réactifs iodés; *l'Aucuba japonica* fait cependant exception à cette règle, car après macération dans l'acide chromique les couches cuticularisées prennent une coloration violette dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium. J'ai d'abord été tenté d'attribuer cette coloration à la présence d'acide phellonique; mais un examen plus attentif m'a fait reconnaître qu'il y a bien chez *l'Aucuba* une combinaison que l'iode colore en violet après la macération dans l'acide chromique, de même que son produit de saponification, mais que ce n'est

pas une combinaison de l'acide phellonique. Les observations suivantes plaident en faveur de cette manière de voir. Ce ne sont pas seulement les produits de saponification, obtenus au moyen d'une lessive aqueuse de potasse à 150° , qui après macération dans l'acide chromique prennent dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium une couleur violette (Pl. VI, fig 22), mais encore ceux que l'on obtient à 150° au moyen d'une solution à 10 % de potasse caustique dans la glycérine, c'est-à-dire un réactif qui dissout le sel de potassium de l'acide phellonique. Les couches cuticularisées présentent aussi la coloration violette après macération dans l'acide chromique et traitement par une solution d'iode dans l'iodure de potassium, quand la première opération a été précédée d'une longue macération dans une lessive alcoolique de potasse à 10 %; et ceci est un réactif qui dissout rapidement la combinaison de l'acide phellonique que l'on rencontre dans la lamelle subéreuse, en la transformant en phellonate de potassium. En chauffant jusqu'au delà de 300° dans la glycérine on peut, au moyen d'acide chromique et d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, faire apparaître encore la coloration violette dans les couches cuticularisées, alors qu'au-dessous de cette température l'acide phellonique est déjà éloigné de la paroi subéreuse. Au moyen d'une solution de chlorure de zinc iodée, un réactif très-sensible pour le phellonate de potassium, on ne parvient pas à produire la coloration violette des produits de saponification, même si ces derniers sont obtenus au moyen d'une lessive aqueuse de potasse, où le phellonate de potassium est insoluble. Chez l'*Aucuba* j'ai pu extraire des produits de saponification un acide qui fond entre 70 et 80° , tandis que l'acide phellonique se liquéfie à 95 ou 96° .

En dehors de cet exemple de coloration observé chez l'*Aucuba*, après macération dans l'acide chromique, sous l'action des réactifs iodés, je n'ai jamais observé de couleur violette dans mes expériences sur la cutine. La paroi cuticularisée

(Pl. VI, fig. 13, 14, 15 et 20), les substances fusibles qui s'en séparent (Pl. VI, fig. 18, 19 et 23, *s*), les produits de saponification (Pl. VI, fig. 16 *zp*), ce qui reste après que les produits de saponification ont été enlevés, ou ce que l'on trouve encore après avoir chauffé dans la glycerine (Pl. VI, fig. 19 et 21, *c*), tout cela se colore plus ou moins fortement en jaune ou en brun quand on le traite par les réactifs iodés, même quand cette action est précédée d'une macération dans l'acide chromique.

Il ressort de ce qui précède qu'il ne m'a jamais été possible de constater dans la paroi cuticularisée la présence d'acide phellonique, tandis que dans la lamelle subéreuse j'en ai toujours pu montrer des quantités plus ou moins grandes. Le fait que l'acide phellonique s'observe toujours dans la subérine et fait toujours défaut dans la cutine me semble constituer une différence importante, au point de vue chimique, entre ces deux parties constitutives de la paroi cellulaire.

Si nous parvenons à extraire la cutine totalement ou presque complètement de la paroi cuticularisée, — et nous y parvenons si nous décomposons cette substance en la chauffant fortement dans la glycérine, ou en la saponifiant de l'une ou de l'autre façon au moyen de potasse caustique, et en dissolvant ensuite les produits de saponification restants, — on observe que les couches cuticularisées prennent, sous l'action du chlorure de zinc iodé et de l'iode avec l'acide sulfurique, une franche coloration bleue comme la cellulose ordinaire. Les couches situées immédiatement au-dessous de la cuticule présentent dans quelques cas sous l'action des réactifs de la cellulose, après l'élimination de la cutine, une coloration bleue très-faible ou nulle, comme nous l'observons souvent pour la lamelle médiane. Nous pouvons conclure de là que dans ces conditions ces couches contiennent peu de cellulose ou n'en contiennent pas. Dans la cuticule même je n'ai jamais rencontré de cellulose, ce à quoi nous pouvions nous attendre d'après les recherches antérieures.

Pour connaître avec plus de certitude la nature chimique de la cutine, j'ai examiné aussi soigneusement que possible les produits de saponification dont il a déjà été question plus haut, de la même manière que je l'ai fait pour ceux de la subérine. Les produits de saponification de la cutine sont, comme ceux de la subérine, en partie solubles dans la lessive de potasse employée et dans l'eau avec laquelle la coupe est lavée. Après macération et caléfaction à 150° dans une solution à 10% de potasse caustique dans l'eau ou la glycérine, les produits de saponification se présentent comme des globules ou des masses jaunes qui, après avoir été traités par l'eau, laissent comme résidu les produits insolubles (Pl VI, fig. 5, 6, 9, 11, 16 et 22, *zp*). A la température ordinaire il peut déjà se former des produits de saponification insolubles dans l'eau; dans ce cas ils apparaissent dans la paroi cellulaire comme une substance finement divisée, à côté des débris de cutine non encore décomposée. Nous ne pouvons les observer directement au microscope dans ces conditions, mais nous pouvons montrer leur présence en chauffant les coupes dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilués; de cette façon les produits de saponification se décomposent, et les acides fusibles au-dessous de 100° sont mis en liberté, ce qui fait que la paroi cellulaire se couvre de petits globules. Si après macération dans une solution de potasse caustique la paroi cuticularisée ne contient pas de substances fusibles, mais bien des produits de saponification, il n'est pas difficile de montrer la présence de ces derniers. C'est ainsi que chez *Ilex Aquifolium*, après une macération de deux semaines dans une lessive alcoolique de potasse à 10%, il suffit de chauffer dans l'acide chlorhydrique entre 80 et 90° pour voir apparaître de nombreux globules, qui restent adhérents à la cuticule et aux lamelles de cellulose sous-jacentes. Si parmi les produits de saponification se trouvent des substances fusibles, il est plus difficile de déceler la présence des premiers. Chez le *Nerium Oleander* p. ex. les deux espèces de substances existent à côté l'une

de l'autre dans la paroi cellulaire, après une macération de deux semaines dans une lessive alcoolique de potasse à 10%. Les substances fusibles peuvent être rendues visibles, comme il a déjà été dit plus haut, en chauffant les coupes dans l'eau. Il est clair que la présence des produits de fusion ainsi formés est très-gênante lorsque nous nous proposons de voir si, en chauffant avec de l'acide chlorhydrique dilué, des acides sont mis en liberté. Voilà pourquoi il est nécessaire de recourir dans ce cas aux dissolvants. Les substances fusibles sont solubles dans l'alcool et dans l'éther; les produits de saponification sont solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther. Si nous éliminons les premières en chauffant la préparation avec précaution dans l'éther, nous parvenons à isoler des produits de saponification restés dans la paroi cellulaire au moyen d'acide chlorhydrique dilué, un acide qui, entre 80 et 90°, provoque la formation de nombreux petits globules visibles au-dessus et au-dessous de la cuticule ainsi que sur les poils.

Les figures 5, 6, 9, 11, 16 et 22 représentent des produits de saponification obtenus par macération et caléfaction jusqu'à 150° dans des solutions à 10% de potasse caustique dans l'eau et la glycérine. On ne les observe pas autant dans la paroi cellulaire que sur l'épiderme, auquel ils adhèrent. Il arrive fréquemment qu'ils s'en détachent et échappent ainsi à l'observation. Dans quelques cas les produits de saponification de la cutine ressemblent plus ou moins à ceux de la lamelle subéreuse, mais en général il y a peu d'analogie entre eux. Comme on le voit dans les dessins, ceux de la cutine diffèrent assez bien entre eux. Chez l'*Agave americana* (Pl. VI, fig. 11 *zp*) les produits de saponification sont composés de couches concentriques, et se distinguent donc facilement des autres par leur aspect caractéristique. Vis-à-vis des dissolvants et des réactifs les produits de saponification se comportent de la manière suivante. En général ils sont solubles dans l'alcool bouillant; chez l'*Aucuba japonica* je suis parvenu à les dissoudre aussi en les chauffant doucement dans la glycérine. Une so-

lution d'iode dans l'iodure de potassium, une solution iodée de chlorure de zinc ainsi que l'iode avec l'acide sulfurique les colorent toujours en jaune. Cette coloration jaune s'observe aussi sous l'action d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium quand les produits de saponification ont subi auparavant une macération dans l'acide chromique; chez l'*Aucuba* seul on observe dans ce cas une coloration violette. Comme je l'ai déjà dit, cette dernière coloration ne peut pas être attribuée à la présence de phellonate de potassium. Ce sel se forme toujours en quantités plus ou moins grandes dans la saponification de la lamelle subéreuse, mais on ne le rencontre jamais parmi les produits de saponification de la cutine.

De même que les produits de saponification de la subérine, ceux de la cutine fournissent des acides fusibles au-dessous de 100°. Si l'on chauffe les coupes dans de l'acide chlorhydrique dilué, les acides mis en liberté donnent naissance à de nombreux globules grands et petits (Pl. VI, fig. 10, 17 et 24, z). Presque dans tous les cas examinés cette fusion se produisait entre 70 et 80°; chez l'*Agave americana* elle avait lieu entre 80° et 90°. Au point de vue de la détermination de ces points de fusion, il n'y avait en général pas la moindre différence entre les deux solutions de potasse caustique au moyen desquelles les produits de saponification étaient obtenus. Ces globules provenant de la fusion des acides mis en liberté diffèrent plus ou moins entre eux au point de vue du pouvoir réfringent et de la structure. Tout comme les produits de saponification, les acides étaient pour la plupart facilement solubles dans l'alcool bouillant. Bien qu'il résulte de mes observations que les points de fusion des acides, extraits de la paroi cuticularisée, sont peu différents, il me semble cependant que les différences qui existent entre ces acides et aussi entre les produits de saponification d'où ils sont tirés, sont assez importantes pour que l'on puisse admettre que plus d'un acide concourt à la formation de la cutine. On peut les réunir sous le nom d'acides cutogéniques, de même que le nom

d'acides subérogéniques a été donné aux acides qui jouent un rôle dans la formation de la lamelle subéreuse. Il n'est pas possible de s'assurer par de simples observations microchimiques, si parmi les premiers il n'y en a pas que l'on rencontre aussi dans la lamelle subéreuse; mais il est certain qu'en général il existe entre les produits de saponification de la subérine et ceux de la cutine, de même qu'entre les acides cutogéniques et subérogéniques, des différences aussi bien pour ce qui concerne la structure et l'action que les réactifs exercent sur eux, que pour ce qui regarde les points de fusion de ces acides.

Dans quelques cas, notamment chez les *Agave americana*, *Aucuba japonica* et *Laurus nobilis*, les produits de saponification et les acides, traités à l'alcool bouillant, laissent des résidus vésiculeux, dont je n'ai pas fait l'étude.

Résumé des résultats obtenus.

Je m'appuie sur les recherches microchimiques décrites dans ce travail pour admettre que, bien qu'il existe des analogies entre la cutine et la subérine, les phénomènes que nous avons appelés cuticularisation et subérification ne peuvent pas du tout être considérés comme identiques. La manière de voir à laquelle je suis arrivée est donc différente de celle que von Höhnel et plus tard M. Zimmerman ont admise, en se basant le premier sur trois réactions microchimiques, le second sur quelques réactions de coloration. Je vais maintenant exposer en résumé les différences principales entre la cuticularisation et la subérification, afin de bien montrer que cette prétendue identité n'existe pas.

La lamelle subéreuse se développe dans le phellogène à la face intérieure de la paroi cellulaire; la cuticule, au contraire, à la face extérieure des cellules épidermiques. Les couches cuticularisées, quand elles existent, apparaissent immédiatement au-dessous de la cuticule, de sorte que pendant leur développement elles sont séparées du contenu de la cellule

par des lamelles de cellulose. Pendant l'extension considérable de la cuticule et la formation des couches cuticularisées, la substance cutogénique doit donc traverser les lamelles de cellulose; la lamelle subéreuse au contraire est, pendant son développement, en contact immédiat avec le contenu de la cellule; sa croissance peut s'expliquer par apposition, tandis qu'il faut admettre que la croissance de la cuticule et la formation des couches cuticularisés s'effectue par intussusception, c'est-à-dire par formation de cutine entre la cutine et la cellulose déjà existantes.

La cutine et la subérine n'ont pas la même composition chimique. Les acides qui prennent part à la formation de la cutine ne sont pas les mêmes que ceux qui concourent à la formation de la subérine. Aussi bien pour les acides que pour les produits de saponification d'où les premiers sont extraits, il existe des différences tant au point de vue de la forme qu'au point de vue de la manière dont ils se comportent vis-à-vis des dissolvants et des réactifs. De même il y a peu d'accord entre les points de fusion des acides trouvés dans les deux substances. L'acide phellonique, que l'on rencontre toujours en quantités plus ou moins grandes dans la lamelle subéreuse, fait complètement défaut dans toutes les cuticules et couches cuticularisées que j'ai examinées. Les acides, extraits de la subérine par M.M. Kügler et Gilson, ne correspondent pas aux acides oléo- et stéarocutiques, trouvés par Frémy et Urbain dans la paroi cuticularisée de l'*Agave*. Pour aucun acide il n'est établi qu'il existe à la fois dans les deux substances. Nous pouvons admettre comme un fait certain que les acides isolés de la cutine et de la subérine sont essentiellement différents. En dehors des différences déjà mentionnées, nous pouvons encore ajouter quelques données qui contribuent à établir une différence dans la composition des deux substances. Ainsi la cutine oppose en général une résistance plus forte que la subérine à l'action des solutions de potasse caustique. Ce qu'il faut surtout remarquer ici,

c'est que pour la lamelle subéreuse les solutions dans l'eau, dans l'alcool et dans la glycérine donnent en général des résultats très-différents, tandis que ces mêmes solutions ont sur la paroi cuticularisée des actions qui présentent plus d'uniformité. Si nous décomposons la cutine et la subérine en les chauffant jusqu'au delà de 300° dans la glycérine, on observe encore des divergences plus ou moins importantes: la lamelle subéreuse p. ex. laisse en général un produit de décomposition très-facilement soluble dans l'acide chromique dilué; la cutine n'en donne pas.

Bien que la cuticularisation et la subérification ne puissent pas être considérées comme identiques, il y a cependant entre ces deux phénomènes de remarquables analogies, que je vais mentionner. La cutine et la subérine sont des substances qui peuvent constituer la paroi cellulaire des plantes sans le concours de la cellulose. Ni dans la cuticule, ni dans la lamelle subéreuse on ne trouve cette dernière. Il est à remarquer que le développement des deux membranes est souvent accompagné de la formation de plis ou d'ondulations.

La cutine et la subérine doivent être regardées comme des combinaisons de plusieurs corps, les uns fusibles, les autres infusibles. Il y a des réactifs vis-à-vis desquels la cutine et la subérine se comportent de la même manière. Chauffées avec du chlorate de potassium et de l'acide nitrique elles donnent toutes deux des globules jaunes, c'est-à-dire présentent la réaction de l'acide cérique. Les deux substances ne se dissolvent pas complètement dans l'acide chromique concentré. Chauffées dans une lessive concentrée de potasse elles se transforment en globules et masses jaunes, qui sont des produits de saponification, d'où il est possible d'extraire des acides. Ces deux substances ont encore ceci de commun que, chauffées dans la glycérine, elle se décomposent quand on les expose à une température où les graisses elles-mêmes subissent la décomposition.

Après avoir donné en résumé les analogies et les différen-

ces qui existent entre la cuticularisation et la subérification, je vais, pour finir, appeler l'attention sur quelques résultats qui se rapportent exclusivement à la cutine. Comme je l'ai déjà dit plus haut, la cutine, dans toutes ses modifications, doit être considérée comme une combinaison de diverses substances, fusibles et infusibles, qui sont en général décomposables par la potasse caustique, en donnant des produits de saponification, d'où il est possible de tirer des acides. Cette manière de voir est en contradiction avec celle de von Höhnel, qui considère la cuticularisation et la subérification comme des phénomènes où se forme une seule et même substance. Au contraire, elle paraît s'accorder davantage avec celle de Frémy et Urbain, qui considèrent la cutine d'*Agave* comme une combinaison de deux acides sous des modifications isomériques.

Les constituants fusibles de la cutine sont pour la plupart liquides au-dessous de 100°. On peut les rechercher de plusieurs manières. On parvient parfois à les déceler en chauffant simplement la cutine dans l'eau jusqu'à 100°, comme l'a montré de Bary. Presque toujours cependant cette méthode est insuffisante. Dans plusieurs cas on peut constater la présence de substances fusibles en laissant macérer dans des solutions de potasse caustique dans l'eau, l'alcool ou la glycérine, et en chauffant ensuite dans l'eau ou dans la glycérine si c'est nécessaire. Quelquefois, en chauffant la cutine jusqu'à 150° dans une lessive de potasse, on découvre des matières fusibles parmi les produits de saponification. La caléfaction dans la glycérine permet aussi dans plusieurs cas de découvrir des constituants fusibles; au-dessous de 100 et 200° nous observons parfois déjà une fusion, qui devient abondante entre 200 et 300°, lorsque la cutine commence à se décomposer. De Bary a donné le nom de cire à toute substance fusible qui se sépare de la paroi cellulaire au-dessous de 100°. Il n'y a pas de différence bien tranchée entre celles-ci et celles que j'ai observées moi-même. La fusion des premières s'effectue plus

facilement, probablement parce qu'elles se trouvent en quantités plus grandes dans la paroi cellulaire, ou bien parce qu'elles sont moins fortement retenues par celle-ci, ou encore parce qu'à l'état fondu elles y sont soumises à une forte pression. Pour être d'accord avec de Bary et von Höhnelt nous devrions donner le nom de cire à toutes les matières fusibles que nous trouvons dans la paroi cuticularisée et la lamelle subéreuse. Mais, comme ces substances ne peuvent pas du toutes être considérées comme des constituants d'importance secondaire, une pareille dénomination laisserait à désirer; et d'ailleurs, au point de vue chimique, elle ne serait pas à l'abri de toute critique.

Les produits de saponification de la cutine, obtenus au moyen de potasse caustique dissoute dans l'eau, l'alcool ou la glycérine, sont en partie solubles, en partie insolubles dans l'eau. Les produits insolubles diffèrent entre eux; il en est de même des acides que l'on peut en tirer; c'est là une raison pour laquelle nous devons admettre que la cutine contient plusieurs acides. En règle générale j'ai observé que les acides mis en liberté par l'acide chlorhydrique dilué se liquéfiaient entre 70 et 80°; chez *l'Agave americana* la fusion de l'acide mis en liberté se produisait entre 80 et 90°, tandis que Frémy et Urbain avaient trouvé 76° pour point de fusion de l'acide stéarocutique, découvert par eux chez *l'Agave*. Les acides qui concourent à la formation de la cutine ont été réunis ici sous le nom d'acides cutogéniques. Dans l'étude des produits de saponification j'ai examiné avec soin s'ils ne contenaient pas de phellonate de potassium. Avec le chlorure de zinc iodé j'ai toujours observé une coloration jaune, et jamais la couleur violette, caractéristique des combinaisons de l'acide phellonique; après macération dans l'acide chromique j'ai observé, dans un seul cas, une coloration violette par l'action d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium: c'était chez *l'Aucuba*; dans tous les autres cas la coloration était jaune. J'admets pour plusieurs raisons que cette couleur violette

ne peut pas être attribuée à la présence d'acide phellonique.

J'ai à remarquer encore que la cuticule résiste beaucoup mieux à l'action des solutions de potasse caustique que la cutine des couches cuticularisées, à la température ordinaire comme à des températures plus élevées. Elle paraît avoir aussi une plus grande résistance quand on la chauffe dans la glycérine jusqu'au delà de 300°. La cutine des couches cuticularisées est décomposée dans ces conditions, complètement ou à peu près, sauf chez l'*Aucuba*; tandis que la cuticule, du moins si elle ne fond pas, continue à recouvrir l'épiderme.

STEENWIJK, novembre 1894.

EXPLICATION DES FIGURES.

Les figures sont dessinées à un grossissement de 450 environ; seule la fig. 1 est moins fortement grossie.

La signification des lettres est la suivante:

c partie cuticularisée de la paroi cellulaire ou cuticule.

s produits de fusion.

zp produits de saponification.

z globules composés complètement ou partiellement d'acide.

st bâtonnets.

PLANCHE VI.

- Fig. 1. *Nerium Oleander*, cavité à la face inférieure de la feuille, où débouchent les stomates et se trouvent les poils. Un des poils a une paroi fortement épaissie et cuticularisée.
- » 2. » poil après macération dans une lessive alcoolique de potasse, et caléfaction dans l'eau jusqu'à 100°.
- » 3. » poils, après macération dans une lessive aqueuse de potasse, et caléfaction dans l'eau jusqu'à 100°.

- Fig. 4. *Nerium Oleander*, cellules épidermiques prises sur la nervure médiane, après macération dans une lessive alcoolique de potasse et caléfaction dans l'eau jusqu'à 100°.
- » 5. *Eucalyptus Globulus*, produits de saponification obtenus par macération et caléfaction jusqu'à 150° dans une lessive aqueuse de potasse.
 - » 6. *Aucuba japonica*, cellules épidermiques de la tige, après macération et caléfaction jusqu'à 150° dans une lessive aqueuse de potasse.
 - » 7. *Eucalyptus Globulus*, coupe de la feuille, chauffée jusqu'à 275° dans la glycérine.
 - » 8. *Prunus Lauro-Cerasus*, cellules épidermiques sur la nervure médiane, chauffées jusqu'à 275° dans la glycérine.
 - » 9. *Ilex Aquifolium*, coupe de la feuille, après macération et caléfaction jusqu'à 150° dans une solution de potasse caustique dans la glycérine.
 - » 10. » coupe de la feuille, après macération et caléfaction jusqu'à 150° dans une solution de potasse caustique dans la glycérine, chauffée ensuite dans l'acide chlorhydrique jusqu'à 80°.
 - » 11. *Agave americana*, cellules épidermiques de la feuille, après macération et caléfaction jusqu'à 150° dans une lessive aqueuse de potasse.
 - » 12. » cellules épidermiques de la feuille, après macération dans une lessive aqueuse de potasse et caléfaction dans la glycérine jusqu'à 150°.
 - » 13. » cellules épidermiques de la feuille, traitées par l'iode et l'acide sulfurique.
 - » 14. *Viola odorata*, épiderme sur une nervure de la feuille, traitée par une solution de chlorure de zinc iodé.
 - » 15. *Nerium Oleander*, épiderme sur la nervure principale, traité par l'iode et l'acide sulfurique.
 - » 16. » après macération et caléfaction jusqu'à 150° dans une lessive aqueuse de potasse, traité ensuite par une solution de chlorure de zinc iodé.
 - » 17. » après macération et caléfaction jusqu'à 150° dans une lessive aqueuse de potasse, chauffé ensuite à 80° dans l'acide chlorhydrique dilué et traité par une solution de chlorure de zinc iodé.

- Fig. 18. *Nerium Oleander*, après macération dans une lessive aqueuse de potasse, chauffé ensuite dans l'eau jusqu'à 100°, et traité par une solution de chlorure de zinc iodé.
- » 19. » chauffé jusqu'à 225° dans la glycérine et traité par une solution de chlorure de zinc iodé.
- » 20. *Eucalyptus Globulus*, épiderme de la feuille, traité par l'iode et l'acide sulfurique.
- » 21. *Aucuba japonica*, cellules épidermiques de la tige, chauffées jusqu'à 275° dans la glycérine et traitées par une solution de chlorure de zinc iodé.
- » 22. *Aucuba japonica*, produits de saponification obtenus par macération et caléfaction jusqu'à 150° dans une lessive aqueuse de potasse, traités ensuite par l'acide chromique et une solution d'iode dans l'iodure de potassium.
- » 23. *Viola odorata*, épiderme sur une nervure de la feuille, chauffé jusqu'à 275° dans la glycérine et traité par l'iode et l'acide sulfurique.
- » 24. » épiderme de la feuille, macéré et chauffé jusqu'à 150° dans une lessive aqueuse de potasse, chauffé ensuite jusqu'à 100° dans de l'acide chlorhydrique dilué et traité par une solution de chlorure de zinc iodé.
-

SUR LA
PERSISTANCE DE LA SYNCHONDROSE CONDYLO-
ÉCAILLEUSE DANS L'OS OCCIPITAL DE L'HOMME ET DES
MAMMIFÈRES

PAR

T. Z A A I J E R. ¹⁾

I.

Il n'y a pas sans doute de pièce du squelette humain qui présente tant d'anomalies et d'arrêts du développement que l'os occipital; il n'y en a pas, en conséquence, qui ait été plus fréquemment et plus soigneusement étudiée. Une série entière de travaux a paru dans ces dernières années, dont les auteurs se proposent, tantôt d'élucider certains points encore obscurs de la genèse de l'occipital, tantôt d'expliquer, par la voie du développement et de l'anatomie comparée, les anomalies qu'on y observe. Je ne citerai ici que MM. Romiti ²⁾, Lucy ³⁾ et Hermann Stieda ⁴⁾, qui ont

¹⁾ Les résultats de ces recherches ont été communiqués dans la séance du 25 novembre 1893 de l'Académie des Sciences d'Amsterdam (*Proces-verbaal*, p. 97). Une communication préliminaire en a été faite dans l'*Anatomischer Anzeiger*, Bd. IX, 1894, N^o. 11, p. 337. Le travail en son entier a été publié d'abord dans les *Anatomische Hefte*, herausgegeben von Fr. Merkel und R. Bonnet, Bd. IV, p. 193.

²⁾ G. Romiti, Lo sviluppo e le varietà dell' osso occipitale nell' uomo. Siena, 1881.

³⁾ Paul Lucy. Les anomalies de l'occipital, expliquées par l'anatomie comparée et le développement. Thèse présentée à la faculté de médecine et de pharmacie de Lyon, 1890.

⁴⁾ Hermann Stieda. Die Anomalien der menschlichen Hinterhauptschuppe. *Anatomische Hefte*, Bd. II, 1892, p. 61.

contribué d'une manière très-méritoire, chacun dans son domaine respectif, à augmenter l'étendue de nos connaissances.

On peut donc à juste titre s'étonner que personne jusqu'à présent, du moins que je sache, ne se soit occupé spécialement de l'oblitération incomplète de la synchondrose condylo-écailleuse dans le crâne humain adulte. Je crois approprié de nommer ainsi la suture par cartilage interposé entre la partie condyloïde de l'occipital (os occipitale laterale, ex-occipitale) et l'écaille (squama, os supra-occipitale, occipitale superius).

Mon ancien élève, M. le dr. W. Dominicus, a été le premier qui ait, à ma connaissance, décrit et figuré, dans sa thèse inaugurale de 1878 ¹⁾, sous le nom de suture condylo-écailleuse persistante (sutura condylo-squamosa persistens), l'anomalie de l'occipital que je viens de signaler. Je préfère cependant employer la dénomination de synchondrose condylo-écailleuse.

On me permettra de rappeler ce qui suit à propos du travail de M. Dominicus. Il examina 800 crânes environ, provenant de la collection anatomique de Leyde, dans le but d'étudier les caractères de l'os épactal (Os Incae), également décrit par lui ²⁾. Il trouva à cette occasion, sur quelques crânes adultes, une petite suture partant environ du milieu de la suture masto-occipitale (additamentum), et dirigée dans le sens médian en décrivant quelques sinuosités légères, mais sans atteindre cependant le plan sagittal. Une remarque faite par M. Virchow ³⁾, s'appliquant à une figure donnée par

¹⁾ W. Dominicus. Ontleedkundige aanteekeningen betreffende het achterhoofdsbeen. Akademisch Proefschrift, Leiden, 1878. p. 27 et ssv.

²⁾ *l.c.*, pp. 9- 26.

³⁾ R. Virchow. Ueber einige Merkmale niederer Menschenrassen am Schädel. Berlin, 1875, p. 92.

Jacquart ¹⁾, conduisit M. Dominicus à faire une étude plus approfondie de ce sujet. La figure en question représente la face postérieure du crâne d'un Aïta ou Négrito (de Manille), âgé de 45—50 ans. Ce crâne présente un os épactal remarquablement développé, au sujet duquel M. Virchow dit ce qui suit: „Die Zeichnung kann wohl nicht korrekt sein, da man sonst annehmen müsste, dass die Sutura transversa nicht auf die Seitenfontanelle, sondern auf die Sutura masto-occipitalis (Additamentum) stosse, wofür sonst keine Beispiele vorliegen.” Or, M. Dominicus reconnut bientôt que la suture qu'il avait découverte n'était pas une suture transverse déplacée en quelque sorte vers le bas, mais qu'il fallait la considérer comme la partie latérale, restée ouverte, de la synchondrose condylo-écailleuse. L'anomalie en question se rencontrait à des degrés divers sur 13 crânes, et surtout avec grande netteté sur celui d'un homme de 20—25 ans de Souracarta (Java), décrit ci-dessous sous le nom de Crâne VIII. La place de la suture était d'ailleurs indiquée sur un nombre relativement grand de crânes. M. Dominicus toutefois ne mentionne que les cas où la persistance de la suture ne pouvait être l'objet d'aucun doute. Il rapporte encore à la fin de son travail que la synchondrose condylo-écailleuse présente, sur vingt crânes d'enfant examinés, des variations individuelles très-prononcées, et que tantôt la portion latérale, tantôt la portion moyenne s'oblitére d'abord.

La découverte de M. Dominicus, quoique non sans intérêt, demeura, comme cela arrive souvent, enfouie dans sa dissertation; et personne, parmi les observateurs plus récents, ne mentionne la persistance de la synchondrose condylo-

¹⁾ Jacquart. La valeur de l'os épactal. *Journal de l'anatomie et de la physiologie normales de l'homme et des animaux*, publié par Charles Robin, 2^e année, p. 249, Pl. XXV, fig. 4.

écailleuse. Il faut cependant excepter M. Romiti ¹⁾, qui parle d'une suture anormale, affectant parfois la forme d'une fissure, et s'étendant dans le sens horizontal à partir du bord latéral inférieur de l'os et au-dessus de ce bord, au niveau du bord postérieur du grand trou occipital. Il ne rencontra la suture que sur un seul crâne d'enfant; et une fois aussi, avec une longueur de 13 mm., sur le crâne d'un homme de 30 ans.

M. Romiti a sans aucun doute décrit la même anomalie que mentionne M. Dominicus, sans avoir eu connaissance du travail de ce dernier. Il ne sera pas bien hasardé cependant d'admettre que cette anomalie a échappé jusqu'ici à l'attention d'autres auteurs.

Mon intention de répandre dans un cercle plus étendu la découverte de M. Dominicus est restée jusqu'ici, par suite de toutes espèces de circonstances, sans réalisation. Mais quand dans le courant de l'hiver dernier, en dressant le catalogue de notre collection anthropologique, je rencontraï un très-beau cas de synchondrose condylo-écailleuse ouverte, je me décidai à étudier de plus près cette anomalie.

Je commencerai par donner un exposé succinct des communications faites par les autres auteurs au sujet du développement post-embryonnaire de l'occipital. Je rapporterai ensuite les résultats de mes recherches propres. Il va de soi que je considérerai spécialement l'époque de la soudure normale de la synchondrose condylo-écailleuse, ainsi que celle de la synchondrose condylo-basilaire. Je donne ce nom à la symphyse située entre la portion basilaire de l'occipital (basi-occipital) et les portions condyloïdes (occipitaux latéraux).

On ne s'est pas encore entièrement mis d'accord sur le nombre des noyaux osseux dont se compose l'écaille de

¹⁾ *l. c.*, p. 16.

l'occipital. Nous pouvons toutefois nous dispenser de traiter cette question ainsi que celle du développement embryonnaire de l'os. Il suffira de rappeler ici que l'occipital normal se compose, à la naissance, des quatre parties énumérées.

La suite montrera que les idées relatives à l'époque de la fusion des parties latérales avec l'écaille et la portion basilaire sont très divergentes. Je désignerai ici, pour la brièveté, par I l'oblitération de la synchondrose condylo-écailleuse et par II celle de la synchondrose condylo-basilaire.

Hildebrandt-Weber ¹⁾ dit simplement: „dass die knorpelige Masse, welche die vier Stücke des Hinterhauptbeines verbindet, nach der Geburt mit zunehmender Verknöcherung mehr und mehr abnimmt, so dass schon wenige Monate nach der Geburt die knorpeligen Verbindungen sehr schmal sind. Doch währt es lange, ehe die vier Knochenstücke völlig in einen Knochen verwachsen und gemeinlich bleiben bis gegen das Ende des Wachstums Anlagen als Spuren der knorpeligen Verbindungen über.“

Henle ²⁾ rapporte que I a lieu de la deuxième à la quatrième année, II un ou deux ans plus tard.

M. Virchow ³⁾ donne des renseignements un peu plus détaillés. I débute d'après lui déjà dès la première année du côté latéral; la portion du milieu, située près du manubrium de l'écaille (manubrium squamae, ossiculum Kerkringii), reste ouverte jusqu'à l'âge de 3 ans. M. Virchow vit la séparation entre les parties latérales et l'écaille encore

¹⁾ Hildebrandt-Weber. Handbuch der Anatomie des Menschen, Braunschweig 1830, 4 Aufl. Bd. II, p. 66.

²⁾ J. Henle. Handbuch der Knochenlehre, Braunschweig. 1855, p. 97.

³⁾ Virchow. Untersuchungen über die Entwicklung des Schädelgrundes im gesunden und krankhaften Zustande und über den Einfluss derselben auf Schädelform, Gesichtsbildung und Gehirnbau. Berlin, 1857, p. 13.

parfaitement conservée chez un enfant de deux ans. Les bandes cartilagineuses entre le corps et les portions latérales étaient encore continues chez des enfants de trois ans; vers cette époque les os commencent à se souder à partir de la périphérie du trou occipital, de manière à rester encore séparés quelque temps (chez des enfants de 4½ et 6 ans) vers le haut et vers l'extérieur.

Les auteurs anglais rapportent ce qui suit:

Humphry ¹⁾: I vers la quatrième année, II vers la cinquième;

MM. Parker et Bettany ²⁾: I entre la deuxième et la quatrième année; II de la cinquième à la sixième;

M. Macalister ³⁾: I à quatre ans; II vers 5½ ans;

M. Gray (Pickering Pick) ⁴⁾: I vers quatre ans; II vers la sixième année.

Mon ami M. Welcker ⁵⁾, avec sa précision ordinaire, a déterminé l'époque des diverses oblitérations qui se succèdent dans le crâne normal en voie de croissance. Il s'est servi de 28 crânes d'enfants d'âges divers (de 9 ou 10 mois à 9 ou 10 ans), et voici les résultats auxquels il est arrivé: I vers 1—2 ans; II de la 6^e à la 8^e année. Il cite encore comme une grande exception que de temps en temps on ne trouve

¹⁾ G. M. Humphry. A treatise on the human skeleton (including the joints). Cambridge. 1858, p. 239.

²⁾ Parker und Bettany. Die Morphologie des Schädels. Deutsche autorisierte Ausgabe von D. B. Vetter, Stuttgart. 1879, p. 302.

³⁾ A. Macalister. A textbook of human anatomy: systematic and topographical. London. 1889, p. 216.

⁴⁾ H. Gray. Anatomy descriptive and surgical. Twelfth edition, edited by F. Pickering Pick. London, 1890, p. 137.

⁵⁾ H. Welcker. Untersuchungen über Wachstum und Bau des menschlichen Schädels. I Teil. Leipzig, 1862, pp. 85 et 86. — Kraniologische Mittheilungen, *Archiv für Anthropologie*. Bd. I. 1866, p. 117. — Abnorme Schädelnähte bei Menschen und Anthropomorphen. *Festschrift zum siebenzigsten Geburtstage Rudolf Leuckart's*. Leipzig, 1892 p. 20.

pas encore trace d'oblitération de cette suture jusque vers la 6^e et la 7^e année (peut être même encore plus tard?). Ce cas ne se trouva réalisé qu'une seule fois, parmi vingt cinq crânes d'enfants de 6—8 ans, probablement sur une préparation déjà antérieurement décrite par Meckel ¹⁾.

J'arrive maintenant aux descriptions données par les anatomistes français :

Rambaud et Renault ²⁾ figurent l'os occipital d'un enfant de 10 ans, où l'on trouve encore ouvertes les portions moyennes des synchondroses condylo-écailleuses (longues à droite de 11, à gauche de 13 mm.); II a lieu bien plus tard encore.

Sappey ³⁾: I dans le courant de la deuxième année; la fusion se propage de l'extérieur vers l'intérieur; la réunion de l'écaille occipitale supérieure à l'inférieure a lieu précisément en sens inverse; II vers l'âge de 7 ans et de haut en bas. C'est pourquoi l'oblitération du côté cérébral est terminée beaucoup plus tôt qu'à la surface des condyles.

MM. Beaunis et Bouchard ⁴⁾: I commence vers la première ou la deuxième année, II vers la troisième. Vers la cinquième ou la sixième année l'occipital n'est plus formé que d'une seule pièce.

M. Testut ⁵⁾: I dans le courant de la deuxième année, II vers la quatrième ou la cinquième.

Voici ce que donnent quelques autres auteurs, cités par ordre chronologique :

¹⁾ J. F. Meckel. Handbuch der menschlichen Anatomie, Halle und Berlin, 1816. Bd. II, p. 101.

²⁾ A. Rambaud et Ch. Renault. Origine et développement des os, accompagné d'un grand atlas in 4^o de 28 planches, Paris 1864, p. 105, Pl. VII, fig. 8.

³⁾ Ph. C. Sappey. Traité d'anatomie descriptive. T. I. Paris, 1867, p. 133.

⁴⁾ H. Beaunis et A. Bouchard: Nouveaux éléments d'anatomie descriptive et d'embryologie. Paris, 1866, p. 968.

⁵⁾ L. Testut. Traité d'anatomie humaine. Paris, 1889. T. I, p. 120.

M. Engel ¹⁾: I et II vers la fin de la première année.

M. Aeby ²⁾: I de la première à la deuxième année, II vers la septième année environ.

M. Kölliker ³⁾: I vers la première ou la deuxième année; II, dans la troisième et la quatrième, à partir du grand trou occipital; de manière que vers la cinquième ou la sixième année toutes les parties de l'os occipital sont fusionnées en un seul os.

M. Romiti ⁴⁾: I commence vers l'âge de deux ans, mais ne progresse qu'avec lenteur; parfois elle n'est pas encore terminée vers la sixième année, et l'on trouve encore vers la septième des traces de suture sous forme de bandes de cartilage; II commence vers la troisième année, mais n'est complète que vers la septième, parfois encore plus tard.

M. van Braam Houckgeest ⁵⁾: I à l'âge de un ou deux ans, II vers trois ou quatre ans.

M. O. Hertwig ⁶⁾: I vers la première année, II vers la troisième ou la quatrième.

J'ai eu personnellement l'occasion d'examiner en tout 61 crânes d'enfant. Ils proviennent en partie (27) d'une très-belle série de squelettes d'enfants, acquis de la collection de feu M. Hendriksz, professeur à Groningue. Il n'y avait malheureusement rien à apprendre, sur ces squelettes, de ce qui se passe dans la synchondrose condylo-basilaire. Huit

¹⁾ J. Engel. Die Schädelform in ihrer Entwicklung von der Geburt bis in das Alter der Reife. *Vierteljahrsschrift für die praktische Heilkunde*, herausgeg. von der medizinischen Facultät in Prag. Bd. 80. 1863, p. 32.

²⁾ Chr. Aeby. Der Bau des menschlichen Körpers. Leipzig, 1871, p. 186.

³⁾ A. Kölliker. Entwicklungsgeschichte des Menschen und der höheren Tiere. II Aufl. Leipzig, 1879, p. 450.

⁴⁾ *l.c.*, p. 13.

⁵⁾ J. F. van Braam Houckgeest. Handboek van de stelselmatig beschrijvende ontleedkunde van den mensch. Dl. I, Leiden, 1886, p. 113.

⁶⁾ O. Hertwig. Lehrbuch der Entwicklungsgeschichte des Menschen und der Wirbelthiere, 4 Aufl. Jena, 1893, p. 549.

autres crânes proviennent de la division tératologique du Musée (5 présentent diverses formes de bec-de-lièvre, 2 des os wormiens suturaux et fontanellaires particuliers; un seul provient d'un enfant né avant terme, d'environ 8 mois, et n'offre pas de fontanelle bregmatique); les autres sont des préparations ordinaires.

Tous les crânes mentionnés ont pu servir à l'examen de la synchondrose condylo-écailleuse. Huit crânes, provenant d'enfants nés avant terme (tous des deux derniers mois de la grossesse), et dix-huit crânes d'enfants à terme, mais mort-nés ou morts peu de temps après la naissance, me montrèrent toujours cette symphyse, et le plus souvent avec une largeur assez considérable. Le plus jeune des 35 crânes restants provenait d'un enfant de six semaines, le plus âgé d'un garçon de 15 ans. Dans les cas où l'âge ne m'était pas connu, je l'ai apprécié aussi exactement que possible.

Le plus jeune des crânes, qui présentait déjà des traces évidentes d'oblitération, provenait d'un enfant de cinq mois; le tiers moyen était déjà fusionné du côté gauche. Un cas de persistance très-tardive de la symphyse droite me fut offert par un enfant de 6 ans, tandis que sur ce même crâne, à gauche, vers l'extrémité latérale, il n'était resté qu'une trace de symphyse de 10 mm. de longueur. Entre ces deux extrêmes sont situés 20 crânes, qui ne montrent qu'une très-faible régularité dans l'oblitération de la symphyse dont il s'agit.

La fusion complète et bilatérale la plus précoce s'est rencontrée sur un crâne de 2 ans, de forme nettement hydrocéphale. On ne trouve plus en général dans la troisième année qu'une faible portion de la suture, le plus souvent à l'extrémité latérale. Je rencontrai une seule fois, sur un crâne âgé au moins de deux ans, à l'extrémité latérale, de simples traces de la synchondrose, tandis que dans le voisinage du trou occipital des portions de 6 mm. de longueur étaient encore restées ouvertes. A l'exception du crâne mentionné ci-dessus, les pièces âgées de six ans ne me montrèrent tout-au-plus

que des traces (latérales) de synchondrose, qui même n'étaient pas visibles sur toutes. Ces dernières traces avaient disparu sur les huit crânes plus âgés (7—15 ans).

Quelques crânes adultes où la synchondrose condylo-écailluse avait persisté en partie me montrèrent que la portion restée ouverte est ordinairement plus courte à la surface cérébrale qu'à la surface externe. On devrait donc conclure de ceci que la fusion des pièces osseuses, de même que lors de la formation des sutures crâniennes, et comme nous le verrons dans la suite, aussi l'ossification de la synchondrose condylo-basilaire, commence du côté tourné vers le cerveau.

J'ai pu disposer de 34 crânes pour l'étude de la synchondrose condylo-basilaire. Huit d'entre eux provenaient d'enfants nés avant terme dans les deux derniers mois de la grossesse; sept autres appartenaient à des enfants venus à terme, mais mort-nés ou morts peu après la naissance. Ces quinze crânes offrirent une symphyse normalement développée. Il en fut de même de 11 autres crânes, provenant d'enfants de six semaines à 2½ ans.

Le plus jeune des crânes, qui montrait à sa face interne, et du côté gauche, un commencement d'oblitération de la synchondrose, tandis que celle-ci était encore complètement ouverte du côté droit, avait appartenu à un enfant de 3 ans. Le plus âgé des crânes au contraire, dont les deux synchondroses n'offraient pas encore trace d'oblitération, provenait d'un enfant de 3 à 4 ans. La disparition la plus rapide des synchondroses fut observée sur le crâne d'un enfant de 7 ans. Un crâne de 7—8 ans montrait une suture fermée déjà du côté du cerveau, mais ouverte encore de place en place à la surface basilaire. Un autre crâne du même âge présentait déjà une fusion complète des deux côtés. Les trois crânes restants (5—7 ans) montrèrent des synchondroses à divers stades d'oblitération, mais toujours plus avancée à la surface cérébrale que du côté externe.

On peut résumer comme suit les observations des divers auteurs et les miennes propres au sujet de l'époque de l'oblitération de la synchondrose condylo-écailleuse (I).

Nous rencontrons d'abord ici l'observation déjà citée de *Rambaud* et *Renault*, suivant laquelle la portion moyenne de la symphyse cartilagineuse était encore ouverte sur l'occipital d'un enfant d'environ 10 ans. Ce cas, nous devons l'exclure comme une exception rare. Tous les observateurs, en effet, sont d'accord pour admettre que la synchondrose en question est déjà longtemps oblitérée dans les cas normaux avant l'âge de dix ans. L'étude, faite spécialement dans ce but, d'environ 900 crânes adultes, m'a d'ailleurs appris que dans les cas où cette suture persiste, l'anomalie se rencontre sans exception dans la portion latérale. Je ne puis donc confirmer les données de *Rambaud* et *Renault* ¹⁾, et je dois également déclarer erronée l'assertion positive de *Sappéy* ²⁾: „leur soudure (c.à.d. la soudure entre l'écaille inférieure de l'occipital et les parties condyloïdes) se fait de dehors en dedans contrairement à celle des deux premiers (les basi- et supra-occipitaux) qui a lieu de dedans en dehors”. Ma Pl. VII, fig. 3, représente un occipital à peu près adulte, qui montre aux extrémités latérales des restes ouverts aussi bien de la suture transverse que de la synchondrose condylo-écailleuse.

Les autres auteurs, à l'exception des Anglais, placent le début de I au moins dans la première ou la deuxième année. La plupart pensent que la symphyse cartilagineuse a disparu vers la fin de la deuxième année. Ce phénomène est pourtant sujet à bien des variations individuelles; c'est ce que dit déjà *M. Dominicus* ³⁾, et c'est aussi ce qui se dégage d'un tableau de *M. Welcker* ⁴⁾, qui trouve entre autres, sur un crâne

¹⁾ *l. c.* p. 105.

²⁾ *l. c.* p. 133.

³⁾ *l. c.* p. 30.

⁴⁾ *l. c.* p. 86.

d'enfant âgé d'un an, une oblitération presque complète de la synchondrose condylo-écailleuse (que M. Welcker appelle „synchondrosis interoccipitalis posterior”, tandis qu'il donne le nom de „synchondrosis interoccipitalis anterior” à notre synchondrose condylo-basilaire). Il n'y trouva que quelques restes d'ouverture au niveau du trou occipital. Le crâne d'un enfant de 4½ ans et celui d'un enfant de 6½ ans, au contraire, montraient une suture encore complètement ouverte des deux côtés.

Les observateurs anglais (M.M. Humphry, Parker et Bettany, Macalister, Gray) placent tous I dans un âge plus avancé, vers la quatrième année, ce qui à mon avis n'est pas exact.

Mes observations m'ont donc conduit aux conclusions suivantes:

1) *L'oblitération de la synchondrose condylo-écailleuse commence d'ordinaire dans la deuxième année et prend fin en général, sinon dans la totalité des cas, à cette époque.*

2) *La portion latérale, contigue à la suture masto-occipitale, reste presque sans exception le plus longtemps ouverte.*

3) *La soudure commence presque toujours sur la face cérébrale de l'os.*

Quant à l'époque de l'oblitération de la synchondrose condylo-basilaire (II), je puis à ce sujet être bref. Les opinions des divers auteurs sont assez partagées, les Anglais cependant s'accordant à admettre que II a lieu de la cinquième à la sixième année. Les autres auteurs la placent entre la troisième (M.M. Henle, Beaunis et Bouchard, Testut) et la huitième (M. Welcker). Il me semble que si l'on parle de l'oblitération totale de la synchondrose, l'opinion de M. Welcker est la plus exacte. Mais le début de la soudure, placé par M. Welcker dans la sixième année, tombe d'après mes observations déjà plus tôt.

Les conclusions suivantes me paraissent les plus logiques:

1. *L'oblitération de la synchondrose condylo-basilaire commence d'habitude dans la troisième année et ne se termine pas d'ordinaire avant la huitième.*

2. *La soudure commence toujours à la face de l'os tournée vers le cerveau.*

Afin de résoudre la question de la persistance de la synchondrose condylo-écaillense chez l'adulte, j'ai examiné de nouveau avec le plus grand soin tous les crânes, au nombre de 895, de la collection de Leyde; 789 de ces crânes appartiennent à la section anthropologique du Musée; les autres proviennent des sections tératologique et d'anatomie systématique.

Je ne ferai ici une mention spéciale que des seuls crânes sur lesquels la portion de la synchondrose restée ouverte d'un seul ou des deux côtés atteint une longueur de 15 mm. ou davantage.

I. (Catal. p. p. 4). Homme, 16 à 18 ans. Provenant d'un tombeau de l'île Disko, sur la côte occidentale danoise du Groënland. A. D. 23, G. 23; B. D. 34, G. 26¹⁾.

La portion ouverte occupe ici environ la moitié de la synchondrose (Pl. VII, fig. 1), et présente sa largeur maxima à l'extrémité latérale.

Ce fut ce crâne qui me montra l'hiver dernier l'anomalie en question, et qui m'amena à faire la présente étude.

II. (Catal. I. I. 1. 22d). Homme d'environ 20 ans. Dajac de Ketoungan, côte occidentale de Bornéo.

A. D. 5, G. 18; B. D. 28, G. 35.

III. Homme de 30 à 35 ans, de provenance inconnue.

¹⁾ A = longueur de la portion latérale non oblitérée de la synchondrose condylo-écaillense.

B = distance (de haut en bas) de l'astérior à l'extrémité de la suture condylo-écaillense qui touche à la suture masto-occipitale.

Les mesures sont exprimées en millimètres.

A. D. 4, G. 23; B. D. 27, G. 25.

La faible longueur de la synchondrose du côté droit s'explique sans doute par l'existence d'un petit os surnuméraire long de 17 mm. et large de 7, dans la portion latérale de la suture.

IV. (Catal. **l. l. l.** 42). Coll. Swaving. Homme de 25 à 30 ans. Dajac de Bandjermassin, Bornéo.

A. D. 15; B. D. 32.

V. (Catal. **m. m. m.** 20). Homme de 20 ans, des environs de Macassar, Célèbes.

A. D. 15; B. D. 31.

VI. (Catal. **r. r. r.** 5). Coll. Swaving. Homme de 18 ans environ, de l'île Linga, près Sumatra.

A. D. 21; B. D. 32.

VII. (Catal. **y. y.** 8). Homme adulte de provenance inconnue. Le crâne est scié verticalement en deux.

A. D. 22 (à la surface cérébrale et à la surface externe); B. D. 22.

VIII. (Catal. **j. j. j.** 150). Coll. Swaving. Homme de 25 ans environ, de Souracarta, Java ¹⁾.

A. D. 29, G. 22; B. D. 30, G. 30.

IX. (Catal. **e. e. e.** 2). Homme de 30 ans environ, Angleterre ²⁾.

A. D. 21, G. 15; B. D. 20, G. 21.

X. (Catal. **j. j. j.** 94). Coll. Swaving. Femme de 25 à 30 ans, de Tangerang, Java. Scié horizontalement en deux.

A. D. 11 (à l'extérieur), 9 (à l'intérieur), G. 15 (à l'extérieur), 14 (à l'intérieur); B. D. 28, G. 28.

¹⁾ Dominicus, *l.c.* p. 28. Pl. I. fig. 2.

²⁾ E. et G. Sandifort, Museum Anatomicum Academiae Lugduno-Batavac, 1793—1835. T. I. p. 4.

XI. (Catal. m. m. m. 42). Coll. Swaving. Homme d'environ 30 ans, Bouguis de Célèbes.

A. D. 21, G. 16; B. D. 18, G. 18.

XII. (Catal. h. h. h. 17). Coll. Hendriksz. Femme d'environ 16 ans; Hindoustan.

A. D. 15, G. 7; B. D. 34, G. 23.

XIII. (Catal. f. f. f. 18). Homme d'environ 25 ans; Russie.

A. D. 20; B. D. 29.

A l'extrémité latérale de la portion ouverte un petit os surnuméraire long de 11 m, large de 7.

XIV. (Catal. j. j. j. 34). Coll. Swaving. Homme de 30 ans, de Bantam, Java. Scié horizontalement en deux.

A. G. 18 (à l'extérieur), 16 (à l'intérieur).

B. G. 30.

Les cas I à VII ont été observés par moi pour la première fois; les cas VIII à XIV avaient déjà antérieurement été décrits par M. D o m i n i c u s.

L'anomalie dont il s'agit fut encore rencontrée de part et d'autre du crâne, mais avec une longueur de moins de 15 mm., sur cinq crânes par M. D o m i n i c u s, sur six crânes par moi-même. M. D o m i n i c u s l'observa d'un seul côté dans un seul cas; je trouvai moi-même dans 21 cas une oblitération unilatérale. Cela fait en tout 47 cas.

Outre les crânes dont je viens de parler, j'examinai encore vingt-quatre occipitaux isolés; 22 de ceux-ci, dont quelques-uns pas encore complètement adultes, offrirent une synchondrose condylo-écailleuse tout a fait oblitérée. Les deux restants me montrèrent ce qui suit:

1. Adulte.

A. D. 17 (à l'extérieur), 21 (à l'intérieur); G. 0 (à l'extérieur), 5 (à l'intérieur). B. D. 29.

II. A peu près adulte. (Pl. VII, fig. 3).

A. D. 9, (à l'extérieur), 18 (à l'intérieur); G. 7 (à l'extérieur), 13 (à l'intérieur); **B.** D. 22, G. 20.

Une portion latérale de la suture transverse (entre les écailles supérieure et inférieure) était, sur ce même os, ouverte des deux côtés. Les dimensions des portions restées ouvertes étaient: D. 24 (du côté externe), 20 (du côté interne); G. 26 (du côté externe), 24 (du côté interne).

On voit donc que sur 895 crânes examinés, on trouve 14 cas dans lesquels la partie de la synchondrose restée ouverte atteint, soit des deux côtés soit unilatéralement (et à la face externe), une longueur de 15 mm., ou davantage; dans 11 des cas examinés la suture était incomplète des deux côtés avec une longueur inférieure à 15 mm.; dans 22 cas elle était unilatérale et plus courte que 15 mm. Un seul occipital isolé, parmi les 24 qui furent examinés, offrit une synchondrose ouverte, et d'un côté seulement, sur un longueur dépassant 15 mm. à la face externe.

Il y eut ainsi en totalité 47 crânes et 2 os occipitaux, provenant tous d'individus tout à fait ou presque adultes, qui montrèrent des traces non oblitérées de la synchondrose condylo-écailleuse. Ces portions ouvertes se rencontrèrent toutes sans exception dans la partie latérale de la synchondrose.

M. Virchow ¹⁾ soutient que la suture antérieure (notre synchondrose condylo-basilaire) s'ossifie d'abord sur les bords du trou occipital, tandis que la postérieure (notre synchondrose condylo-écailleuse) reste le plus longtemps ouverte à la périphérie de ce même trou occipital. L'examen le plus minutieux de cette dernière suture m'a montré que c'est le contraire qui est vrai, et je ne pus observer sur les bords du grand trou occipital aucune trace de cette synchondrose. Cela s'accorde évidemment avec la plus grande intensité de

1) Entwicklung des Schädelgrundes, p. 25.

croissance des os du crâne sur les bords des sutures. C'est en effet un fait acquis que le trou occipital acquiert déjà de très-bonne heure ses dimensions définitives. M. Virchow ¹⁾ rapporte que si l'on fait abstraction des oscillations individuelles, on trouve déjà dans la troisième année les dimensions qui se conserveront parfois inaltérées dans la suite, et que vers la sixième année on peut voir réalisées des proportions qui ne se retrouvent jamais ailleurs. D'après M. Macalister ²⁾, c'est dans la septième année que la croissance du grand trou occipital est complète. M. Meyer ³⁾ accorde aux deux sutures interoccipitales une signification purement en rapport avec la croissance du grand trou occipital, et d'après M. Virchow ⁴⁾ ces sutures auraient une grande importance parce qu'elles déterminent le développement graduel et la forme du trou. M. Welcker ⁵⁾ a toutefois, et à ce qu'il me semble d'une manière très-fondée, réfuté les vues des auteurs cités. Il affirme que „die Leistungen der genannten Fugen sich nur zum allergeringsten Theile auf die Vergrößerung des Hinterhauptloches, aber ganz vorzugsweise auf die Vergrößerung des gesammten basalen Stückes des Hinterhauptbeines beziehen.”

La portion non oblitérée de la synchondrose suit généralement un parcours plus ou moins ondulé. L'extrémité latérale, touchant à la suture masto-occipitale, est d'ordinaire un peu plus large que la portion moyenne. Il n'est pas rare qu'on y trouve des os fontanellaires, qui peuvent de temps en temps (comme par ex. dans les crânes III et XIII) acquérir des dimensions passablement importantes.

La suture masto-occipitale montre presque toujours à l'en-

¹⁾ *l. c.* p. 26.

²⁾ *l. c.*, p. 216.

³⁾ H. Meyer. Lehrbuch der physiologischen Anatomie des Menschen. Leipzig, 1856, p. 71.

⁴⁾ *l. c.*, p. 25.

⁵⁾ Wachstum und Bau, p. 75.

droit où elle s'unit à la synchondrose condylo-écailleuse un petit angle saillant, déjà décrit comme suit par M. Virchow ¹⁾: „Ganz beständig zeigt die Zitzennaht an der alten Insertionsstelle der hintern Knorpelfuge eine winklige Ausbuchtung.”

Il n'est pas impossible de confondre la suture dont il est question ici avec des portions restées ouvertes de la suture transverse de l'écaille de l'occipital; et il m'a semblé en conséquence n'être pas sans intérêt de déterminer le plus exactement possible la position des deux synchondroses. J'ai à cet effet mesuré dans 69 cas la distance de l'astérion à l'extrémité latérale de la synchondrose condylo-écailleuse. J'ai pu me convaincre ainsi que ce dernier point est situé en moyenne à 26 mm. (35 au maximum, 18 au minimum) au-dessous de l'astérion. La portion latérale de la suture transverse au contraire touche toujours à l'astérion et ne se rencontre jamais au-dessous de ce point. C'est d'ailleurs ce qu'avait déjà observé M. Virchow ²⁾. L'extrémité médiale de cette suture se trouve toujours au-dessus de l'inion (protubérance occipitale externe), et non seulement chez l'homme, mais encore chez les Mammifères. M. Lucy ³⁾ dit à cet égard ce qui suit: „L'inion chez les animaux, comme chez l'homme, est toujours largement situé au-dessous de la ligne de démarcation inférieure et transversale.”

La synchondrose condylo-écailleuse se trouve toujours à distance assez considérable au-dessous de l'inion et, comme je l'ai déjà dit ci-dessus, est ordinairement ondulée avec une légère convexité dirigée vers le haut. Schultz ⁴⁾ décrit deux

¹⁾ Entwicklung des Schädelgrundes, p.15.

²⁾ Ueber einige Merkmale etc. p. 71. Voir aussi Broca, Instructions craniologiques et craniométriques de la Société d'Anthropologie de Paris, 1875, p. 26.

³⁾ *l.c.*, p.104.

⁴⁾ Schultz. Bemerkungen über den Bau der normalen Menschenschädel nebst einer Nachlese unbeschriebener Punkte des Schädelreliefs. St. Petersburg, 1852, p.14.

endroits clairs, semi-lunaires, placés sur le trajet de la ligne courbe inférieure, à concavité dirigée vers le haut, et situés dans le voisinage de la crête occipitale externe. Il les considère comme des restes de la synchondrose condylo-écailleuse. On peut confirmer cette observation, car on trouve en effet sur certains crânes de tels endroits transparents. Je dois cependant déclarer avec M. Virchow qu'ils n'ont aucun rapport avec notre synchondrose, puisqu'ils ont, comme on s'en assurera sans peine, une direction complètement différente. Cinq des 24 occipitaux isolés dont il a été antérieurement question me montrèrent d'une manière très-évidente les endroits décrits par Schultz, mais ils appartenaient à des individus musculeux complètement adultes; les os provenant d'individus jeunes ou pauvrement musclés n'offraient rien de pareil. On y reconnaît en effet une direction assez constante et ils se trouvent sans doute en rapport avec des insertions musculaires; mais ils peuvent manquer aussi de temps en temps sur les crânes d'individus bien musclés.

Faut-il maintenant — et je dois encore en terminant m'occuper de cette question — accorder une signification anthropologique quelconque à la persistance de la synchondrose condylo-écailleuse? Je ne puis malheureusement répondre, car les matériaux dont j'ai pu disposer ne sont pas suffisants. Parmi les crânes qui montraient cette anomalie, il y en avait relativement beaucoup de l'archipel indien; mais ceci s'explique parce qu'une partie importante de la collection anthropologique de Leyde provient de nos colonies des Indes, rassemblée surtout par le regretté Dr. C. S w a v i n g. Ceci ne tient donc en aucune façon à une fréquence plus grande de l'anomalie en question chez les peuples des Indes orientales. ¹⁾

¹⁾ M. Welcker (Die Capacität und die drei Hauptdurchmesser der Schädelkapsel bei den verschiedenen Nationen. *Archiv für Anthropologie*, Bd. XVI, 1886, p. 150) décrit la manière dont se présente la synchondrose condylo-écailleuse sur seize crânes d'enfants hindous, qu'il avait reçus de M.

Les résultats des recherches précédentes peuvent se résumer comme suit :

1. Des restes non oblitérés de la synchondrose condylo-écailleuse sur des crânes adultes ne sont pas rares; on les rencontre dans 5,3% des cas étudiés; ils occupent tout au plus la moitié de la suture entière (29 mm. au maximum, dans le cas du crâne III).

2. On les trouve sans exception à l'extrémité latérale de la synchondrose.

3. L'extrémité (latérale) de la synchondrose, touchant à la suture masto-occipitale, est située en moyenne à 26 mm. au-dessous de l'astérion.

II.

Il ne m'a pas semblé sans intérêt de comprendre également dans cette étude sur la persistance de la synchondrose condylo-écailleuse le crâne des Mammifères. On sait qu'il n'existe pas de différence essentielle entre le développement de l'occipital chez ces derniers et chez l'homme. L'os en question se compose à la naissance de quatre pièces. Il va de soi que

le dr. E. Riebeck. Ils proviennent, de même que 35 crânes adultes, d'une seule et même localité: un cimetière près Bellari. Les crânes d'enfants sont presque tous remarquablement longs et étroits, et d'une structure très-délicate. Six d'entre eux montrèrent *in der Beschaffenheit ihrer hinteren Occipitalfugen mehr oder weniger eine mit vermehrtem Längenwachsthum des Schädels Hand in Hand gehende Beschaffenheit.* Déjà antérieurement, M. Welcker (*Wachsthum und Bau* p. 13) avait spécialement mis en relief la signification des sutures interoccipitales pour la croissance en longueur du crâne. Il doit rester réservé à des mesures ultérieures de déterminer si réellement la persistance de la synchondrose condylo-écailleuse est plus fréquente chez les dolichocéphales. Le crâne mentionné ci-dessus, provenant de l'île Disko, est en effet fortement dolichocéphale.

l'os interpariétal et l'osselet de Kerckring n'entrent pas ici en ligne de compte; le dernier d'après M. L u c y ¹⁾ ne se rencontre que chez l'homme et ne fut pas trouvé, dans le cours de ces recherches, sur un seul des jeunes crânes de Mammifères. Ces quatre pièces que l'on désigne, comme on sait, par les noms de basi-occipital, supra-occipital et ex-occipitiaux ou par d'autres noms encore, sont disposés d'habitude tout autour du grand trou occipital. L'occipital basilaire et le supra-occipital peuvent du reste ne pas contribuer à délimiter le foramen magnum. D'après M. G i e b e l ²⁾ il arrive, quoique très-rarement, chez le *Delphinus delphis* p. ex. et le *Monodon* que les ex-occipitiaux se rencontrent inférieurement sur la ligne médiane et excluent par là, en le refoulant en avant, le basi-occipital des bords du trou. J'ai observé la même disposition dans un jeune crâne de *Globiocephalus globiceps*. Fréquemment, d'après le même auteur, ces mêmes pièces se rencontrent supérieurement sur la ligne médiane en refoulant l'écaille; ainsi chez plusieurs espèces de *Didelphys* (sauf les *D. dorsigera* et *velutina*), chez quelques *Kangourous*, quelques *Rongeurs* et quelques *Ongulés*, surtout les cerfs et les antilopes. Je reviendrai sur ce point dans la suite de ce travail.

Tandis que chez les Vertébrés inférieurs, les Poissons, les Amphibies, ces pièces osseuses restent séparées, chez les Mammifères leur fusion relativement précoce en un seul os est une règle à peu près générale. D'après M. G e g e n b a u r ³⁾, elles peuvent (chez les Marsupiaux et les Monotrèmes p. ex.) rester très-longtemps distinctes. C'est ce que M. R o m i t i ⁴⁾ put confirmer chez l'*Ornithorhynchus paradoxus*, tandis que

¹⁾ *l.c.*, p. 104.

²⁾ Giebel. *Mammalia in Bronn's Klassen und Ordnungen des Thierreiches, wissenschaftlich dargestellt in Wort und Bild*, Leipzig und Heidelberg, 1874, Bd. I, p. 27.

³⁾ Gegenbaur. *Grundzüge der vergleichenden Anatomie*, 2. Aufl. Leipzig, 1870, p. 657.

⁴⁾ *l.c.* p. 5.

chez les *Macropus* et *Sariga* (*Didelphys*), (surtout chez les adultes), ces quatre pièces étaient fusionnées. Les bords présentaient cependant encore des traces évidentes de la division primitive.

Je n'ai pu rassembler que des données très-rares et très-incomplètes sur l'époque de la fusion des quatre pièces de l'occipital chez les Mammifères. D'après M. Gurlt¹⁾ elles restent séparées par de minces couches de cartilage jusque quelques mois après la naissance chez les Mammifères domestiques (le cheval, la vache, le porc, le chien et le chat). D'après M. Giebel²⁾, les différentes parties de l'occipital se fusionnent plus rapidement que les autres os du crâne. M. Richard Hertwig³⁾ dit que les os occipitaux se soudent de bonne heure en un seul occipital chez les Mammifères.

L'oblitération de la synchondrose condylo-écailleuse chez l'homme, telle que nous l'ont révélée les observations qui précèdent, n'est pas liée à des règles bien fixes; peut-être le crâne des Mammifères montre-t-il à cet égard plus d'uniformité, mais nous ne savons rien de bien certain à ce sujet. Ceci importe d'ailleurs relativement peu au point de vue de notre étude. Ce qui nous intéresse bien davantage, c'est de savoir si la persistance de la synchondrose condylo-écailleuse s'observe également chez les Mammifères adultes. Malheureusement on ne trouve presque rien à ce sujet dans la littérature. Les nombreuses figures de crânes de Mammifères qui me vinrent sous les yeux ne me fournirent que rarement des données utilisables. On ne trouve par exemple que rarement une figure de la face postérieure.

Temminck⁴⁾, il est vrai, donne quelques figures de

¹⁾ Gurlt. Handbuch der vergleichenden Anatomie der Haussäugetiere, neu bearbeitet von Leisering und Müller, 5. aufl., Berlin 1873, p. 71.

²⁾ *l. c.* p. 23.

³⁾ Richard Hertwig. Lehrbuch der Zoologie, Jena 1893, p. 437.

⁴⁾ C. J. Temminck. Monographies de mammalogie, Paris 1827—1841, T. 1. pp. 32, 43, 68, Pl. V. fig. B, Pl. VI et VIII.

crânes de marsupiaux, savoir des *Didelphys cancrivora* (adulte), *D. philander* (jeune) et *Dasyurus ursinus* (complètement adulte). Tous ces crânes présentent nettement la synchondrose condylo-écailleuse tout-entière.

Gruber ¹⁾ figure un crâne d'ours âgé de 8 mois, présentant une suture encore complètement ouverte de part et d'autre. Un crâne presque adulte d'*Ursus arctos* et deux autres crânes complètement adultes du même animal me montrèrent des synchondroses tout à fait oblitérées.

M. Giebel ²⁾ donne plusieurs figures (au nombre de 19) de la face postérieure du crâne de divers Mammifères; je ne trouve cependant que chez un jeune orang-outang, chez un jeune chat et chez le *Didelphys aurita* une suture encore visible à droite et à gauche.

M. Lucae ³⁾ figure la même synchondrose sur un crâne de *Cervus capreolus* (adulte), un crâne d'*Equus caballus* (jeune) et un crâne d'*Hyrax capensis* (jeune?).

Enfin je trouvai encore dans le traité de M. Sussdorf ⁴⁾ un dessin de la synchondrose, à la face postérieure d'un crâne de cheval, sous le nom de „Naht zwischen Hinterhauptschuppe und Seitenteil". Le crâne en question provient sans aucun doute d'un jeune cheval. J'ai, en effet, examiné 16 crânes adultes d'animaux du genre *Equus* (7 d'*E. caballus*, 6 d'*E. asinus*, 2 d'*E. hemionus*, 1 d'*E. montanus*) sans trouver jamais que sur un seul crâne d'*E. asinus* une trace de syn-

¹⁾ W. Gruber. Ueber Ossicula Wormiana an Säugetierschädeln. *Abhandl. aus der menschlichen und vergleichenden Anatomie*. St. Petersburg, 1852, p. 41, Pl. I, fig. 4.

²⁾ *l. c.*

³⁾ J. C. G. Lucae. Zur Sutura transversa squamae occipitis. *Abhandl. herausgeg. von der Senckenberg. naturf. Ges.* Bd. XIII. Frankf. a. M. p. 247. Pl. II, fig. I et VI. Pl. III, fig. 5.

⁴⁾ Max Sussdorf. *Lehrbuch der vergleichenden Anatomie der Haustiere u. s. w.*, Stuttgart 1892. 2e livr. p. 169, fig. 80. A.

chondrose non oblitérée du côté gauche. Le crâne d'un cheval âgé de trois ans ne montrait plus trace de suture cartilagineuse.

Je me proposai alors d'étudier moi-même d'une manière spéciale les caractères de la synchondrose condylo-écailleuse sur le crâne des Mammifères. Je dois à la libéralité de M. le dr. F. A. Jentink, directeur du Musée d'histoire naturelle de Leyde, d'avoir pu disposer des grandes richesses crâniologiques de ce Musée. Mon collègue le professeur de zoologie C. K. Hoffmann eut de son côté l'obligeance de me confier quelques crânes de singes. Mon prosecteur M. G. H. van Dissel m'a de plus prêté dans ce long travail, en examinant ce grand nombre de crânes, sa grande activité et sa bienveillance. Je présente à ces messieurs mes sincères remerciements pour les services rendus.

Dans l'ensemble 1885 crânes ont été examinés. Les résultats de l'étude ont été rassemblés dans le tableau suivant, où j'ai suivi la division adoptée par M. Jentink dans son catalogue ¹⁾. J'ai distingué, d'accord avec celui-ci, trois groupes: les crânes adultes, presque adultes et jeunes. Le groupe des crânes adultes comprend également ceux désignés comme âgés et très-âgés; celui des crânes jeunes comprend également ceux distingués comme très-jeunes dans le catalogue.

J'ai choisi pour chacun de ces groupes trois rubriques différentes. La première (0) renferme les crânes sur lesquels la synchondrose condylo-écailleuse est complètement oblitérée. Sous la deuxième (Portions ou traces) ont été rangés les crânes sur lesquels la suture est restée ouverte sur une étendue plus ou moins grande soit d'un côté soit de part et d'autre. La troisième enfin (D. et G. complètement) ne renferme que les crânes montrant une synchondrose complètement ouverte des deux côtés.

¹⁾ F. A. Jentink, Museum d'histoire naturelle des Pays-Bas, T. IX. Catalogue ostéologique des Mammifères. Leide, 1887.

Tableau.

	Adultes.	0	Portions ou traces.	D. et G. (compl.)	Presque adultes.	0	Portions ou traces.	D. et G. (compl.)	Jeunes.	0	Portions ou traces.	D. et G. (compl.)	En tout.
Primates....	443	410	31	2	43	29	13	1	121	28	62	31	607
Carnivores..	311	307	4	—	47	44	3	—	86	50	11	25	444
Ruminants..	210	166	22	22	30	19	3	8	47	1	5	41	287
Pachydermes	401	79	8	14	23	4	2	17	35	2	1	32	159
Siréniens....	4	—	2	2	4	—	2	2	3	—	—	3	11
Cétacés.....	41	30	11	—	8	1	6	1	6	2	2	2	55
Rongeurs....	155	130	19	6	17	11	2	4	15	10	—	5	187
Insectivores.	20	18	2	—	1	1	—	—	5	3	1	1	26
Chiroptères..	23	23	—	—	1	1	—	—	1	—	—	1	25
Edentés.....	21	18	3	—	2	1	—	1	8	1	2	5	31
Marsupiaux .	35	22	10	3	12	4	2	6	6	—	—	6	53
	1364	1203	112	49	188	115	33	40	333	97	84	152	1885

Ce tableau nous montre en premier lieu que, de même que chez l'homme, on ne trouve pas de synchondrose condyloécailleuse complètement ouverte sur les crânes adultes des Carnivores, Cétacés, Insectivores, Chiroptères et Edentés. Malheureusement ces divers ordres, à l'exception des Carnivores, ne sont représentés que par un nombre restreint d'individus. Il serait donc prématuré de conclure que la synchondrose en question ne persiste jamais chez ces animaux.

Chez les Primates (en y comprenant les Singes et les Prosimiens), l'anomalie n'a été rencontrée que dans deux cas (0,45 %), savoir tous deux chez le genre *Cercopithecus* (*C. samango* Pl. VII, fig. 4 et *C. callitrichus*). Les crânes adultes de Prosimiens, au nombre de 232, furent tous examinés sans résultat.

Ce sont les crânes de *Pachydermes* qui montrent rela-

tivement les cas de persistance les plus nombreux (14%). Chez les Equidés, dont j'examinai 16 crânes adultes, je ne pus la constater. Je la trouvai parmi les Hyracidés chez l'Hyrax dorsalis (sur l'un des deux exemplaires); parmi les Suidés chez les *Sus scrofa* (2—2), *S. leucomystax* (2—2), *S. vittatus* (2—8), *S. barbatus* Pl. IX, fig. 13 (1—2), et chez le *Potamochoerus Edwardsii* (1—2); parmi les Hippopotamidés chez l'*Hippopotamus amphibius* (4—7); parmi les Rhinocerotidés chez le *Ceratorhinus sumatrensis* (1—2); parmi les Tapiridés et les Eléphantidés la persistance ne fut pas constatée.

Suivent maintenant au point de vue de la fréquence de l'anomalie les Ruminants avec 10,5%. Ce sont parmi les Bovidés le *Bos taurus* (6—8); parmi les Antilopidés les *Kobus ellipsiprymnus* (1—5), *Calotragus melanotis* (1—2), *Cephalophus niger* (1—2), *C. Maxwellii* Pl. IX, fig. 11 (1—4), *Damalis pygarga* (1—2), *Strepsiceros strepsiceros* (1—4), *Oreas oreas* (1—2), *Tragelaphus scriptus* (1—2), *T. sylvaticus* (2—7); parmi les Cervidés les *Russa russa* (1—6), *R. moluccensis* (1—1), *Cervulus muntjac* Pl. IX, fig. 10 (1—5); parmi les Moschidés le *Tragulus kanchil* (1—3). Je ne rencontrai aucun cas de persistance chez les Ovidés, Capridés, Camélopardalidés et Camélidés.

Chez les Marsupiaux le nombre des cas descendit à 8,6%. Je ne trouvai de synchondrose ouverte que parmi les Didelphidés chez les *Didelphys virginiana* (1—1), *D. opossum* (1—1), et parmi les Dasyuridés chez le *Thylacinus cynocephalus* (1—2). Les autres familles de Marsupiaux ne l'offraient pas.

Parmi les Rongeurs 3,9% me montrèrent la synchondrose condylo-écailleuse complètement ouverte. Ce furent, parmi les Castoridés, le *Castor fiber* Pl. VIII, fig. 5 (1—3); parmi les Dasyproctidés le *Dasyprocta aguti* Pl. VIII, fig. 6 (1—3); parmi les Cavidés les *Cavia aperea* (1—1), *Hydrochœrus capybara* (2—5); parmi les Léporinés le *Lepus cuniculus* (1—1). Sur les crânes adultes des autres nom-

breuses familles de Rongeurs la synchondrose était toujours complètement oblitérée.

Le petit nombre des crânes de Siréniens ne permet pas une conclusion quelconque sur la fréquence relative de la suture non-ossifiée chez cet ordre. L'anomalie se rencontra parmi les Halicoridés chez le Halicore du jong Pl. VIII, fig. 7 (2—2). Elle faisait défaut chez les Manatidés (1 *Manatus inunguis*, 1 *M. senegalensis*).

Je rapporterai pour terminer que les animaux presque adultes et les animaux jeunes montrent aussi des différences relativement importantes au point de vue du caractère qui nous occupe. Je me borne ici à citer les ordres représentés par de nombreux exemplaires. Les nombres obtenus furent de 2,3% pour les crânes presque adultes, 25,6% pour les jeunes crânes chez les Primates; de 26,7% chez les Ruminants presque adultes, 87,4 % chez les Ruminants jeunes; de 74% pour les crânes de Pachydermes presque adultes, de 91% pour les crânes jeunes du même groupe.

La manière dont les ex-occipitaux (occipitaux latéraux) se comportent à l'égard de l'écaïlle de l'occipital et de la périphérie du grand trou, c. à. d. la forme de la synchondrose condylo-écaïlleuse, est très-différente chez les divers ordres. Je crois pouvoir admettre à ce point de vue trois formes types, tout en étant forcé d'avouer dès l'abord qu'il n'est pas facile de rapporter toutes les variations à un de ces trois types.

Dans une première série de cas, l'écaïlle de l'occipital prend part, sur une étendue plus ou moins grande, à la délimitation du foramen magnum. La synchondrose se dirige à peu près horizontalement ou plus ou moins obliquement vers le grand trou occipital.

Cette forme a été rencontrée chez l'Homme (Pl. VII, fig. 2), chez les Singes (Pl. VII, fig. 4), les Carnivores; parmi les Ruminants chez le seul *Tragulus kanchil*; parmi

les Pachydermes chez l'Hyrax dorsalis; parmi les Siréniens chez l'Halicore dujong (Pl. VIII, fig. 7); chez les Cétacés, les Rongeurs (Pl. VIII, fig. 5 et 6), les Insectivores, les Chiroptères, les Edentés et les Marsupiaux, sauf les Thylacinus cynocephalus et Didelphys virginiana. Sur quelques crânes de Marsupiaux le bord postérieur du grand trou occipital montre des modifications très-curieuses (Pl. VIII, fig. 8 et 9).

Le deuxième type est caractérisé par ce que l'écaïlle de l'occipital n'entre pas dans la délimitation du grand trou; les deux ex-occipitaux sont réunis entre eux dans le plan médian par une synchondrose que je propose d'appeler *synchondrose intercondyloïde*. Les ex-occipitaux ainsi adjacents dans le plan médian ressemblent beaucoup à un arc vertébral. Sur quelques crânes adultes la synchondrose intercondyloïde est oblitérée en tout ou en partie, tandis que la synchondrose condylo-écaïlleuse est encore complètement ouverte.

Cette deuxième forme a été rencontrée chez les Ruminants (Pl. IX, fig. 10 et 11) sauf le Tragulus kanchil; parmi les Pachydermes, elle a été trouvée chez les Equidés et l'Hippopotamus amphibius; parmi les Siréniens chez le Manatus australis; parmi les Marsupiaux chez le Thylacinus cynocephalus. Chez le Didelphys virginiana un prolongement pointu descend de l'écaïlle, entre les ex-occipitaux, vers le grand trou, sans atteindre cependant celui-ci. Le Didelphys opossum montre la forme que présentent la plupart des Marsupiaux.

Le troisième type est en quelque sorte intermédiaire entre les deux précédents. Le trou occipital se prolonge en une mince saillie, partant du bord postérieur, entre les ex-occipitaux. On peut constater la présence d'un sillon, à partir de l'extrémité postérieure de ce prolongement, à la surface extérieure de l'os (Pl. IX, fig. 13). Le prolongement en question est probablement rempli par une membrane conjonctive, de la même manière que sur le crâne de l'enfant (Pl. VII, fig. 2)

le bord postérieur du foramen magnum se trouve formé par une membrane.

Ce type se rencontre avec quelques faibles modifications chez toutes les espèces de porcs examinées et chez le *Ceratohinus sumatrensis*.

Quant à la signification de la persistance de la synchondrose condylo-écailleuse, je puis être bref. Chez les Vertébrés inférieurs, les Poissons, les Amphibies, les parties constituant de l'occipital restent séparées. Chez les Vertébrés supérieurs au contraire il y a tendance à la soudure des différentes pièces, de manière que chez les Mammifères la disparition relativement précoce de toutes les sutures ou synchondroses de l'occipital doit être regardée comme la règle. Il y a cependant une exception pour l'écaille supérieure, qui restant distincte chez beaucoup d'animaux sous le nom d'os interpariétal, se fusionne d'habitude chez l'homme avec l'écaille inférieure. Il peut du reste arriver dans des cas relativement rares aussi chez l'homme que la fusion entre l'écaille supérieure et l'écaille inférieure soit incomplète ou absente; la suture transverse persiste et sépare plus ou moins complètement les deux écailles. Nous avons affaire alors à ce qu'on nomme l'os épactal (os Incae) dans ses modifications si diverses ¹⁾.

La synchondrose condylo-écailleuse se comporte à peu près comme la suture transverse, avec cette différence toutefois que la persistance s'observe bien plus fréquemment chez la deuxième que chez la première. Des cas de synchondrose condylo-écailleuse complètement ouverte n'ont pas été observés jusqu'ici chez l'homme adulte, tandis que les cas de suture transverse totale ne sont pas extrêmement rares. Si toutefois nous considérons les divers groupes de Mammifères, quelques-

¹⁾ Virchow, Ueber einige Merkmale etc. Hermann Stieda, l. c.

uns d'entre eux montrent de temps en temps, chez les animaux adultes, des cas de persistance. Notre tableau montre que d'autres groupes, pas plus que l'homme, n'offrent rien de pareil. Les cas les plus nombreux de synchondrose ouverte ont été rencontrés chez les Antilopidés et les Suidés.

On voit donc que chez tous les Mammifères (y compris l'homme) il y a tendance à l'oblitération complète de la synchondrose condylo-écailleuse. Certaines circonstances qui nous échappent absolument peuvent quelquefois contrarier la soudure des pièces intéressées. De là résulte une persistance soit partielle soit totale de cette synchondrose; persistance tantôt très-rare (Homme, Singes, Carnivores etc), tantôt plus fréquente (Ruminants, Pachydermes etc). Les présentes recherches n'ont pas élucidé les causes de cette fréquence plus ou moins grande. Ce qui précède permet toutefois, à mon avis, de conclure que la persistance de la synchondrose condylo-écailleuse doit être regardée comme résultant d'un arrêt du développement.

EXPLICATION DES FIGURES.

 Pl. VII.

- Fig. 1. Homme de 16 à 18 ans. Provenant d'un tombeau de l'île Disko, sur la côte occidentale danoise du Groënland, présentant des traces latérales de la synchondrose condylo-écailleuse ($\frac{1}{2}$ de la grandeur naturelle).
- » 2. Jeune fille de 2 ans et 3 mois, ($\frac{1}{2}$ de la grandeur naturelle).
- » 3. Homme presque adulte. Présentant des restes latéraux de la suture transverse et de la synchondrose condylo-écailleuse ($\frac{1}{2}$ de la grandeur naturelle).
- » 4. Cercopithecus samango, adulte, ♀ (grandeur naturelle).

Pl. VIII.

- » 5. Castor fiber, adulte (grand. nat.)
- » 6. Dasypsecta aguti, adulte (grand. nat.)
- » 7. Halicore dujong, adulte ($\frac{1}{3}$ grand. nat.)
- » 8. Osphranter rufus, demi-adulte, ♂ (grand. nat.).
- » 9. Macropus giganteus, presque adulte, ♂ (grand. nat.).

Pl. IX.

- » 10. Cervulus muntjac, adulte, ♀ (grand. nat.).
- » 11. Cephalophus Maxwellii, adulte, ♂ (grand. nat.).
- » 12. Globiocephalus globiceps, jeune, ($\frac{1}{4}$ grand. nat.).
- » 13. Sus barbatus, adulte, ♀ ($\frac{1}{2}$ grand. nat.).

Dans toutes ces figures, c'est la face postérieure de l'occipital qui se trouve représentée.

LES DEMI-COURBES GALTONIENNES COMME INDICE DE VARIATION DISCONTINUE

PAR

HUGO DE VRIES.

On distingue d'après la conception de la pangénèse deux espèces de variabilité essentiellement différentes. La première est la variabilité *fluctuante*, appelée le plus souvent individuelle, mais plus exactement continue. La deuxième est la variabilité qui crée les espèces. „La variabilité fluctuante tient simplement à la modification du nombre relatif des diverses espèces de pangènes, modification qui peut être produite par leur multiplication et sous l'influence des circonstances extérieures, le plus rapidement toutefois par sélection. La variabilité spécifique, ce processus grâce auquel la différenciation des êtres vivants, dans ses grands traits, s'est réalisée, doit être au fond rapportée au fait suivant. Les pangènes donnent en général, lors de leur division, chacun deux pangènes semblables à leur géniteur commun, mais exceptionnellement ces deux nouveaux pangènes peuvent être inégaux. Les deux formes se multipliant, la forme nouvelle tendra à exercer une certaine influence sur les propriétés visibles de l'organisme” ¹⁾).

Le mécanisme qui produit les espèces doit donc être en réalité discontinu, et les recherches les plus récentes, spécia-

¹⁾ Intracellulare Pangenesis, 1889, p. 210. Voir aussi p. 73.

lement celles de M. Dollo, plaident vivement en faveur de cette déduction ¹⁾).

L'idée fondamentale de la théorie de la pangénèse, dont cette loi importante dérive, consiste à admettre des vecteurs matériels différents pour les diverses qualités héréditaires. Jadis cette idée a été repoussée à l'arrière-plan par d'autres théories de l'hérédité, mais depuis la publication de mon „Intracellulare Pangenesis" elle a été de divers côtés, et entre autres par les auteurs les plus compétents en cette matière, admise comme exacte. L'autorité aujourd'hui la moins contestée en fait de nos connaissances sur l'hérédité, M. Oscar Hertwig ²⁾, désigne mes pangènes sous le nom d'idioblastes, une appellation malheureusement déjà employée en botanique dans un autre sens ³⁾. M. Weismann ⁴⁾ les nomme biophores et s'en sert pour édifier une nouvelle théorie du plasma germinatif ⁵⁾.

Il est, dans bien des circonstances, facile de décider si un cas de variabilité donné doit se ranger dans la variabilité continue ou la variabilité spécifique. Cela est vrai surtout

¹⁾ Louis Dollo, Les lois de l'évolution. *Bull. soc. belge de géologie*, T. VII, 1893, p. 164. Là se trouve également cité le reste des travaux relatifs à ce sujet.

²⁾ Oscar Hertwig, *Zeit- und Streitfragen der Biologie*, Heft I; voir aussi certains de ses écrits antérieurs.

³⁾ On appelle idioblastes, d'après M. Sachs (*Lehrbuch der Botanik*, 4e édition, p. 85), des cellules très-spécialement différenciées au sein d'un tissu homogène.

⁴⁾ Weismann, *Das Keimplasma*, 1892. La légère différence admise par l'auteur entre pangènes et biophores n'existe pas à ma conviction. Comparer les pp. 56 et 25 de ce travail à la p. 21 et à d'autres endroits de mon „Intracellulare Pangenesis."

⁵⁾ On me permettra de rappeler ici les paroles prophétiques de M. Galton à propos de la pangénèse: „This theory is of enormous service to those who inquire into heredity." „It gives a key that unlocks every one of the hitherto unopened barriers to our comprehension of its nature". *Hereditary Genius* 1869, p. 364.

quand il s'agit de variations isolées qui se font jour brusquement en apparence et diffèrent franchement des caractères de l'espèce. Mais on conçoit sans peine, d'après ce qui précède, que les pangènes du caractère nouveau donnent eux mêmes naissance à une variation fluctuante, qui se mélangera souvent à celle du caractère spécifique. La distinction est dans ces cas sujette à de sérieuses difficultés, et souvent elle n'a pas été établie. On peut, à mon avis, rendre le plus clairement compte de l'état des choses en faisant usage de la comparaison faite par M. Galton¹⁾. Soit un polyèdre reposant par une de ses faces sur un plan horizontal. En lui imprimant des secousses on pourra le faire osciller autour de sa position d'équilibre. Aussi longtemps que les oscillations ne dépassent pas une certaine mesure, le polyèdre reviendra toujours à la même position; mais du moment que la mesure est dépassée, c'est la face voisine qui devient la base, et les oscillations s'effectuent autour d'une nouvelle position d'équilibre. Les diverses faces correspondent aux différents pangènes ou aux différentes propriétés; les oscillations qui ramènent à la position d'équilibre primitive, aux variations flottant autour de la propriété type. Toute variété naissante oscille autour de deux positions d'équilibre: la propriété ancienne et la nouvelle, mais les oscillations passent insensiblement les unes aux autres.

Je considère le phénomène que je propose de désigner sous le nom de *demi-courbes Galtoniennes* comme un indice pouvant servir dans bien des cas à reconnaître si une variation spécifique prend part à une variation fluctuante observée. Pour bien faire comprendre la signification de ce phénomène, je désire donner d'abord quelques éclaircissements au sujet des courbes Galtoniennes normales.

On sait que l'anthropologiste belge Quetelet a découvert comment les variations d'un caractère isolé, quand on

¹⁾ Francis Galton, *Hereditary Genius*, p. 369.

l'étudie chez de nombreux individus d'une même espèce ou d'une même race, se trouvent symétriquement groupées autour d'un centre de plus grande densité ¹⁾. Ce groupement suit les lois ordinaires du calcul des probabilités, et répond en conséquence à la courbe binomiale de Newton. Plus le nombre de cas considérés est grand, et plus grande est la concordance des observations avec ces lois générales.

Dans son travail que je viens de citer, Quetelet ne donne pas seulement son principe comme applicable à l'homme et aux animaux, mais encore aux plantes ²⁾. Depuis une vingtaine d'années, nos connaissances à ce sujet se sont considérablement enrichies grâce aux remarquables recherches de M. Galton et de son école ³⁾. Ces travaux relèvent de nouveau pour la plus grande partie du domaine de l'anthropologie et de la zoologie ⁴⁾, mais intéressent aussi jusqu'à un certain point la botanique ⁵⁾.

J'ai rassemblé depuis de longues années, surtout dans mes cultures de races végétales, des matériaux pour la construction de semblables courbes. La loi de Quetelet et Galton s'est à ce propos complètement vérifiée. Je commencerai par donner quelques exemples pour servir d'illustration.

Oenothera Lamarckiana. J'ai mesuré en octobre 1893, sur 568 plantes d'une station voisine de Hilversum, au moment de la maturité, le fruit le plus inférieur de la tige primaire. La longueur du fruit variait entre 15—34 mm. et était en moyenne d'environ 24 mm. Dans les deux colonnes horizontales qui suivent chaque nombre de la colonne inférieure exprime le nombre des individus, chez lesquels la longueur du fruit est

¹⁾ Ad. Quetelet. *Anthropométrie*, 1870.

²⁾ *l. c.* p. 292.

³⁾ F. Galton. *Inquiries into human faculties; Natural Inheritance*, etc.

⁴⁾ W. F. R. Weldon, *Proceedings Roy. Soc. London*, vol. 47, p. 445 etc. Voir aussi Wallace, *Darwinism*, p. 63—65.

⁵⁾ Par exemple dans ses expériences sur les graines de *Lathyrus odoratus*.

égale au nombre correspondant de la colonne supérieure (voir Pl. X, fig. 1).

Millimètres:	15	16	17	18	19	20	21
Individus:	1	1	5	11	17	27	37
Millimètres:	22	23	24	25	26	27	28
Individus:	62	74	83	79	51	43	32
Millimètres:	29	30	31	32	33	34	
Individus:	18	13	5	5	3	1	

Helianthus annuus. Je déterminai, en novembre 1891, la longueur du fruit de 75 individus, en mesurant pour chacun d'eux dix fruits du capitule terminal. Ces individus provenaient des graines d'une seule plante mère de la race cultivée dans mon jardin d'expérience. Je réduis dans les colonnes suivantes les groupes primitifs à d'autres qui diffèrent entre eux de 0,4 mm.; je trouve ainsi dans les groupes qui suivent le nombre d'individus ci-dessous.

Millimètres:	6,6	7,0	7,4	7,8	8,2	8,6
Individus:	1	6	6	8	18	15
Millimètres:	9,0	9,4	10,2			
Individus:	12	6	3			

Coreopsis tinctoria. Je comptai en juillet et août 1893 sur les 495 individus de mes cultures les fleurons extérieurs du capitule terminal primaire. Leur nombre variait de 3 à 12 et était en moyenne de 8. La distribution des individus était la suivante.

Fleurons:	3	4	5	6	7
Individus:	1	0	2	13	49
Fleurons:	8	9	10	11	12
Individus:	311	76	28	12	3

Anethum graveolens. Ma culture comprenait en juillet 1893 541 exemplaires. Je comptai le nombre des rayons de l'ombelle terminale (primaire) pour chaque plante. Ce nombre variait entre 9 et 43. J'ai en conséquence dans le tableau suivant réuni les plantes examinées, comprenant de 10 à 43

rayons, en groupes différant entre eux de deux rayons. Les plantes qui en comptent 10 et 11 forment de cette manière le deuxième groupe, les plantes qui en ont 42 et 43 forment le dernier.

Rayons:	9	10	12	14	16	18	20
Individus:	4	8	24	38	55	74	78
Rayons:	22	24	26	28	30	32	34
Individus:	87	57	50	23	9	12	12
Rayons:	36	38	40	42			
Individus:	5	2	1	2			

Si l'on traduit ces données numériques en courbes, dans lesquelles le nombre des individus forme les ordonnées, on se convaincra sans peine qu'elles coïncident d'une manière satisfaisante avec la courbe des erreurs probables. C'est ce qui a été fait par exemple dans la fig. 1, Pl. X, où la ligne ponctuée représente la courbe de la probabilité des erreurs.

J'ai dans le cours de ces recherches observé de temps en temps, et cela n'était même pas bien rare, que la variation n'avait lieu que d'un seul côté. Tous les nombres sont dans ce cas situés d'un même côté du sommet; il n'y a pas trace de variation au-delà de ce sommet. Des courbes de cette nature méritent donc bien le nom de „demi-courbes Galtoniennes”.

Je donnerai d'abord, à titre de preuve, quelques exemples du fait.

Caltha palustris. Dans une station voisine de Hilversum étaient ouvertes, un jour du mois de mai 1886, 416 fleurs. Je distribuai ces fleurs d'après le nombre de leurs pétales, qui variait de 5 à 8. Je calculai ensuite combien de fleurs, rapportées à cent, comprenait chacun des groupes.

Fleurs à	5	6	7	8	pétales.
Nombre	72 %	21 %	6 %	1 %	

Il n'y avait pas de fleurs à moins de cinq pétales (voir Pl. X, fig. 2 A).

Acer Pseudo-Platanus. Les fruits sont normalement biloculaires; il n'est pas rare cependant d'en rencontrer à trois et à quatre loges. Je n'en trouvai pas d'uniloculaires. Je divisai 70 grappes en trois groupes; celles du premier groupe n'avaient que le nombre normal des loges dans les fruits; les grappes du deuxième groupe renfermaient chacun un ou plusieurs fruits à trois loges; celles du troisième en avaient de quadriloculaires. Les résultats sont réunis dans les deux colonnes suivantes:

Nombre maximum de loges par grappe:	2	3	4
Nombre de grappes	50	17	3

Weigelia amabilis (fig. 2 B). Les 1167 fleurs, provenant de trois arbustes du Jardin botanique, furent classées, le 6 juin 1890, en groupes d'après le nombre des pétales, variant de 3 à 5. Ces individus ne possédaient pas de fleurs à corolle à six divisions. Les groupes renfermaient

Divisions de la corolle	3	4	5
Nombre de fleurs	11	196	888

Potentilla anserina. Les deux parterres de ma culture provenaient, en 1893, des stolons d'un seul individu. Le nombre des pétales variait cependant ¹⁾, savoir entre 3 et 5; ce dernier nombre est normal pour l'espèce. Je ne trouvai jamais, ni dans cette culture ni dans les cultures antérieures, des fleurs à plus de cinq pétales. Je pris note, de mai à septembre, du nombre des pétales. Voici ce que je trouvai:

Fleurs à	3	4	5	pétales,
du premier parterre	6	537	1819	
du deuxième parterre	2	425	1308.	

En tout il y eut donc 4097 fleurs examinées.

On peut même sans dénombrement minutieux se convaincre que le phénomène des variations unilatérales est assez répandu.

¹⁾ La variation fluctuante ne peut pour cette raison porter chez les végétaux le nom de variation individuelle qu'on lui donne généralement en anthropologie. Je préfère donc l'appeler continue.

On cherchera p. ex. vainement dans la race de trèfle quadri-foliolé (*Trifolium pratense*) que je cultive des feuilles à une ou deux folioles Il en est de même dans beaucoup d'autres cas.

Les exemples cités tiennent soit à une augmentation, soit à une diminution du nombre normal d'organes. Il peut arriver évidemment que les deux variations intéressent en même temps la même propriété de certaine espèce. C'est ainsi que le *Potentilla Tormentilla* varie d'une part avec des fleurs à trois pétales, d'autre part avec des fleurs qui en présentent cinq ou davantage. La courbe est alors asymétrique d'habitude, car les deux variations sont indépendantes l'une de l'autre. Je trouvai p. ex. pour les sépales du *Rubus caesius* d'une station près de Zandvoort :

Nombre de sépales	4	5	6	7	8
Nombre de fleurs	53	937	9	0	1

J'avais examiné en tout 1000 fleurs.

Il va de soi que la nature des variations spéciales que l'on voit apparaître dans chacune de ces observations devra être déterminée dans chaque cas particulier. On dispose pour y parvenir d'une voie sûre, mais qui réclame le plus souvent une série d'années de recherches; c'est celle de la sélection et de l'accumulation.

Il y a cependant des cas où une demi-courbe Galtonienne prend évidemment naissance par le fait d'une variation spéciale nouvelle, parce qu'elle ne peut être raisonnablement considérée comme exprimant la variation d'un caractère normal de l'espèce. Je donnerai encore pour terminer un exemple de cette nature. Il s'agit de capitules de *Trifolium repens* à axe prolongé au-delà de l'inflorescence.

Je cultive sous le nom de *perumbellatum* une race de cette espèce qui présente assez fréquemment ce phénomène. L'axe s'est allongé au-dessus du capitule et porte ici, le plus souvent à des distances considérables, de 1 à 10 fleurs. J'avais dans l'été de 1892 un parterre, issu des stolons d'une seule

plante mère. Je partageai, au mois de juillet, les capitules provenant de ce parterre, au nombre de 630, en différents groupes. 325 capitules n'étaient pas allongés. Dans les colonnes suivantes les nombres inférieurs expriment combien de capitules portaient sur leur axe allongé le nombre de fleurs exprimé par le nombre supérieur correspondant.

Nombre de fleurs	0	1	2	3	4	5
Nombre de capitules	325	83	66	51	36	36
Nombre de fleurs	6	7	8	9	10	
Nombre de capitules	18	7	6	1	1	

Les nombres suivent de nouveau la loi de Quetelet et Galton, mais d'un seul côté.

Je crois avoir suffisamment démontré, par ces exemples choisis parmi beaucoup d'autres, l'existence des „demi-courbes Galtoniennes.”

J'arrive maintenant à la deuxième partie de mon travail.

Il s'agit à présent de démontrer que les demi-courbes Galtoniennes ne doivent pas être considérées comme l'expression d'un caractère spécifique qui varie d'une manière fluctuante, mais comme indice d'une variation par saut brusque variant elle-même d'une manière continue.

Cette démonstration repose sur le principe que l'on peut réussir à transformer la variation unilatérale en une variation symétrique. Il faut alors que le sommet de la nouvelle courbe ne coïncide pas avec le caractère normal de l'espèce, mais dépende du nouveau caractère de la variété. Il est clair que cette démonstration doit se faire par voie expérimentale et par sélection. Elle exigera donc en général un certain nombre d'années.

Je me réserve de développer et d'établir ailleurs plus en détail la règle que je viens de formuler; je me contenterai pour le moment de donner, comme preuve, une expérience faite sur le *Ranunculus bulbosus*.

Des individus de cette espèce commune chez nous variaient, en une station voisine de Hilversum, quant au nombre des pétales, et toujours unilatéralement. Des fleurs à plus de cinq pétales ne sont nullement rares; je n'en trouvai pas qui eussent quatre ou un plus petit nombre.

Afin de construire la courbe correspondante, je comptai en 1886 en 1887 les corolles d'un certain nombre de fleurs, en examinant chaque fois toutes les fleurs ouvertes le même jour. Voici les résultats de ce dénombrement.

Nombre de pétales	5	6	7	8	9	10	11
Fleurs 1886	312	17	4	2	2	0	0
Fleurs 1887	345	25	7	0	2	0	2

La demi-courbe Galtonienne est clairement indiquée dans les deux séries de nombres (voir fig. 3). La proportion des fleurs à C 7 ou davantage ne s'élève qu'à 3 % environ. Il est évident que dans aucun des individus le sommet de la courbe ne coïncidait avec C 7 ou un nombre plus élevé; et il est extrêmement improbable que pour un d'entre eux il tombât sur C 6. Je suis cependant persuadé qu'en cherchant plus assidûment on finirait par trouver un pareil exemplaire, dont on pourrait se servir pour la sélection.

Comme je n'ai pas eu un pareil point de départ à ma disposition, j'ai transporté pendant l'automne de 1887 quelques plantes dans mon jardin de culture, où elles ont fleuri les deux années suivantes. La courbe des fleurs était de nouveau unilatérale, mais déjà plus aplatie par l'effet d'une nourriture plus abondante. Je trouvai

Nombre de pétales	5	6	7	8	9	10
Nombre de fleurs	133	55	23	7	2	2

Je procédai maintenant à la sélection de telle manière que le choix tombât toujours sur des graines provenant de fleurs

à plus de cinq pétales. Comme cette espèce, à condition que l'on sème suffisamment tôt, mûrit déjà ses graines dans le courant de la première année, il ne faut qu'une année pour le développement de chaque génération. Je récoltai les premières graines, dans l'été de 1888, sur les individus dont je viens de parler; je me trouvai donc, les deux années suivantes, en possession de la deuxième et de la troisième génération.

Différentes circonstances m'empêchèrent de faire avant la quatrième année (1891) un examen détaillé des résultats de mes cultures. Il y fut procédé de la manière suivante. Je notai d'abord, dix jours de suite, le nombre des pétales de toutes les fleurs à mesure de leur épanouissement.

Pétales:	5	6	7	8	9	10
Fleurs:	45	24	28	17	8	4
Pétales:	11	12	13			
Fleurs:	0	1	1			

On obtient donc encore une demi-courbe, mais déjà considérablement aplatie par suite d'une sélection de plusieurs années (Pl. X, fig. 4A).

Il s'agissait maintenant de faire un nouveau choix. Tous les individus qui n'avaient pas de fleurs à neuf pétales ou davantage furent sacrifiés (ou privés de toutes leurs fleurs et boutons floraux). Il resta treize exemplaires, qui durent faire fonction de reproducteurs. Douze de ceux-ci ne différaient pas beaucoup les uns des autres; mais un d'entre eux était remarquablement plus riche en fleurs à pétales nombreux.

Les fleurs des douze premiers individus, examinées dans les derniers jours d'août, donnèrent les nombres suivants (Pl. X, fig. 4 B).

Pétales:	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fleurs:	9	17	38	62	42	32	9	3	2.

La transformation d'une demi-courbe en une courbe symétrique était donc effectuée, et la démonstration demandée fournie par là même.

La meilleure plante citée plus haut fut examinée à part, et donna une courbe dont le sommet est situé encore plus loin du caractère de l'espèce (Pl. X, fig. 4 C):

Pétales:	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fleurs:	0	0	1	2	3	5	6	6	4	2.

Le sommet de la nouvelle courbe est donc situé soit sur C 8 soit sur C 11—12. Il s'agit donc de savoir si ce sommet continuerait à se déplacer de la même manière par sélection ultérieure ou bien s'il resterait provisoirement stationnaire. Il faudrait dans le dernier cas déterminer exactement sa position.

Pour résoudre ces diverses questions, j'ai fait l'année suivante une culture sur grande échelle, à l'aide des graines des treize plantes citées ci-dessus. J'obtins 372 plantes en fleurs, dont plus d'un tiers (139 exemplaires) provenaient du meilleur reproducteur examiné séparément. Ces plantes furent toutes numérotées, et durant l'été tout entier je pris note pour chacune d'entre elles du nombre des pétales de chaque fleur. J'obtins ainsi une série de nombres, qui permirent de déterminer facilement la position du sommet de la courbe en question.

Le nombre total des fleurs notées était de 5559; la courbe obtenue était comme suit:

Pétales:	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fleurs:	449	574	764	855	968	814	591	316	315	37
Pétales:	15	16—31								
Fleurs:	22	20.								

Tous les descendants présentent donc une courbe symétrique, ce qui dans la génération précédente n'était le cas que pour les reproducteurs choisis. Le sommet de la courbe est en ce moment situé sur C 9.

Mais il va de soi que les divers individus, considérés isolément, présentent encore des courbes très-différentes. J'en trouvai qui donnèrent des courbes unilatérales (sommet C 5) et quelques-unes à sommet plus élevé qu'en 1892. Mais le

nombre de ces derniers était insignifiant, comme le montre le tableau suivant. Le nombre des plantes dont le sommet était situé sur

C 5	était de	27
C 6	" "	35
C 7	" "	61
C 8	" "	51
C 9	" "	73
C 10	" "	36
C 11	" "	20
C 12	" "	6
C 13	" "	1

Les descendants des meilleurs reproducteurs prennent part à ces nombres dans la même proportion à peu près que les autres descendants. Le nombre de fleurs des autres plantes était trop petit pour permettre une détermination exacte.

Le progrès relativement à la génération précédente, très-prononcé dans l'ensemble des individus, était remarquablement insignifiant pour ce qui concerne l'apparition de cas extrêmes. Le meilleur reproducteur de 1891 présentait son sommet sur C 11—C 12; en 1892 il n'y avait que 6 exemplaires (1,6 %) dont le sommet se trouvât sur C 12. L'individu unique qui montrait un sommet plus élevé ne représentait, à cause du petit nombre des fleurs (14), qu'un cas assez incertain. Les nombres donnés par cet individu étaient les suivants:

Pétales:	9	10	11	12	13	14
Fleurs:	1	2	2	1	5	3

Parmi les plantes dont le sommet était situé sur C 12, je cite les nombres donnés par l'individu dont les fleurs étaient les plus nombreuses (37), et qui représentait donc le cas le plus certain.

Pétales:	10	11	12	13	14
Fleurs:	2	11	15	7	1

Je déduis de ma série entière d'expériences que la sélection conduit en quelques générations à une position nouvelle du sommet de la courbe, qui peut toutefois être dépassée d'une manière relativement insignifiante par culture et sélection ultérieures.

Le nouveau sommet de la courbe de la race entière donne maintenant la position d'équilibre autour de laquelle varient les divers individus, ainsi que les diverses fleurs d'un même individu. La totalité des fleurs de 1892 donna C9 comme position de ce sommet.

C9 donne-t-il réellement le nombre moyen des pétales dans la variété nouvelle? Pour résoudre cette question, je partage les 372 plantes de mon tableau en deux groupes. Celles du premier (*A*) germèrent tôt et opérèrent leur croissance dans des conditions un peu défavorables; celles du deuxième (*B*) germèrent plus tard, se développèrent plus rapidement et dans de meilleures conditions. Ces dernières avaient donc plus de chance de présenter à un degré plus parfait la propriété de la variété nouvelle. J'obtins les deux séries suivantes:

Pétales:	5	6	7	8	9	10	11
Fleurs <i>A</i> :	409	532	638	690	764	599	414
Fleurs <i>B</i> :	40	52	126	165	204	215	177
Pétales:	12	13	14	15	<u>16—31</u>		
Fleurs <i>A</i> :	212	80	29	18	20		
Fleurs <i>B</i> :	104	35	8	4	0		

Il résulte de ce tableau que, si l'on cultive dans de bonnes conditions, le sommet de la courbe est situé sur C10 ¹⁾, ce que des sélections ultérieures ne manqueront pas de confirmer. Il faut donc considérer la variété nouvelle comme un cas de dédoublement. Le dédoublement toute-

¹⁾ La médiane de Galton n'est pas, il est vrai, exactement située sur C10. Je ne puis toutefois m'occuper plus en détail de ce point dans cette communication très-succincte.

fois peut être plus ou moins complet et est soumis en conséquence à la loi de Quetelet et Galton, comme les courbes précédentes le montrent à l'évidence. Ses limites extrêmes sont 0 et ∞ ; mais si le dédoublement = 0, le nombre de pétales = 5. C'est pourquoi je n'ai jamais trouvé dans mes cultures de fleurs à moins de cinq pétales, tandis que d'autre part, dans quelques cas très-rares, ce nombre s'est élevé jusqu'à 31.

Résumons brièvement les résultats de ces recherches :

1. La demi-courbe Galtonienne observée dans la station naturelle se reproduisit d'abord dans ma culture.

2 Elle se transforma par sélection en une courbe symétrique pour quelques rares individus d'abord, puis pour la moyenne de tous les individus (372).

3. Le déplacement du sommet dans les individus extrêmes ne tarda pas à s'arrêter sensiblement; une nouvelle position d'équilibre a donc été atteinte.

4. Autour de cette nouvelle position d'équilibre oscillent les différents individus et les différentes fleurs d'une même plante.

5. La nouvelle position d'équilibre s'est trouvé correspondre à C10. Il y a donc eu dédoublement du nombre primitif des pétales.

6. La demi-courbe Galtonienne observée dans la station naturelle ne résultait donc pas de la variation fluctuante du nombre primitif des pétales, mais indiquait l'existence d'une variation spontanée brusque qui s'est montrée être un dédoublement, variable lui-même d'une manière continue très prononcée.

7. La variation observée, continue (individuelle) en apparence, tient donc en réalité à une variation discontinue, à l'apparition d'une propriété d'abord presque latente.

EXPLICATION DES FIGURES.



Fig. 1. *Oenothera Lamarckiana*. Courbe de la longueur du fruit pour 568 plantes. La courbe ponctuée est la courbe de la loi de Quetelet et Galton.⁷

Fig. 2. Demi-courbes Galtoniennes:

A. *Caltha palustris*. Courbe du nombre des pétales pour 416 fleurs.

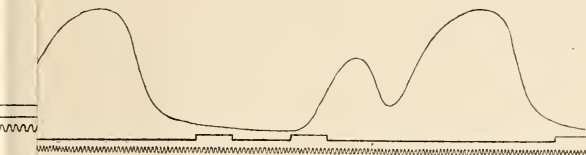
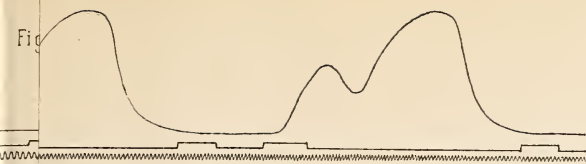
B. *Weigelia amabilis*. Courbe des divisions de la corolle pour 1145 fleurs.

Fig. 3. *Ranunculus bulbosus*. Demi-courbe Galtonienne des pétales dans la station primitive.

Fig. 4. *Ranunculus bulbosus*. Culture de 1891. A. Demi-courbe Galtonienne des fleurs de toutes les plantes. B. Courbe Galtonienne symétrique pour les douze reproducteurs choisis. C. Courbe Galtonienne symétrique pour le meilleur reproducteur (le treizième. — Cette courbe est agrandie cinq fois relativement aux deux autres).



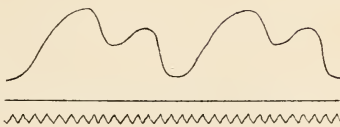
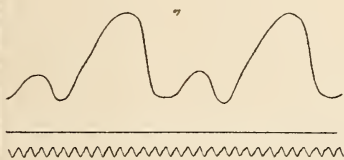
Fig



Fi

d

e



e

f

g

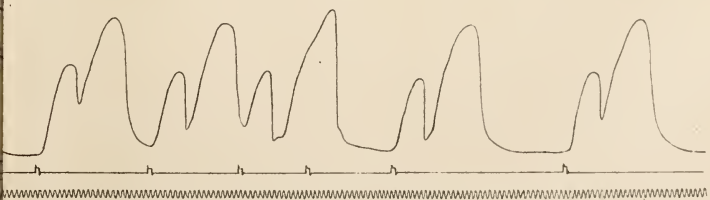
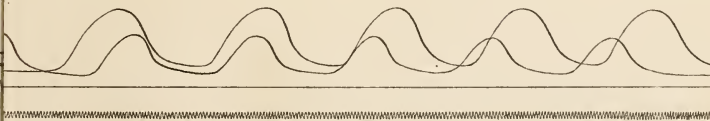
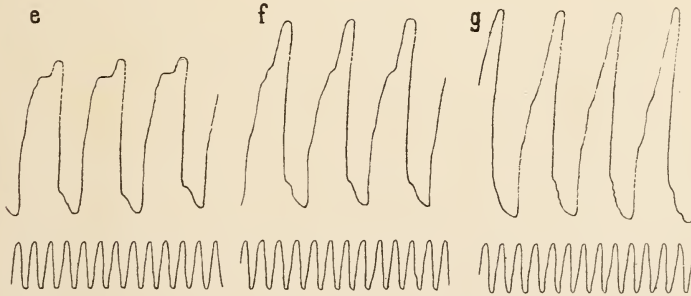
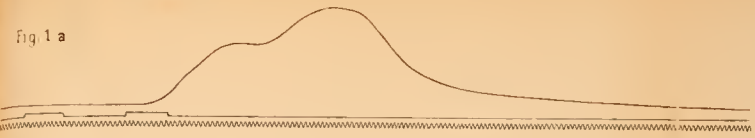


Fig. 1 a



b

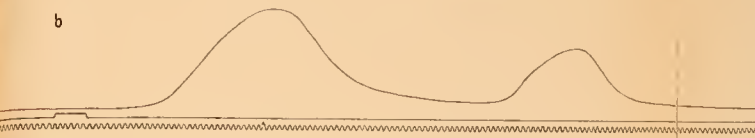
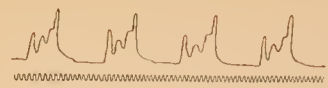


Fig. 2 a



b

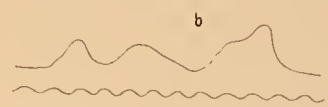
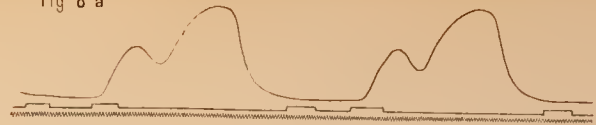


Fig. 8 a



b

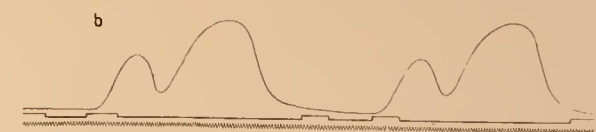
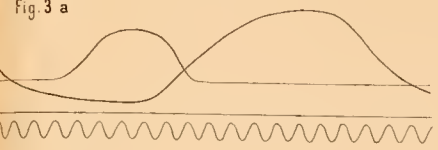
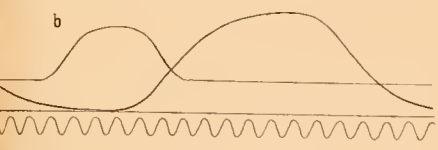


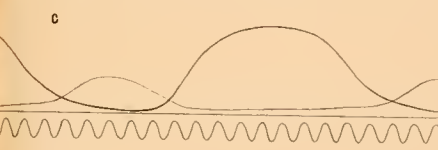
Fig. 3 a



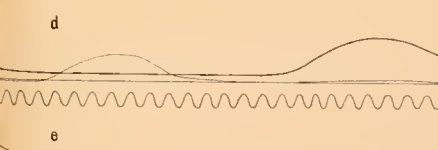
b



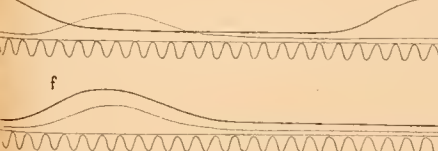
c



d



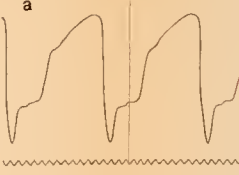
e



f



a



b

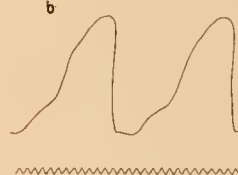
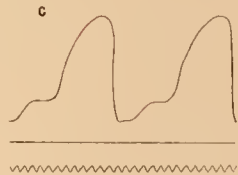
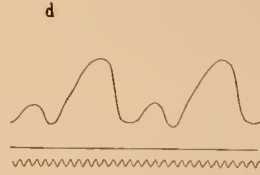


Fig. 4



d



e

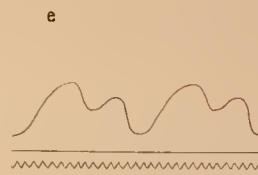


Fig. 5

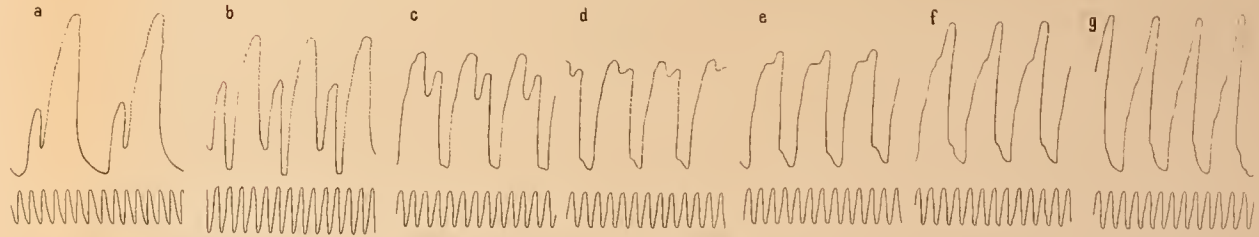


Fig. 6

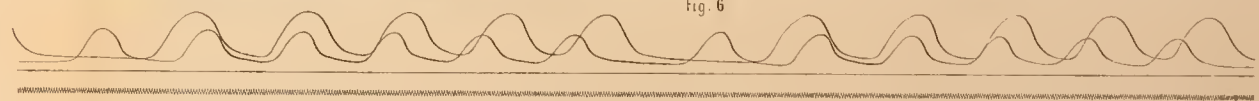


Fig. 7

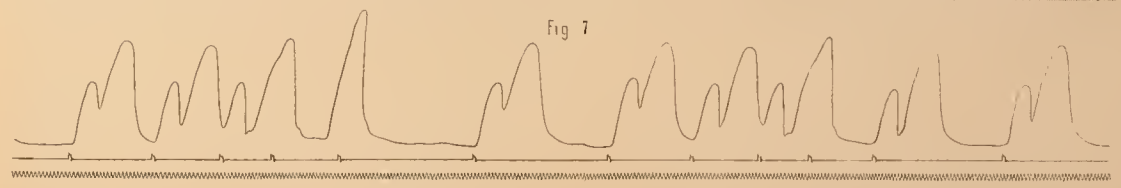


Fig. 14 a

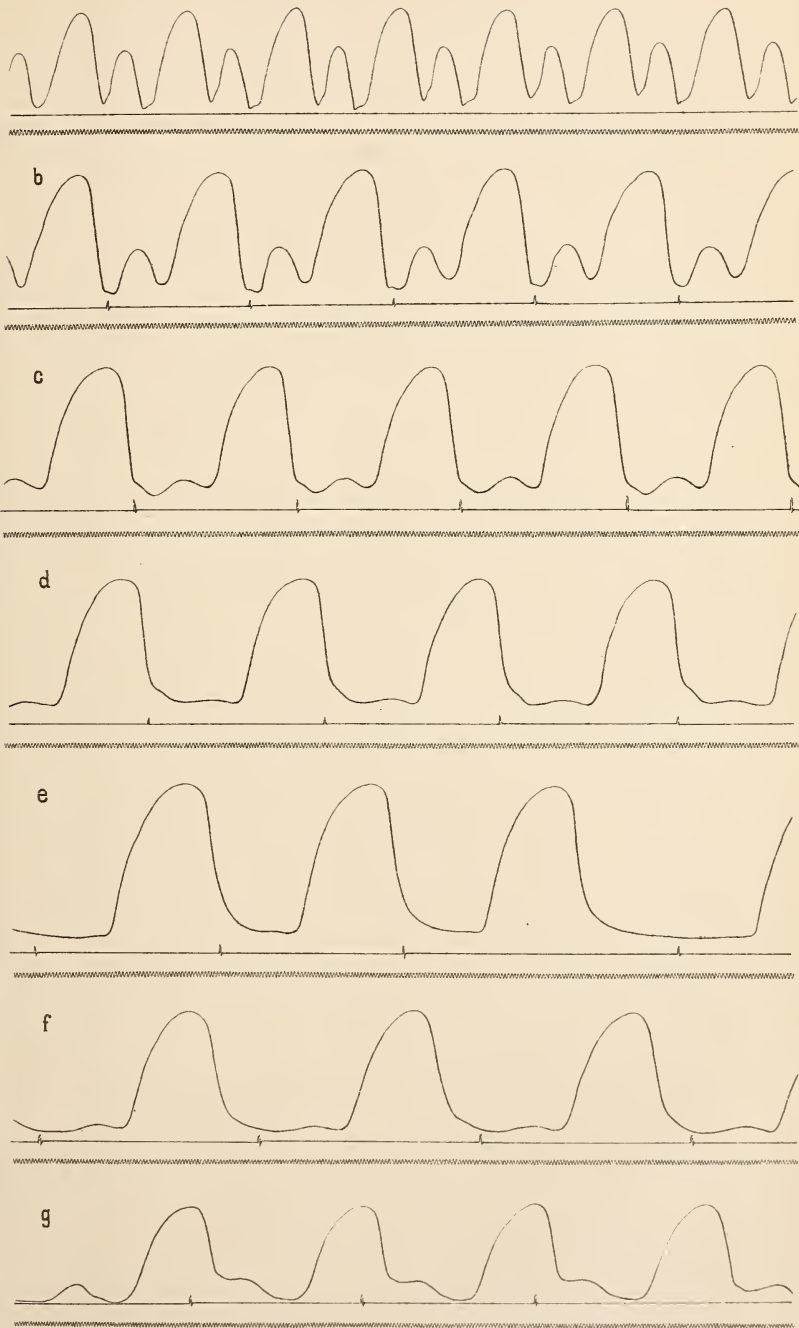


Fig. 9.

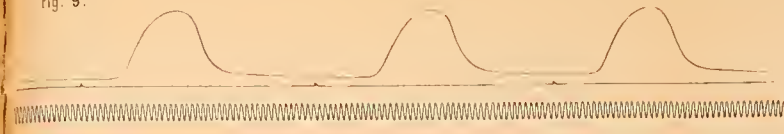


Fig 10.

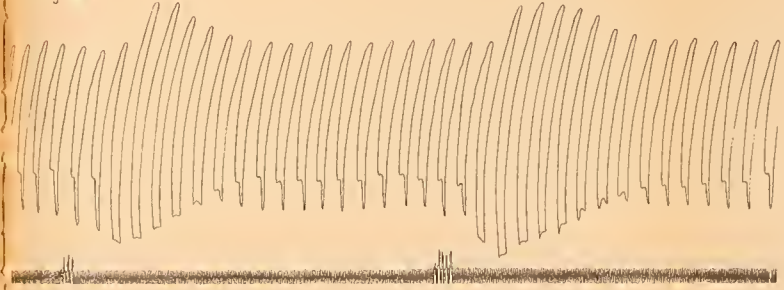


Fig 12

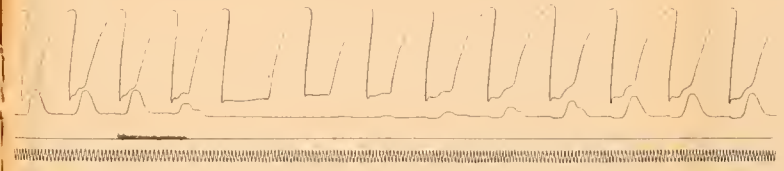


Fig. 11.

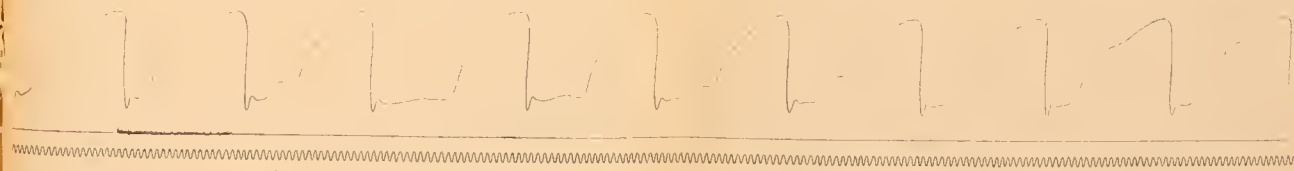
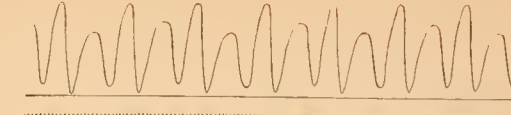
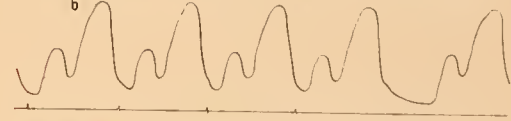


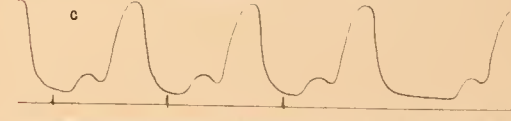
Fig. 13 a



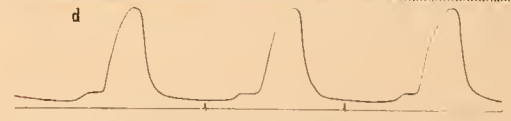
b



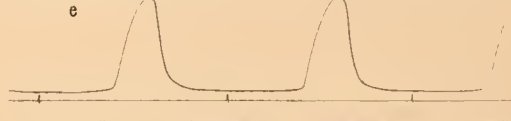
c



d



e



f

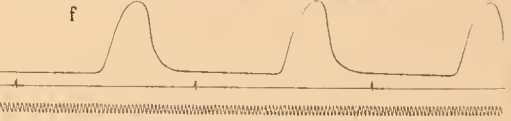
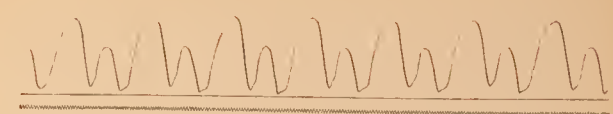
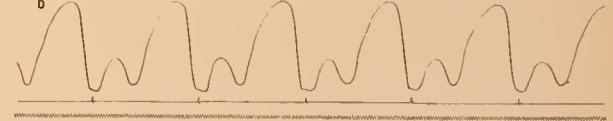


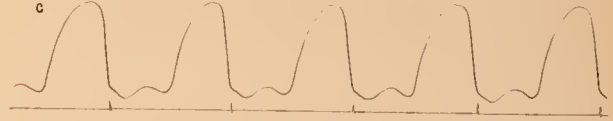
Fig. 14 a



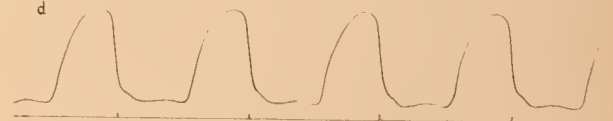
b



c



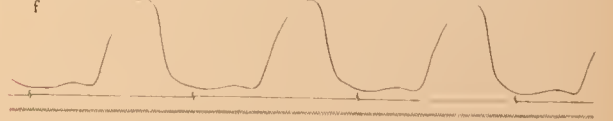
d



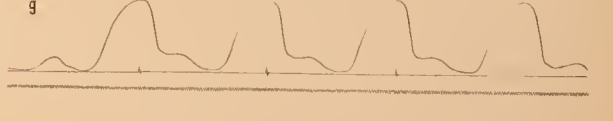
e

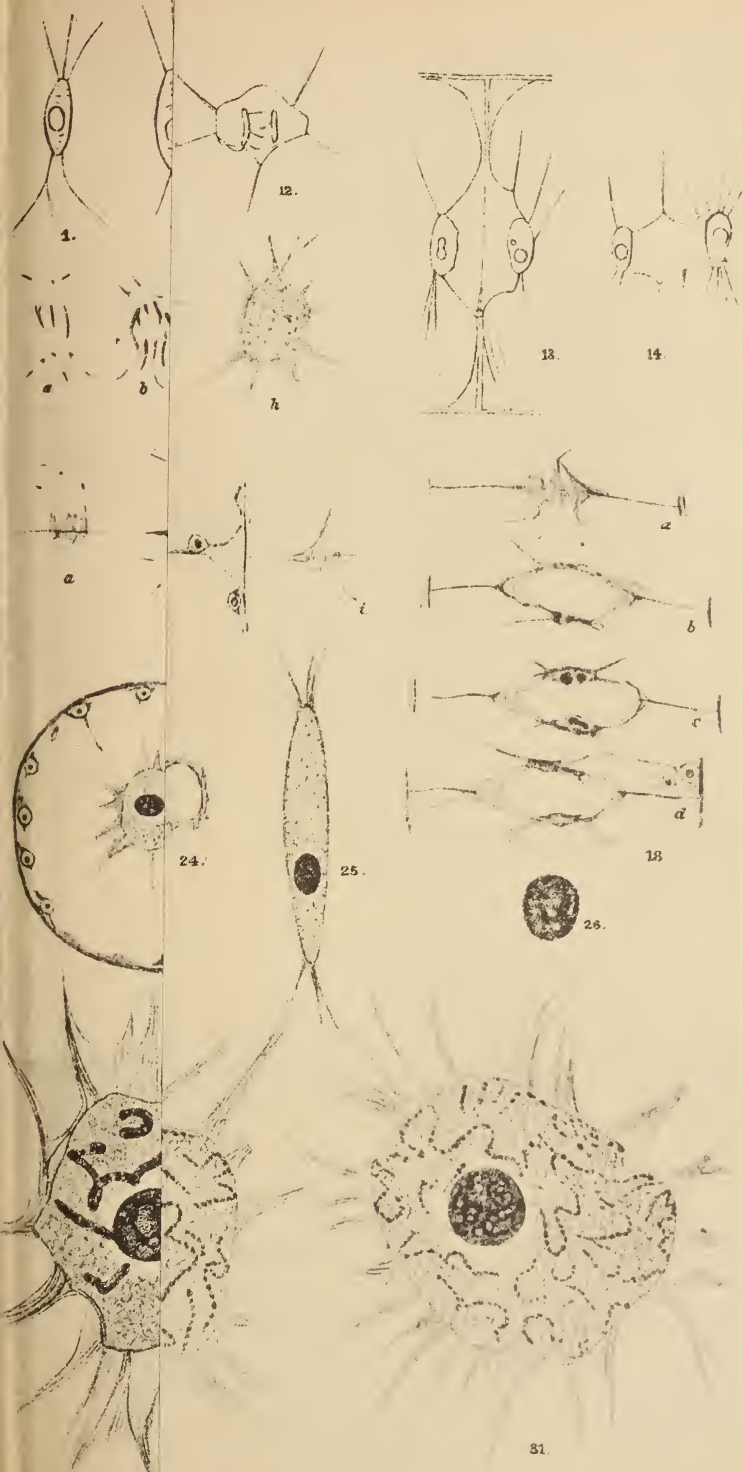


f



g







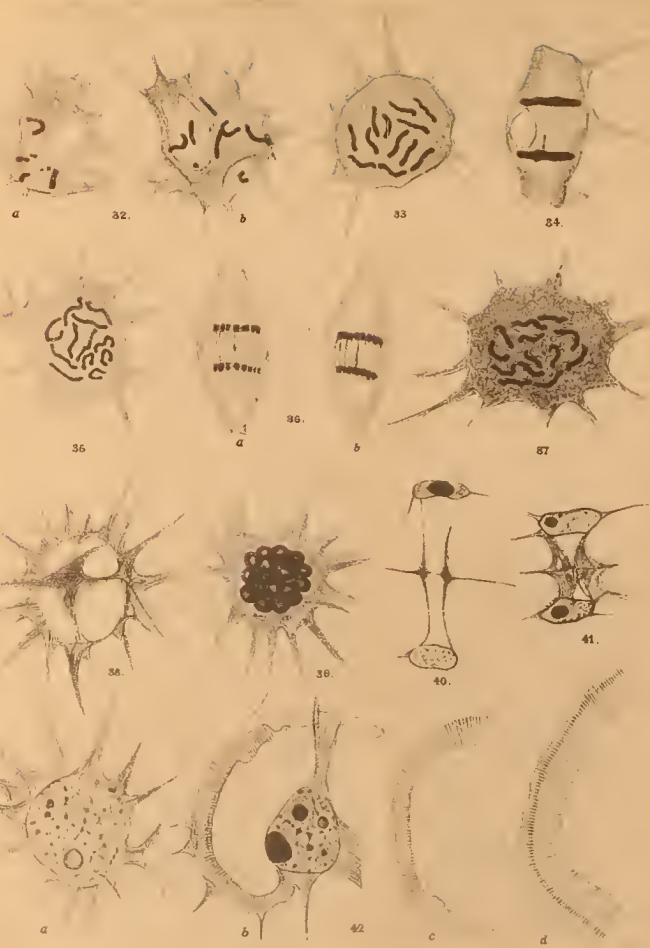




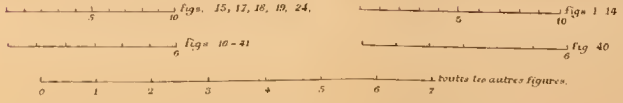
a

a

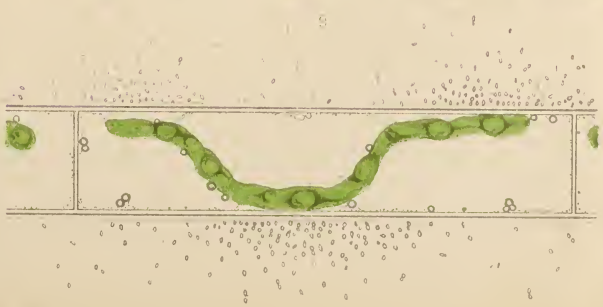
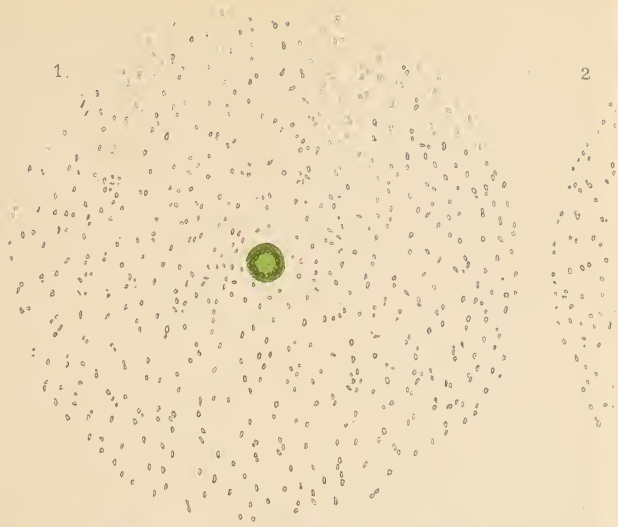




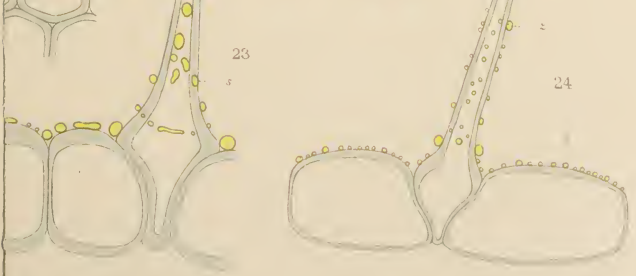
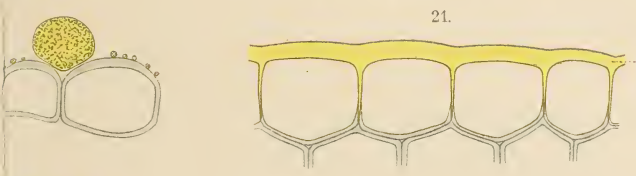
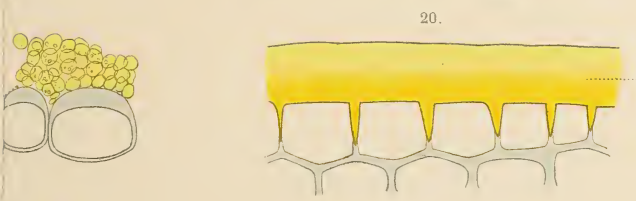
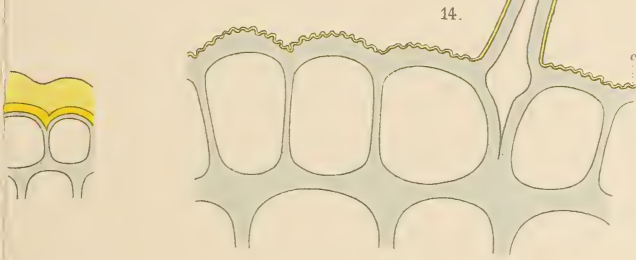
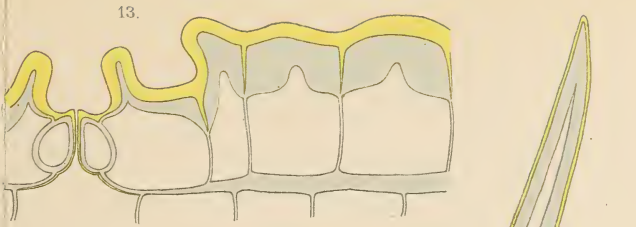
Echelle de 100 Mic pour.

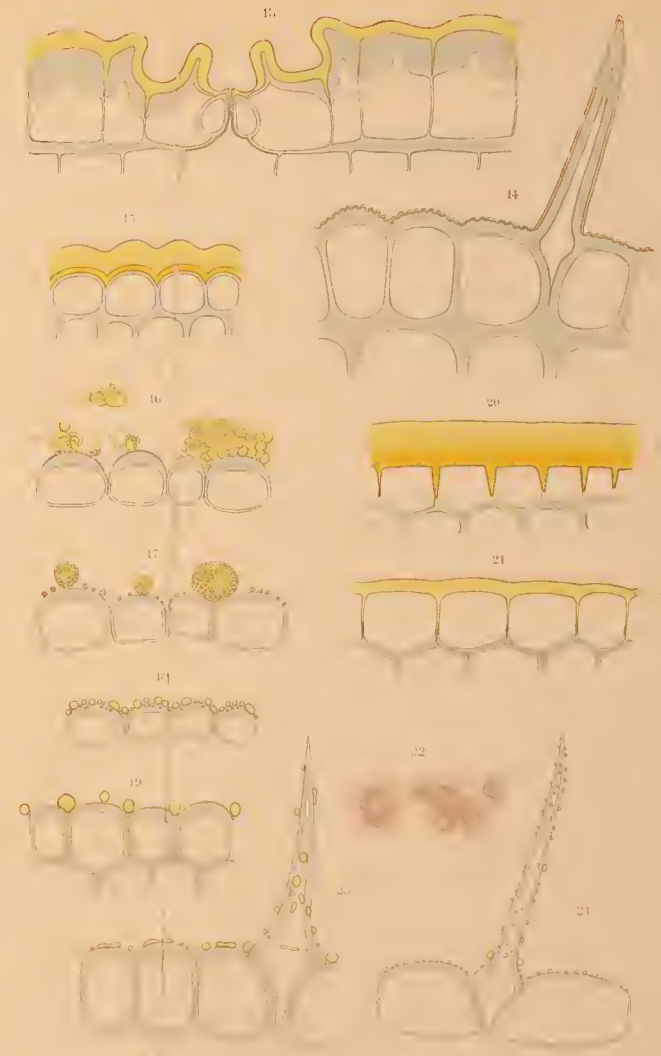
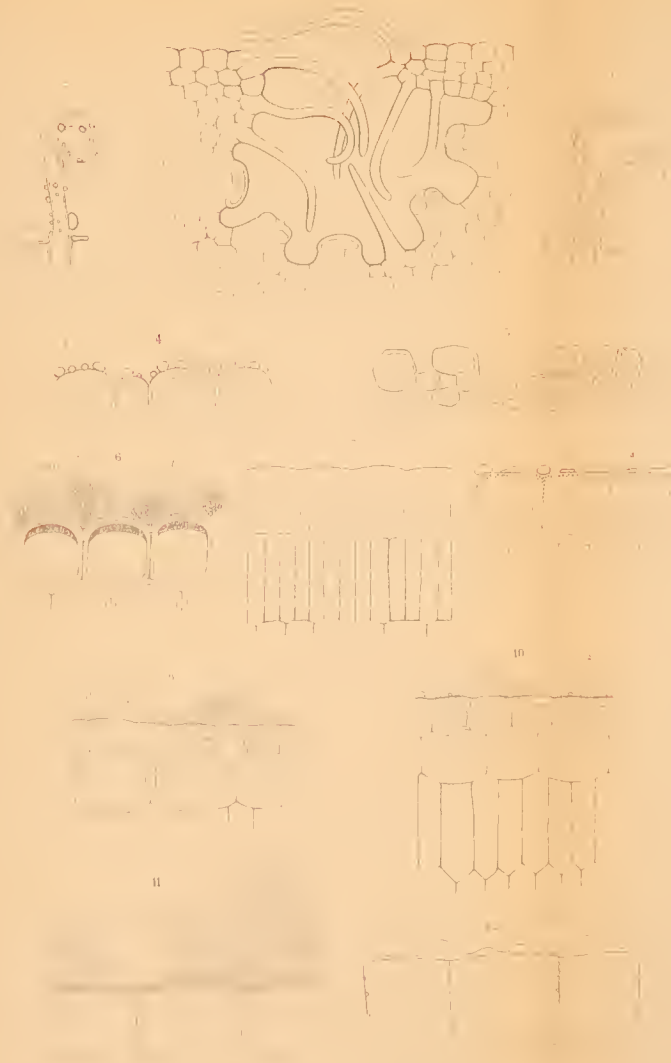












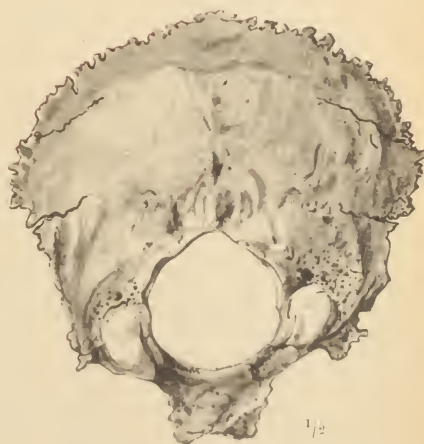
1.



2.

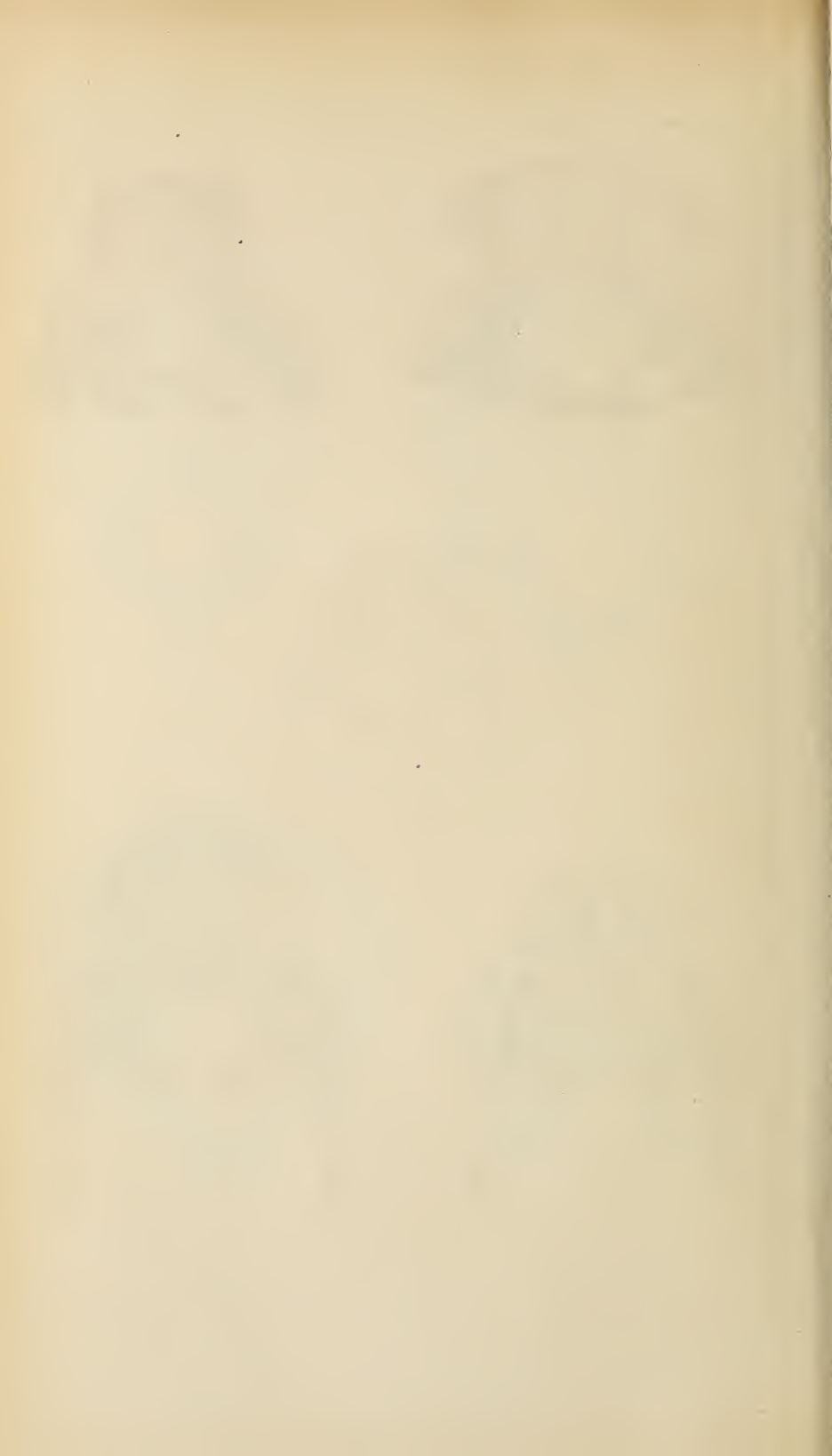


3.

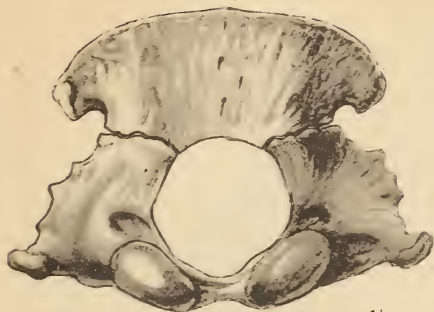


4.





5.



$\frac{1}{1}$

7.



$\frac{1}{3}$

6.



$\frac{1}{1}$

8.



$\frac{1}{1}$

9.



$\frac{1}{1}$

10.



11.

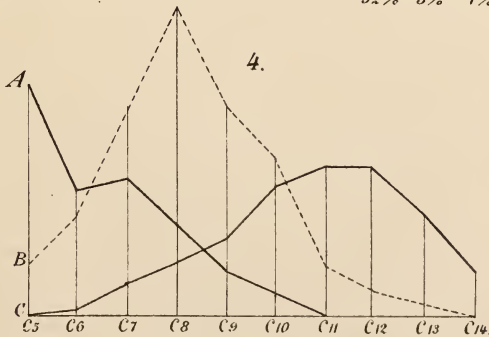
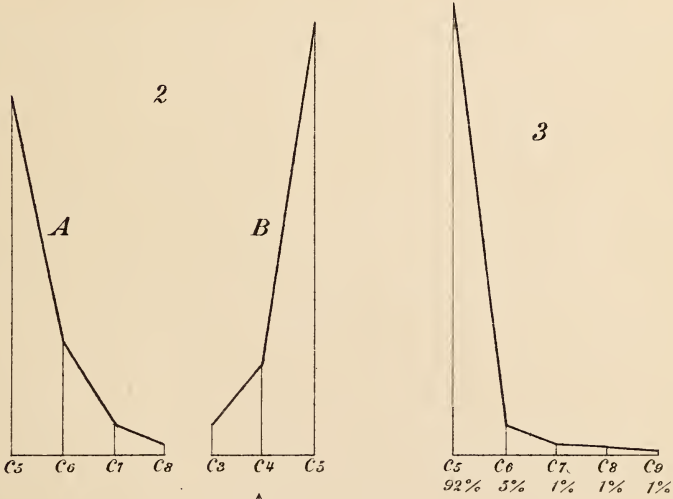
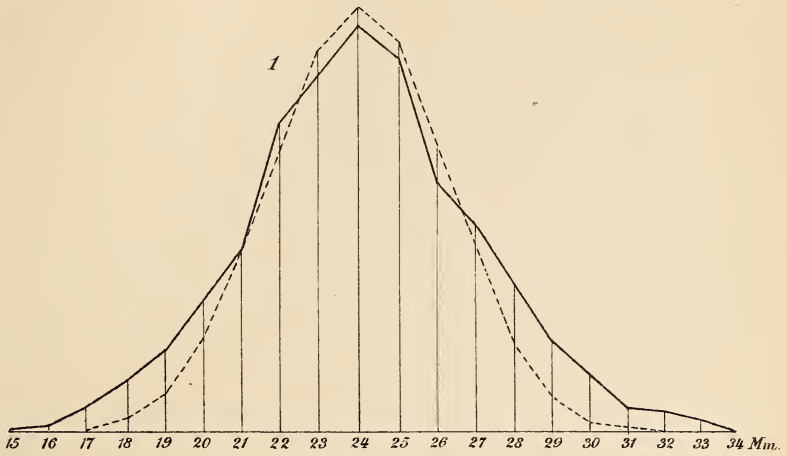


12.



13.





1470 (15)

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES



3 9088 01305 3137