

Q  
57  
H23X  
NH

LIBRARY  
OF THE  
Department of Agriculture.

Case

45

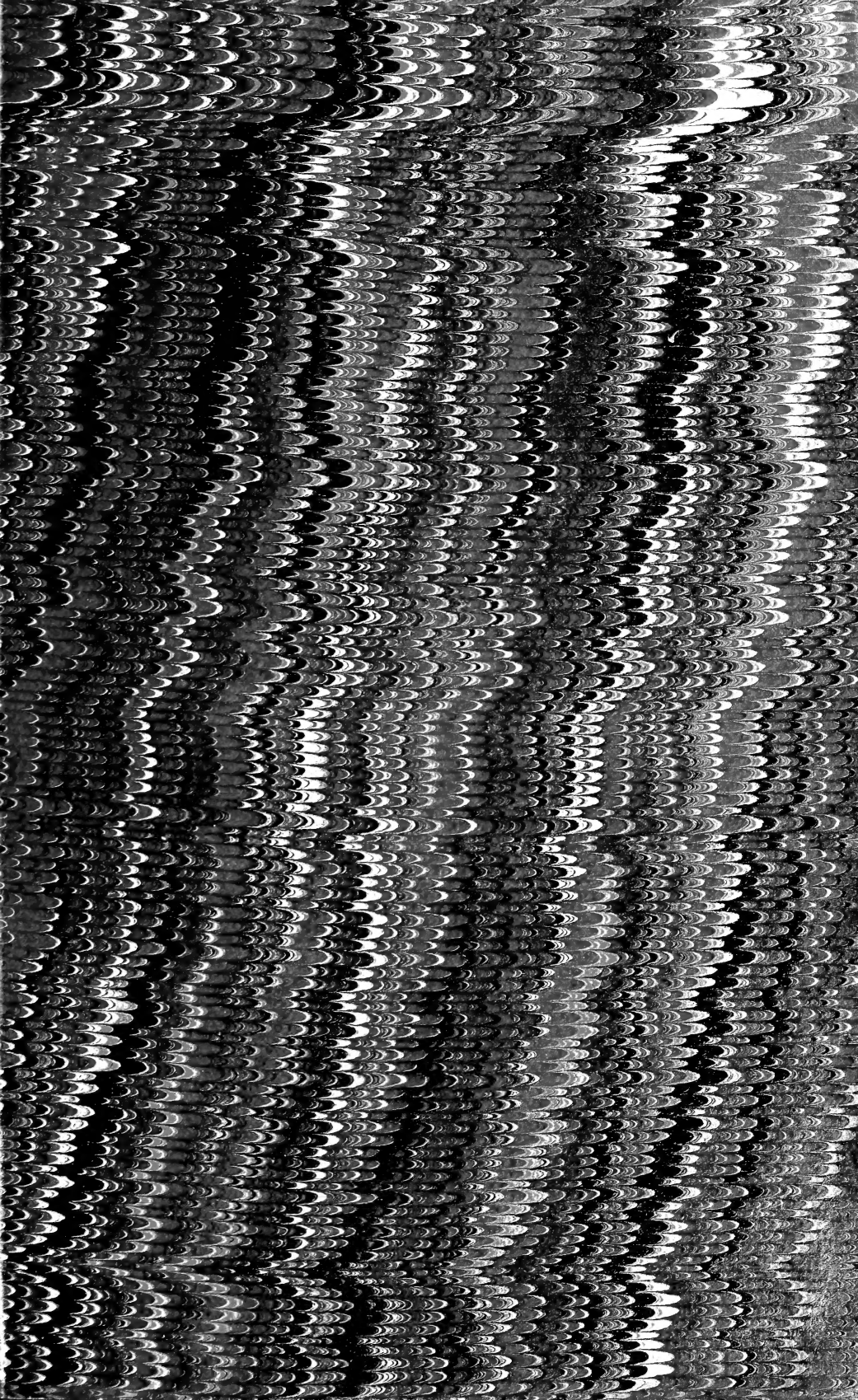
Shelf

4



Class

Book

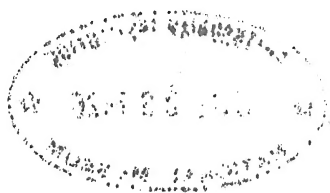














505,492

ARCHIVES NÉERLANDAISES  
DES  
SCIENCES  
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR  
LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

**E. H. VON BAUMHAUER**

Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLABORATION DE

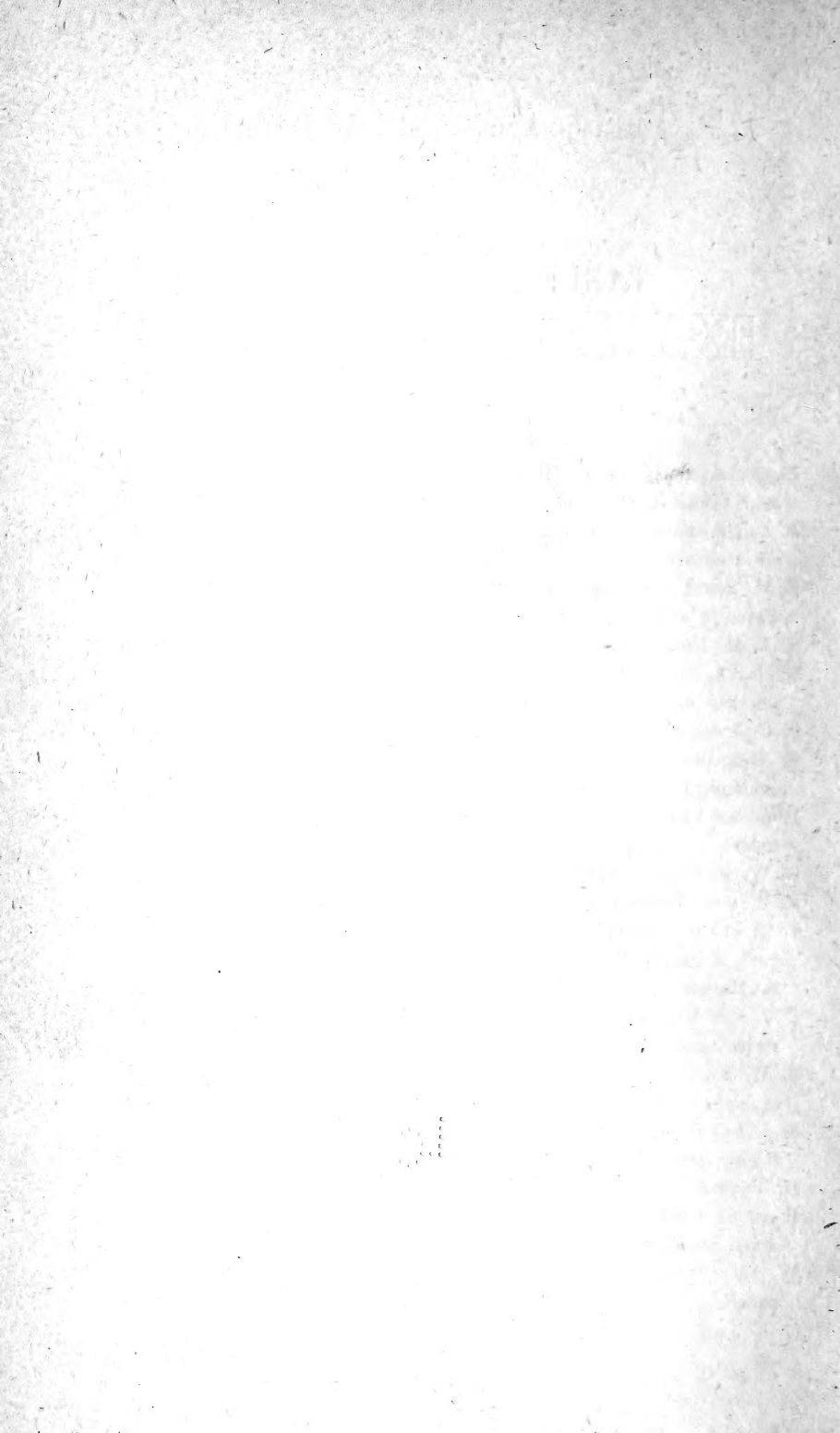
MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,  
J. A. Herklots et C. H. D. Buijs Ballot.

TOME SIXIÈME.



LA HAYE,  
MARTINUS NIJHOFF,  
1871.





## TABLE DES MATIÈRES.

---

|  |             |
|--|-------------|
| Programme de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem<br>pour l'année 1871.....  | Pag. I—VII. |
| J. A. GROSHANS, Sur la nature des éléments (corps non-décomposés)<br>de la chimie.....   | Pag. 1.     |
| E. H. VON BAUMHAUER, Sur la séparation quantitative du fer<br>d'avec le nickel et le cobalt.....   | " 41.       |
| E. J. M. NOLET, Recherches sur les murmures vasculaires.....   | " 49.       |
| T. PLACE, Sur la vitesse avec laquelle l'irritation se propage dans<br>les nerfs moteurs de l'homme.....   | " 80.       |
| H. C. DIBBITS, Sur la dissociation des sels ammoniacaux en dissolution.  | " 95.       |
| E. GERLAND et N. W. P. RAUWENHOFF, Recherches sur la<br>chlorophylle et quelques-uns de ses dérivés.....   | " 97.       |
| HUGO DE VRIES, Sur la perméabilité du protoplasma des betteraves<br>rouges.....  | " 117.      |
| G. W. F. BAEHR, Sur le mouvement de l'œil.....   | " 127.      |
| E. H. VON BAUMHAUER, Sur l'olivine du fer météorique de Pallas..   | " 162.      |
| F. A. GUIL. MIQUEL, Enumeratio piperacearum in Brasilia a<br>doct. Regnell detectarum, quae nunc in museo botanico holmiensi<br>asservantur..... | " 168.      |
| P. J. VAN KERCKHOFF, Sur la composition de quelques espèces de<br>verres employés à des usages optiques.....                                     | " 177.      |
| F. W. KRECKE, Les phénomènes de dissociation des dissolutions<br>aqueuses du sesquichlorure de fer.....  | " 193.      |
| F. J. STAMKART, Sur une manière de déterminer la densité d'un<br>liquide dans une capacité fermée.....   | " 217.      |
| H. VOGELSANG; Sur les cristallites, études cristallogénétiques....   | " 223.      |
| HUGO DE VRIES, Sur la mort des cellules végétales par l'effet<br>d'une température élevée.....   | " 245.      |
| W. MARSHALL, Sur les plumes caudales allongées des oiseaux de<br>paradis.....  | " 296.      |

|  |           |
|--|-----------|
| E. H. VON BAUMHAUER, Sur la météorite de Tjabé, dans l'Inde Néerlandaise.....  | Pag. 305. |
| P. BLEEKER, Description de deux espèces inédites de Labroïdes d'Amboine.....   | " 326.    |
| D. BIERENS DE HAAN, Note sur la différentiation et l'intégration d'une intégrale multiple par rapport à une constante..... | " 329.    |
| P. H. SCHOUTE, Homographie et son application à la théorie des surfaces du second ordre.....                               | " 348.    |
| F. W. KRECKE, Sur les relations entre les pouvoirs rotatoires des corps organiques.....                                    | " 359.    |
| C. A. J. A. OUDEMANS, Observations sur la structure microscopique des écorses de quinquina.....                            | " 401.    |
| E. H. VON BAUMHAUER, L'Hygrométrie dans les observatoires météorologiques.....   | " 419.    |
| A. P. N. FRANCHIMONT, Recherches sur l'origine et la constitution chimique des résines de terpènes.....                    | " 426.    |
| P. VAN GEER, Sur le mouvement rectiligne d'un point matériel.  | " 449.    |
| J. W. GUNNING, L'Empirisme et la science.....  | " 473.    |

---

# PROGRAMME

DE LA

Société Hollandaise des Sciences de Harlem,

ANNÉE 1871.

La Société Hollandaise des Sciences a tenu, le 20 Mai 1871, sa cent-dix-neuvième séance annuelle.

Le Directeur-Président, M. le Baron F. W. van Styrum, ouvre la séance par une allocution, dans laquelle il rend hommage à la mémoire des directeurs et des membres que la mort a enlevés à la Société depuis la dernière réunion générale, savoir: MM. J. F. Hoffman (directeur), F. A. W. Miquel et D. J. Storm Buysing (membres nationaux), P. H. von Fuss, de Saint-Petersbourg, W. Haidinger, de Vienne et J. F. W. Herschel, de Calligwood (membres étrangers).

Le Président donne ensuite communication à l'assemblée:

- 1°. De la nomination de M. C. H. D. Buys-Ballot aux fonctions de membre de la Commission de rédaction des *Archives Néerlandaises*, en remplacement de M. R. van Rees, qui a cru devoir donner sa démission à cause de son âge avancé.
- 2°. De l'admission, en qualité de directeurs de la Société, de M. W. Roëll, à *Amsterdam*; M. B. J. Muller, à *Harlem*; M. H. S. van Lennep, à *Amsterdam* et M. H. Teding van Berkhout, à *Harlem*.

L'assemblée procède à la nomination de nouveaux membres de la Société; sont élus en qualité de membres nationaux:

M. J. R. E. van Laer, professeur à l'École vétérinaire de l'Etat, à Utrecht et M. T. Zaaijer, professeur à la Faculté de médecine, à Leyde;

et en qualité de membres étrangers:

M. J. S. Stas, Directeur de la Monnaie, à Bruxelles et M. J. Barnard Davis, à Shelton.

Le Secrétaire dépose sur le bureau les publications faites par la Société depuis la dernière séance annuelle, savoir :

- 1°. *Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, livraisons 3, 4 et 5 du Tome V et livraisons 1 et 2 du Tome VI.
- 2°. Un Mémoire de M. S. C. Snellen van Vollenhoven, membre de la Société: *Laatste lijst van Nederlandsche Schildvleugelige Insecten (Insecta coleoptera)*. Ce travail fait partie du Tome premier de la troisième série des Mémoires de la Société.

En réponse à la question suivante, mise au concours en 1869 :

„La Société demande une description exacte de toutes les opérations chimiques ou physiques dans lesquelles on a obtenu, soit accidentellement, soit à la suite d'expériences directes, des combinaisons chimiques qui, par leurs caractères chimiques et physiques, s'accordent avec des composés inorganiques existant dans la nature, sous forme de minéraux.

„On n'exige pas la production de nouveaux minéraux artificiels, mais simplement l'appréciation critique des résultats déjà constatés, avec l'indication exacte des ouvrages et mémoires dans lesquels les minéraux artificiels connus ont été décrits; dans la classification de ces produits, on se conformera à l'un des systèmes minéralogiques les plus répandus.”

La Société a reçu un mémoire en langue allemande, sous ce titre: *Die künstlich dargestellten Mineralien, nach G. Rose's kystallo-chemischem Mineralsysteme geordnet.*

Sur l'avis des rapporteurs, l'assemblée décide de décerner à l'auteur de ce travail la médaille d'or et la prime de cent-cinquante florins. L'ouverture du billet fait connaître que le mémoire est dû à

**M. C. W. C. Fuchs**, professeur à Heidelberg.

Conformément à l'usage adopté par la Société, la médaille d'argent est attribuée à M. le professeur H. Vogelsang, par qui la question avait été proposée comme sujet de prix.

La Société met au concours les questions suivantes, dont la réponse devra lui être adressée

avant le 1<sup>er</sup> Janvier 1873.

I. Donner des déterminations exactes de la densité de l'eau

pure et *privée d'air*, à différentes températures exprimées en degrés du thermomètre à air.

II. Exécuter l'analyse chimique quantitative de différentes sortes de verre, dont les coefficients de réfraction soient connus.

III. Faire de nouvelles recherches sur les liquides et les gaz qui se trouvent contenus dans de petites cavités des cristaux naturels.

IV. Déterminer la capacité calorifique de l'eau, à différentes températures exprimées en degrés du thermomètre à air.

V. En vue d'obtenir un troisième point fixe sur l'échelle du thermomètre à mercure, la Société demande la détermination aussi exacte que possible, en degrés du thermomètre à air, du point d'ébullition d'un liquide bouillant, sous la pression atmosphérique ordinaire, entre 40 et 60° C., ainsi que de l'influence que peuvent exercer sur ce point les petites impuretés habituelles du liquide. Le point d'ébullition devra être déterminé, non-seulement à la pression atmosphérique ordinaire, mais aussi à quelques pressions voisines, en nombre suffisant pour qu'on puisse déduire des observations une formule d'interpolation.

VI. Exécuter, en suivant la voie tracée par MM. Kohlrausch et Loomis (*Pogg. Ann.* CXLI, pag. 481), des déterminations plus nombreuses de la variation de l'élasticité des métaux à des températures comprises entre 0 et 100° C.; on aura égard à l'influence de la surface, et on appréciera l'exactitude du coefficient de Poisson pour le rapport entre la dilatation longitudinale et la contraction transversale.

VII. Faire une étude spéciale de l'état des vapeurs intermédiaire entre celui de vapeur saturée et celui de gaz proprement dit: de l'état auquel M. Herwig (*Pogg. Ann.* CXXXVII, pag. 19) réserve exclusivement, pour le distinguer, le nom de *suréchauffé*.

VIII La Société demande de nouvelles expériences concernant l'influence des actions mécaniques sur les actions chimiques.

avant le 1<sup>er</sup> Janvier 1875.

IX. La marche de la science a amené dans la distinction de plusieurs espèces de plantes et dans la définition même de l'espèce une sorte de confusion. On s'est aperçu que la plupart des espèces admises anciennement renferment des formes diverses, que les uns appellent des races ou variétés, les autres des espèces. Les travaux

déjà faits sur les *Rubus*, *Hieracium*, *Mentha*, *Salix*, etc., sont importants, mais ils ont le défaut d'être relatifs à des espèces très rapprochées les unes des autres, par conséquent assez confuses. En outre, on a presque toujours étudié les formes d'un certain pays, par exemple les *Rubus* d'Angleterre ou d'Allemagne, au lieu de comparer toutes les formes d'une certaine espèce de *Rubus*.

On demande par conséquent *une étude approfondie de quelques-unes des espèces de Linné choisies parmi celles qui présentent plus ou moins de formes diverses*, en ayant égard aux conditions suivantes:

1°. Les espèces devraient être des plantes spontanées, au nombre de dix au moins et de vingt au plus, appartenant à deux familles naturelles au moins, et habitant des pays bien explorés tels que l'Europe, les Etats-Unis, etc.

2°. L'auteur devrait chercher, décrire et classer toutes les formes plus ou moins distinctes et plus ou moins héréditaires, qui rentrent dans ces espèces linnéennes, en ayant soin d'indiquer leur habitation, leur station, et de dire s'il les a vues vivantes, ou dans les herbiers, ou s'il les mentionne d'après les livres.

3°. Il devrait étudier leur mode de fécondation et apprécier jusqu'à quel point certaines formes peuvent être attribuées à des croisements.

4°. Le degré d'hérédité des formes devrait être constaté par expérience, au moins dans un certain nombre de cas et, lorsqu'il ne s'agit par d'espèces ligneuses, pendant deux générations au moins.

5°. Pour les espèces ligneuses il faudrait constater la possibilité ou l'impossibilité de greffer les formes appartenant au même genre les unes sur les autres.

6°. La classification des formes en espèces, races ou sous-espèces, variétés, sous-variétés, variations, sous-variations et autres subdivisions qui seraient nécessaires, devrait être basée à la fois sur les formes extérieures et sur les affinités plus intimes démontrées par la fécondation et la greffe.

La Société rappelle les questions suivantes, qui figurent déjà au Programme de 1870. — Questions à résoudre

avant le 1<sup>er</sup> Janvier 1872.

I. Préciser, par des recherches anatomiques et microchimiques,



le mode d'origine et le rôle de la *cire* dans les plantes vivantes.

II. Faire connaître, autant que possible à l'aide de recherches originales, l'histoire du développement de quelques déformations et excroissances produites, sur le Chêne, par différents Hyménoptères gallicoles.

Dans cette étude on aura à tenir compte, aussi bien de l'influence exercée par l'insecte dans les phases successives de son développement, que des changements morphologiques, anatomiques et chimiques éprouvés par la partie végétale.

III. Décider expérimentalement si les racines des plantes donnent lieu à des excrétions particulières, et, en cas d'affirmative, faire connaître la nature des matières excrétées.

IV. Etudier les œuvres de Chrétien Huyghens, tant au point de vue des connaissances acquises à son époque, que dans leurs rapports avec l'état actuel de la science.

V. Donner une exposition historique et critique de la découverte et du développement de l'analyse spectrale, ainsi que de ses applications à la chimie et à l'astronomie.

VI. Donner une théorie mathématique de la bobine d'induction.

VII. La valeur de la constante de l'aberration, qui a été déduite par Delambre des éclipses du premier satellite de la planète Jupiter, et celle qui résulte des mesures d'astronomes postérieurs, présentent entre elles une différence qui n'est pas encore expliquée. On demande, en conséquence, de rassembler les observations concernant les éclipses du premier satellite de Jupiter, qui sont disséminées dans les journaux et les annuaires astronomiques, et d'en déduire une nouvelle détermination de la constante de l'aberration.

VIII. Faire de nouvelles recherches sur l'influence que les différentes couleurs du spectre exercent sur la respiration des parties vertes des plantes.

IX. Donner une monographie de la flore des dunes néerlandaises, comprenant : 1°. le tableau systématique de toutes les plantes phanérogames et cryptogames trouvées jusqu'ici dans les dunes; 2°. l'indication des changements que subissent, par le fait de leur croissance dans les dunes, les espèces qui croissent aussi ailleurs; 3°. la comparaison de la végétation des dunes

dans les différentes parties de la Néerlande, y compris les îles.

X. On demande de nouvelles recherches au sujet de l'étendue et de la nature des forêts qui ont existé jadis dans des parties de la Néerlande où l'on n'en trouve plus aujourd'hui. Quelles sont les causes probables de leur disparition?

XI. Donner une description systématique des Phanérogames qui croissent dans la mer.

XII. La Société récompensera de sa médaille d'or toute monographie, accompagnée des figures nécessaires, qui donnera d'une manière satisfaisante, soit la description anatomique, soit l'histoire évolutive d'une espèce animale encore inconnue sous ce rapport, ou connue incomplètement.

XIII. Elucider par des recherches anatomiques l'affinité qui existe entre les Rotateurs et les Vers.

XIV. Faire une étude nouvelle des différentes bases organiques que renferment les espèces du genre *Cinchona*.

XV. En ce qui concerne la partie supérieure des fleuves néerlandais, le Waal, le Bas Rhin, l'Yssel et la Meuse, les largeurs normales qui leur sont assignées, pour un niveau moyen, paraissent fournir des résultats satisfaisants, au point de vue du maintien du lit à une profondeur suffisante pour les besoins de la navigation; mais il reste encore quelques doutes relativement à la partie inférieure de ces cours d'eau, où se fait sentir l'influence des marées, et où la pente générale et par suite la vitesse du courant diminuent. Des observations exactes et assez multipliées au sujet de ces vitesses de courant, faites aux différents instants du flux et du reflux, à différents niveaux des eaux et dans différentes localités, peuvent seules conduire à un système fixe quant aux sections normales exigées dans ces parties des rivières; de pareilles déterminations paraissent manquer jusqu'à présent.

La Société récompensera de sa médaille d'or l'envoi d'observations faites spécialement dans le but indiqué, soit sur la Nouvelle Merwede, soit sur la Haute Merwede, soit sur la voie navigable de Rotterdam, là où l'action du flux et du reflux se manifeste; l'auteur devra déduire de ces observations un système raisonné des sections normales nécessaires pour assurer l'évacuation

convenable des eaux et la conservation de la profondeur réclamée par la navigation.

XVI. La Société offre sa médaille d'or et, de plus, une prime de trois cents florins, à celui qui fera connaître un moyen satisfaisant, fondé sur l'emploi de cerfs-volants ou de ballons captifs, pour élever des instruments météorologiques à une hauteur considérable dans l'atmosphère et les y maintenir pendant au moins 24 heures.

XVII. La Société récompensera de sa médaille d'or la présentation d'un instrument météorologique à enregistrement automatique, — soit thermomètre, baromètre ou hygromètre, — propre à être fixé à un cerf-volant ou à un ballon, et à donner, au moins pendant 24 heures, des indications satisfaisantes sur l'état de l'atmosphère à de grandes hauteurs.

XVIII. La Société demande la biographie et l'histoire des voyages des navigateurs et découvreurs de terres néerlandais aux 17<sup>e</sup> et 18<sup>e</sup> Siècles.

Questions à résoudre

avant le 1<sup>er</sup> Janvier 1873.

I. La Société demande une revue critique complète des différentes flores phanérogamiques de l'Europe, tant de celles qui ont été publiées séparément, que de celles qui se trouvent dans les recueils de Sociétés savantes et dans les journaux scientifiques. Cette revue sera disposée de telle sorte, que les écrits concernant chaque pays ou province soient mentionnés à la suite les uns des autres, suivant la date de leur publication. Le travail devra être accompagné d'observations critiques, relatives à la valeur plus ou moins grande qu'il convient d'attribuer à chaque flore, et à l'opportunité de contrôler les indications vieilles ou de procéder à de nouvelles recherches dans des contrées peu connues.

II. La Société demande une revue critique complète des différentes faunes de l'Europe, tant de celles qui ont été publiées séparément, que de celles qui se trouvent dans les recueils de Sociétés savantes et dans les journaux scientifiques. Cette revue sera disposée de telle sorte, que les écrits concernant chaque pays ou province soient mentionnés à la suite les uns des autres, suivant la date de leur publication. Le travail devra être accompagné

d'observations critiques, relatives à la valeur plus ou moins grande qu'il convient d'attribuer à chaque faune, et à l'opportunité de contrôler les indications vieilles ou de procéder à de nouvelles recherches dans des contrées peu connues.

La Société recommande aux concurrents d'omettre dans leur réponse tout ce qui n'a pas un rapport immédiat avec la question proposée. La Société désire trouver dans tout ce qu'on lui soumet la clarté unie à la concision, et les propositions démontrées nettement distinguées des considérations vagues et des faits mal établis.

Elle rappelle, en outre, qu'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, entre-temps, dans le travail couronné. Les billets joints aux mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts, à moins qu'on n'ait découvert que le travail présenté n'est qu'une copie extraite d'ouvrages imprimés; dans ce 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 billet, soit signé de la lettre L. Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais, français, latin, anglais, italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un billet cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au Secrétaire de la Société, le professeur E. H. von Baumbauer, à Harlem.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, soit en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, soit 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.

---

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

---

## SUR LA NATURE DES ÉLÉMENTS

(CORPS NON-DÉCOMPOSÉS)

### DE LA CHIMIE,

PAR

J. A. GROSHANS.

---

#### PREMIÈRE PARTIE.

##### Considérations générales.

1. Les éléments sont-ils des corps simples? ou sont-ils des corps composés?

2. Ce problème est aussi intéressant qu'important; la contemplation de l'univers, sous un point de vue chimique, est tout autre, suivant qu'on s'occupe de cette question, ou qu'on la néglige; et dans le cas où l'on s'en occupe, on reçoit une impression différente, selon qu'on croit à l'existence de soixante et quelques corps simples, dont toutes les parties de l'univers seraient formées; ou que l'on préfère admettre que les éléments, ou une partie d'entre eux, sont composés d'autres corps, à poids atomiques plus petits, et qu'ils pourront être décomposés un jour, fût-ce du reste par des générations futures.

3. Le problème a son analogue dans d'autres sciences, notamment en astronomie; on n'a qu'à penser à la résolution des nébuleuses en amas d'étoiles et, plus particulièrement encore, à la séparation d'une étoile, qu'on croyait unique, en deux ou trois autres.

4. Quand même on voudrait alléguer que le problème n'intéresse pas beaucoup la chimie pratique, qui aime à s'occuper de recherches plus faciles, il formerait en tout cas un digne sujet de méditations pour les philosophes.

5. Toutefois, si j'ai pris la plume pour traiter cette question, ce n'est pas, comme on peut bien le penser, pour me borner à des réflexions philosophiques; mon dessein est de faire voir que la résolution du problème peut être abordée dès aujourd'hui par la voie expérimentale, avec espérance de succès.

6. Je montrerai qu'en coordonnant un grand nombre d'expériences sur les propriétés physiques des corps, expériences qu'on trouve dans les livres, j'ai pu réussir à résoudre une partie du problème.

7. Il m'a paru utile de consulter d'abord les principales idées formulées à cet égard; j'ai donc rassemblé les opinions émises par quelques savants éminents dans les vingt dernières années, opinions qui font connaître l'état général des esprits sur cette question; je prendrai la liberté de les transcrire ici et de présenter ensuite quelques observations critiques à leur sujet.

(En transcrivant j'ai souligné un certain nombre de passages).

8. Je commencerai par donner l'opinion de M. Dumas, d'après un discours rapporté par M. Dehérain (*Revue nationale et étrangère*, 1863).

9. „Deux opinions sont en présence: L'une, qui semble avoir été suivie par Berzélius, consiste à envisager les corps simples de la chimie minérale comme des êtres distincts, indépendants les uns des autres, dont les molécules n'auraient rien de commun, sinon leur fixité, leur immutabilité et leur éternité. Il y aurait autant de matières distinctes qu'il y a d'éléments chimiques.

10. „L'autre permet de supposer au contraire, que les molécules des divers corps simples pourraient bien être constituées par la condensation d'une matière unique, telle que l'hydrogène, par exemple, etc.

11. „Mais peut-on conclure, de ces faits, que les corps réputés

simples soient des corps composés? Doit-on conclure surtout que leur décomposition soit sur le point de se réaliser? Tout en conservant une réserve motivée en pareille matière, où il n'appartient qu'à l'expérience de prononcer, on peut d'abord avouer, sans scrupule, n'être pas convaincu que les corps simples des chimistes sont l'expression des dernières limites du pouvoir d'analyse, que la science puisse prétendre à connaître jamais. . . .

12. „Les chimistes en effet ont poussé l'analyse aussi loin que le permettait la puissance des forces dont ils disposent ou l'énergie des réactions dont les formules leur sont connues.

13. „Ils ont fait mieux encore, car ils ont amené par cette analyse tous les corps de la nature à se réduire à certains corps métalliques ou non métalliques, montrant par une affinité mutuelle énergique qu'ils sont tous des radicaux du même ordre.

14. „Lorsque, dans cette situation, il apparaît une raison de douter que ces radicaux soient des corps simples et que la chimie ait dit son dernier mot à ce sujet, faut-il recommencer cette suite de démonstrations parfaitement acquises, qui prouvent qu'on n'a pas pu jusqu'ici les décomposer? Je ne le pense pas. Les manipulations infinies etc.

15. „Il n'est pas question de revenir sur le passé. . . . il est question d'envisager l'avenir et de voir s'il est possible de faire un pas de plus. Mais il s'agit, disons-le bien haut, d'un pas difficile, le plus difficile, à mon avis, que la science humaine ait jamais tenté, et qui exige autre chose que l'emploi de la chaleur ou l'application des forces électriques ordinaires.

16. „Décomposer les radicaux de la chimie minérale serait donc une œuvre plus difficile que celle que Lavoisier eut le bonheur d'entreprendre et d'accomplir. Car ce serait mettre en évidence non-seulement des êtres nouveaux et inconnus, mais des êtres d'une nature nouvelle et inconnue, dont notre esprit ne peut par aucune analogie se représenter les apparences ou les propriétés. Ce serait porter

l'analyse de la matière à un point que n'ont jamais atteint, à la connaissance de l'homme, ni les forces naturelles les plus énergiques, ni les combinaisons et les procédés de la science la plus puissante. Ce serait mettre à profit des forces que nous ignorons ou des réactions que nul n'a imaginées.

17. „Il s'agit donc d'un de ces problèmes que la pensée humaine a besoin de méditer pendant des siècles, où plusieurs générations peuvent user leurs forces, où l'analyse d'un Newton ne devient possible....

18. M. Dehérain finit de la manière suivante :

„Il n'y a rien à ajouter à ces belles paroles du chef actuel de la science française; si grande que soit la puissance humaine, elle a rencontré là une de ces limites contre lesquelles elle vient échouer pendant de longues années. Si peu satisfaisant pour l'esprit que soit l'existence de soixante-cinq corps simples, si probable que soit leur réduction à un nombre plus restreint, il nous faut reconnaître notre impuissance actuelle à" etc.

19. J'ai donné l'opinion de deux Français; écoutons maintenant quelques savants allemands.

La première opinion que je citerai se trouve dans l'ouvrage de MM. Gregory-Gerdings, *Organische Chemie*, Brunswick, 1854.

20. „Quand même on pourrait admettre la possibilité d'une transmutation pareille (il s'agit de la transmutation du chlore en brome ou en iode), il ne nous serait pas permis d'oublier, qu'il y aurait de l'absurdité à supposer que cette transmutation puisse être réalisée dans les circonstances ordinaires et même qu'elle pourra l'être jamais. Il nous faudrait pour cela une force puissante et tout à fait extraordinaire, car dans le cas contraire, si un élément pouvait se changer facilement en un autre, la nature éternelle serait réduite à néant".....

21. „Même dans le cas où nos éléments seraient composés ou transmutables, il est évident que nous ne possédons pas et ne posséderons jamais la puissance de les décomposer ou de les transmuter."



22. La dernière opinion que je rappellerai est celle de M. H. Kopp. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, 3<sup>r</sup> Supplement-Band, 1864—1865).

23. „Quels sont les caractères auxquels on reconnaîtra un corps pour un élément chimique? Est-ce l'impossibilité dans laquelle on se trouve de le décomposer? Ou pourrait-on imaginer des corps que l'on supposerait, par suite de quelque analogie, n'être pas des corps simples, mais des combinaisons, et qu'on continuerait de ranger parmi les éléments, parce qu'on n'aurait pu les décomposer? En 1789 les terres n'étaient pas décomposables, lorsque Lavoisier émit l'opinion que ces terres étaient des combinaisons véritables, des oxydes de métaux inconnus. Au contraire, l'opinion de Schönbein, que le chlore, le brome et l'iode seraient des sous-oxydes d'éléments inconnus, n'a pas pu être vérifiée jusqu'ici par l'expérience.

24. „Personne ne maintiendra l'opinion que les éléments actuels soient des substances absolument simples. La question, si une certaine substance doit être considérée comme élément, est toujours relative et dépend de l'état général de la science, tant au point de vue théorique, que par rapport aux moyens pratiques de la chimie.

25. „Il semble que la loi de Dulong et Petit pourrait donner des aperçus à ce sujet; si cette loi était rigoureuse, on pourrait la considérer comme décidant la question pour chaque corps qui lui est soumis. On pourrait conclure qu'en général les éléments actuels, qui sont soumis à cette loi, sont des corps sinon simples, au moins tous du même ordre, et ce serait un résultat remarquable, que l'art de l'analyse chimique eût trouvé partout ses limites dans ces corps du même ordre.”

26. On voit que toutes ces opinions s'accordent en ceci, qu'elles regardent la résolution du problème comme étant d'une difficulté si grande, qu'il ne resterait presque pas de place à l'espérance, même dans un avenir lointain.

27. Ce qui m'a frappé particulièrement, c'est l'admiration

(peut être un peu naïve) de M. Dehérain pour la beauté des paroles du grand maître; beauté qu'il a tâché, non sans succès, d'imiter.

28. Certes, quoique je sois très loin de sympathiser avec les opinions de M. Dumas, mon admiration pour son éloquence n'est pas moindre que celle de M. Dehérain, et elle a été la cause que la citation est devenue un peu longue, eu égard aux limites de ce Mémoire. On trouve dans le discours de M. Dumas un certain parfum de merveilleux, on dirait de surnaturel, uni à une grande élégance.

29. Mais il me semble pourtant que cette éloquence, quelque agrément qu'on puisse y trouver, n'est pas sans danger dans une discussion scientifique; la science a besoin surtout de clarté et de simplicité dans les idées et dans les mots, et peut très bien se passer d'éloquence de cette espèce; ce n'est certainement pas avec de beaux discours que l'illustre auteur a remporté ses victoires éclatantes dans les combats scientifiques.

30. On sait d'ailleurs assez que l'éloquence ne se trouve pas toujours du côté de la vérité; témoin la magnifique déclamation de Rousseau contre la civilisation:

„O Fabricius, qu'eût pensé votre grande âme.....”

31. Il me semble aussi, au moins quand on considère la question sous le point de vue chimique, qu'il faudrait éviter dans une pareille discussion les expressions qui rappellent des idées métaphysiques, telles que la fixité, l'immutabilité et l'éternité des éléments, ainsi que les hypothèses sans aucun fondement scientifique et souvent même contraires aux résultats de l'expérience actuelle, comme les spéculations sur les propriétés des véritables corps simples qui proviendraient de la décomposition des éléments. Suivant M. Dumas, ces corps simples seraient „des êtres d'une nature nouvelle et inconnue, dont notre esprit ne peut par aucune analogie se représenter les apparences ou les propriétés.”

32. C'est un peu comme si Christophe Colomb s'était attendu à rencontrer dans le nouveau monde, qu'il avait découvert, non

pas des hommes, des animaux et des arbres, mais quelque chose de très-différent, des . . . , en un mot, des „êtres d'une nature nouvelle et inconnue."

33. Car on ne saurait douter que les véritables corps simples n'aient, en général, les propriétés des corps que nous pouvons observer sur notre planète; ils seront solides, liquides ou gazeux, ils auront un poids atomique, une pesanteur spécifique, une chaleur spécifique, etc.

34. Parmi les hypothèses hasardées il faudrait ranger aussi, à mon avis, celle qui admet que les forces naturelles nécessaires pour décomposer les éléments doivent être autres que celles que nous connaissons; n'est-il pas plus probable que la décomposition de quelque élément donné serait, même aujourd'hui, une chose assez facile, si notre ignorance n'empêchait de l'exécuter? et l'expérience n'apprend-elle pas que l'ignorance d'aujourd'hui sera de la science demain? Tous ces arguments négatifs n'auraient-ils pas pu être allégués en 1800, et la décomposition de la potasse et de la soude en a-t-elle été moins possible? L'on sait au reste que, entre les mains de Davy, cette décomposition exigeait une batterie électrique de dimensions extraordinaires, mais qu'elle a pu être effectuée, peu de temps après, par le jeu des réactions chimiques ordinaires.

35. Il y a encore plusieurs autres hypothèses qui me paraissent hasardées et, la plupart, sans fondements scientifiques, par exemple:

1. Que tous les éléments pourraient bien être constitués par la condensation d'une matière unique, telle que l'hydrogène.
2. Que l'économie de la nature ne pourrait s'accorder avec un grand nombre de substances simples.
3. Que les éléments actuels seraient tous des corps du même ordre.

36. La dernière opinion est celle de M. Dumas et de M. Kopp. L'expression employée me semble un peu vague: je ne sais pas si tous les chimistes entendent par les mots même ordre la même chose; si l'expression doit signifier que les éléments actuels sont, ou tous simples, ou tous composés, je suis persuadé, par les observations

que j'ai pu faire, que les éléments ne sont pas tous du même ordre.

37. Que dire de l'hypothèse d'après laquelle la chimie de nos jours serait arrivée à des limites naturelles et fatales, qu'elle ne pourra jamais franchir ? existe-t-il des limites pareilles, non-seulement pour la chimie, mais pour quelque science que ce soit ? et serions-nous déjà si près de ce terme extrême ?

38. Il me semble qu'on pourrait tout au plus avoir à se préoccuper de cette espèce de limites si, depuis un temps assez long, il ne s'était produit aucune découverte importante ; mais la chimie est-elle aujourd'hui dans cet état, la chimie, cette science relativement jeune, qui produit encore journellement tant de fruits nouveaux et succulents ?

39. Que dire enfin du découragement général qui domine dans toutes les opinions citées ? Il ne me paraît pas tout à fait sans danger pour la science, et cela d'autant plus, que les noms des auteurs ont une autorité plus grande. Un pareil découragement pourrait produire chez de jeunes chimistes, quant à de certaines questions scientifiques importantes, une véritable prostration des forces de l'intelligence.

40. Car il est certain qu'aussi longtemps qu'on serait persuadé que la décomposition des éléments est impossible, l'impossibilité réelle résulterait nécessairement de cette conviction.

41. Mais la décomposition des éléments paraît bien être la conséquence nécessaire et naturelle des progrès de la chimie ; et s'il n'y a pas lieu de prédire qu'elle sera possible dans notre temps, il n'y a pas lieu non plus de la renvoyer à un avenir éloigné de plusieurs siècles.

42. Sous un autre point de vue, ce singulier découragement me semble assez remarquable pour fixer un moment l'attention, non-seulement des chimistes, mais encore des savants en général ; il constitue, à mon avis, un phénomène qu'on voit apparaître de temps en temps dans l'histoire de la civilisation et qui peut être regardé ordinairement comme un précurseur de progrès nouveaux et inattendus.

43. C'est ainsi par exemple que, au moment même où M. Leverrier produisait son admirable découverte de la planète Nep-

tune, c'était, chez plusieurs astronomes d'une grande réputation, une opinion arrêtée „qu'il était probable que la planète Uranus était bien la dernière planète de notre système, — et qu'en supposant même qu'il y en eût de plus éloignées, leur grande distance du soleil ne pourrait permettre qu'elles fussent visibles.”

44. Ces deux opinions sont exactement équivalentes à ces opinions des auteurs cités :

1. Les éléments sont probablement des corps simples ou des corps du même ordre.

2. En admettant qu'ils soient composés, les moyens de la chimie actuelle ne permettraient pas de les décomposer.

45. Un pareil découragement semble périodiquement se rendre maître de l'esprit humain; — il indique en même temps un sentiment général de profonde lassitude après une longue suite de travaux laborieux.

46. Tous les auteurs cités paraissent s'être occupés de la question à un seul point de vue; le problème consiste en plusieurs phases, dont ils n'ont envisagé en général (hormis M. Kopp) que la dernière, et c'est là une des causes qui le leur ont fait juger si difficile.

47. En effet, la résolution du problème paraît bien plus simple quand on le divise en trois parties ou phases distinctes.

48. Je ne m'occuperai ici que de la première de ces phases, qui aura pour but de :

déterminer le nombre d'atomes dont chaque élément est composé.

La résolution de cette partie du problème composera la matière de la seconde partie du présent travail.

49. Le principal motif qui m'a engagé à écrire ce Mémoire, est de faire connaître une nouvelle méthode, d'application générale, pour déterminer le nombre d'atomes qui entrent dans la composition de quelque élément, et cela au moyen de l'observation des poids spécifiques de dissolutions aqueuses de sels métalliques (ou d'autres corps). Il sera nécessaire pour cela de répéter une partie de ce qui se trouve dans mes publications antérieures.

50. Quant aux deux autres phases du problème,

la seconde serait : déterminer la composition d'un élément sans en faire l'analyse ;

la troisième et dernière consisterait dans l'analyse et la décomposition des éléments.

51. J'ai déjà dit que la première phase a été résolue par moi en principe ; — il n'y a désormais qu'à appliquer à tous les éléments la méthode proposée.

52. Cette résolution ne sera sans doute pas sans influence sur celle des deux autres phases du problème.

---

## SECONDE PARTIE.

Méthodes pour déterminer, au moyen de l'observation des propriétés physiques, le nombre d'atomes dont un élément donné est composé.

### Cas particulier.

53. On sait depuis longtemps que les densités de vapeur à  $0^{\circ}$  et  $0^{\text{m}},76$  sont proportionnelles aux poids atomiques, — et que les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles à ces mêmes poids.

On pourrait donc, à défaut d'autres moyens, déterminer les poids atomiques par les densités de vapeur et les chaleurs spécifiques.

54. En thèse générale, il est permis de conclure que souvent une certaine propriété des corps peut être exprimée en fonction d'une autre propriété.

55. En continuant de travailler sur ces idées, j'ai cherché s'il n'y aurait pas de propriété connue des corps qui fût une fonction des nombres d'atomes dont les corps sont composés, et j'ai eu le bonheur de réussir dans cette recherche.

56. J'espère prouver dans les pages suivantes :

1. Que les densités des vapeurs à des températures correspondantes sont proportionnelles aux nombres d'atomes.
2. Que cette même proportionnalité a lieu entre les poids spécifiques des corps liquides (à des températures correspondantes) et les nombres d'atomes.

57. Je commencerai par démontrer la première proposition, en la modifiant de la manière suivante :

A circonstances égales, les densités des vapeurs, à des températures correspondantes, des corps  $C_p H_q O_r$ , sont exactement proportionnelles aux nombres  $(p + q + r) = n$ .

58. Soient A et B deux pareils corps quelconques, soient  $a$  et  $a'$  les poids atomiques,  $s$  et  $s'$  les points d'ébullition et  $d$  et  $d'$  les densités des vapeurs aux points d'ébullition, on aura :

$$\frac{d}{d'} = \frac{a}{a'} \cdot \frac{273 + s'}{273 + s}.$$

Prenons pour le corps B l'eau,  $H_2 O$  ; en substituant dans la formule :

$$\begin{aligned} d' &= n' = (2 + 1) = 3, \\ a' &= 18, \\ (273 + s') &= 373, \end{aligned}$$

nous aurons :

$$d = \left( \frac{373}{18} \right)^3 \frac{a}{273 + s} = 62,167 \frac{a}{273 + s},$$

et l'on trouvera un grand nombre de corps pour lesquels cette dernière formule donne :

$$d = n.$$

59. J'ai pu dresser de cette manière une liste renfermant environ trente corps, et dont je communiquerai ici la moitié ; j'ai pris  $C = 12$ ,  $O = 16$ .

TABLEAU I.

| No. | N O M S.  | Formules.        | Points d'ébullition. | Densité<br><i>d</i><br>observ. | Nom-<br>bres<br>d'atom. |
|-----|-----------|------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 1   | Eau ..... | H <sub>2</sub> O | 100                  | 3                              | 3                       |

## Corps à 10 atomes d'hydrogène.

|   |                              |   |                      |       |    |
|---|------------------------------|---|----------------------|-------|----|
| 2 | Gaz éthyle.....              | C <sub>2</sub> H <sub>10</sub>                | —,14° Frankland.     | 13,92 | 14 |
| 3 | Ether.....                   | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | 34°,9 H. Kopp...     | 14,94 | 15 |
| 4 | Oxyde éthyl-allylique.....   | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 64 Hoffmann...       | 15,86 | 16 |
| 5 | Ether propionique.....       | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 100 Pierre et Puchot | 17,—  | 17 |
| 6 | Oxyde d'allyle.....          | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O              | 86,5 Berthelot....   | 16,95 | 17 |
| 7 | Ether oxalique.....          | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> | 184,8 H. Kopp....    | 19,83 | 20 |
| 8 | Oxalate d'oxyde d'allyle.... | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> | 206,5 Cahours....    | 22,04 | 22 |

## Corps à 8 atomes d'hydrogène.

|    |                              |  |                    |       |    |
|----|------------------------------|--|--------------------|-------|----|
| 9  | Aldéhyde butylique.....      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O              | 70,5 Guckelberger. | 13,05 | 13 |
| 10 | Toluol.....                  | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                | 108 Deville.....   | 15,01 | 15 |
| 11 | Anisol.....                  | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O              | 150 Regnault....   | 15,87 | 16 |
| 12 | Ether pyromucique.....       | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> | 209 Malaguti.....  | 18,05 | 18 |
| 13 | Ether méthyl-benzoïque....   | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 199,2 H. Kopp...   | 17,91 | 18 |
| 14 | Ether méthyl-silicylique.... | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> | 223 H. Kopp....    | 19,05 | 19 |

## Acide.

|    |                        |  |                  |       |    |
|----|------------------------|--|------------------|-------|----|
| 15 | Acide propionique..... | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> | 141,6 H. Kopp... | 11,10 | 11 |
|----|------------------------|--|------------------|-------|----|

60. Ce tableau prouve parfaitement la proposition du paragraphe 57:

„A circonstances égales, les densités des vapeurs, à des températures correspondantes, des corps C<sub>p</sub>H<sub>q</sub>O<sub>r</sub>, sont exactement proportionnelles aux nombres (p + q + r) = n”.

61. Il faut admettre que les „circonstances” sont égales; j'essaierai d'expliquer plus loin ce qu'on peut entendre par ce mot; déjà on peut observer que pour 7 corps le nombre d'atomes d'hydrogène est = 10 et pour 6 autres = 8; l'égalité des nombres d'atomes d'hydrogène paraît donc liée à „l'égalité des circonstances.”



62. Un nombre si grand de concordances si exactes équivaut presque à une démonstration théorique, qui d'ailleurs pourra être trouvée plus tard.

63. Le tableau contient des corps de toute espèce, de l'eau, des carbures d'hydrogène, des éthers, des aldéhydes, des acides; l'autre moitié de la liste, celle que j'ometts, contient encore des alcools et des anhydrides; la propriété générale appartient donc à la généralité des corps, et non pas à l'une quelconque des classes dans lesquelles on a coutume de les diviser.

64. Comme cette liste est le premier fondement de ma théorie, je crois utile de faire voir que c'est un fondement très solide, et pour cela je vais énumérer quelques-unes des conséquences qu'on peut tirer des concordances du tableau I.

1°. Ces concordances établissent d'une manière simple l'excellence de la notation actuelle (légère modification de la notation de Berzélius),  $C = 12$  et  $O = 16$ ; car, en prenant  $C = 6$  et  $O = 8$  (avec  $H = 1$ ), les concordances s'évanouissent.

2°. En combinant ces concordances avec un autre phénomène que j'ai signalé et sur lequel je reviendrai dans ce Mémoire (les volumes spécifiques liquides réduits égaux), j'en ai pu tirer premièrement la démonstration de la proposition de Despretz, que les chaleurs latentes de vaporisation sont inversement proportionnelles aux densités des vapeurs sous la même pression; et secondement la démonstration théorique des lois de Dulong et Petit et de Neumann, ou plutôt d'une loi plus générale, concernant les chaleurs spécifiques atomiques, dont les lois de Dulong et Petit et de Neumann sont des cas particuliers.

3°. Quoique les concordances du tableau ne se montrent que pour le groupe spécial qui y est contenu, groupe pour tous les corps duquel il faut admettre „que toutes les circonstances sont égales,” ces concordances prouvent bien la loi générale (dont elles constituent un cas particulier):

„Les densités des vapeurs, à des températures égales, sont proportionnelles aux nombres  $(p + q + r) = n$  des corps  $C_p H_q O_r$ .”

4°. Les concordances prouvent que C, H et O sont des corps simples.

65. Pour voir clairement cette dernière et importante conséquence, il faut s'imaginer une combinaison,  $C_p H_q O_r R$ , dont la partie R aurait été considérée à tort comme un élément, parce qu'on n'aurait pu jusqu'aujourd'hui la décomposer, tandis qu'elle serait en réalité une combinaison de C, H et O, ou de deux de ces substances; alors, en admettant d'ailleurs que le corps entier ( $C_p H_q O_r R$ ) rentrât dans le cas particulier des corps du tableau I, sa densité  $d$  ferait connaître tout de suite:

1°. l'erreur dans laquelle on se trouvait par rapport à R, en montrant que c'est une combinaison, et non pas un élément; et

2°. le nombre d'atomes dont R est composé.

66. La dernière conséquence deviendra encore plus facile à saisir, quand j'aurai montré que le tableau I peut être étendu, avec une modification remarquable, à des groupes de corps, qui, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, renferment encore d'autres éléments, tels que le chlore, le brome, etc.

67. L'extension à des combinaisons chlorées est très facile: il n'y a qu'à prendre des produits de substitution par le chlore des corps inscrits au tableau I; on trouve alors que pour ces produits de substitution „les circonstances” restent encore égales.

68. Donc, si la loi générale permet de compter les atomes qui entrent dans une combinaison, on doit s'attendre à l'une de ces deux choses:

Ou bien la densité  $d$  de la combinaison chlorée devra augmenter d'une seule unité pour chaque atome de chlore, et dans ce cas le chlore sera un corps simple, comme C, H et O.

Ou bien cette densité  $d$  augmentera de plusieurs unités pour chaque atome de chlore, et alors il sera prouvé que le chlore est un corps composé.

69. Le tableau I devient ainsi pour le chlore et quelques autres éléments un critérium, par lequel on peut conclure avec certitude si un élément est un corps simple ou un corps composé, et il donne en même temps la mesure exacte de son degré de composition, en indiquant le nombre d'atomes (de corps simples inconnus) qui entrent dans sa composition.

70. Or l'observation conduit au résultat remarquable suivant : La densité  $d$  est augmentée de 4 unités pour chaque atome de chlore.

Il s'ensuit que le chlore est un corps composé de 4 atomes.

71. Le tableau suivant contient neuf produits de substitution ; on verra que ce tableau a le même degré de précision que le tableau I. J'ai choisi spécialement les exemples des deux tableaux, parmi d'autres en nombre plus grand ; parce que les différences entre les résultats du calcul et ceux de l'observation y sont très petites, étant toutes au-dessous d'un centième ; un pareil degré de précision me semble nécessaire pour établir les premiers fondements d'une théorie nouvelle ; cependant, dans la suite de ce Mémoire, j'admettrai des exemples pour lesquels les différences seront plus grandes.

## TABLEAU II.

## Produits de substitution par le chlore.

Densité  $d$ .  
Observée. Calculée.

Ether propionique  $C_5H_{10}O_2$ .

1  $C_5H_9ClO_2$   $s$  150° Wurtz . . . . . 20,06 20

Butyral  $C_4H_8O$ .

2  $C_4H_7ClO$   $s$  141 Chancel . . . . . 15,99 16

3  $C_4H_7Cl$  „ 100 Chancel . . . . . 15,08 15

Toluol  $C_7H_8$ .

4  $C_7H_6Cl_2$   $s$  206 Wicke . . . . . 20,89 21

5  $C_7H_5Cl_3$  „ 236,5 Cahours . . . . . 23,85 24

6  $C_7H_4Cl_4$  „ 260 Kolbe . . . . . 26,82 27

Chlorures de butyle et de butylène =  
produits de substitution de l'éthyle  $C_4H_{10}$ .

7  $C_4H_9Cl$   $s$  66 Pelouze . . . . . 16,96 17

8  $C_4H_8Cl_2$  „ 122,3 Kopp . . . . . 19,97 20

Chlorure de valéryle = produit de substitution de l'oxyde éthyl-allylique  $C_5H_{10}O$ .

9  $C_5H_9ClO$   $s$  117,5 Berthelot et Hoffm. 19,18 19

72. On voit que l'on a pour les neuf corps du tableau II :



$$d = p + q + r + 4s = n$$

73. J'observerai seulement que les corps inscrits au tableau II ne sont pas tous de vrais produits de substitution des corps du tableau I; mais il sont isomères avec ces produits, et l'on sait que très souvent des corps isomères ont les mêmes points d'ébullition. Les chlorures de butyle et de butylène, en outre, sont probablement identiques avec les produits de substitution correspondants de l'éthyle  $C_4 H_{10}$ .

74. J'ai appelé le nombre 4 l'équivalent d'ébullition du chlore; c'est un nom provisoire, pour indiquer qu'un atome de chlore équivaut, quant à la densité  $d$ , aux points d'ébullition, à 4 atomes de C, de H ou de O.

75. Il est clair maintenant que tout autre élément, le brome, l'iode, etc., aura un équivalent d'ébullition; l'observation pourra seule apprendre si cet équivalent est  $= 1$ , comme pour C, pour H et pour O, ou s'il est plus grand que l'unité et, dans ce cas, combien d'unités il renferme.

76. On peut dire qu'on est dès à présent en possession d'une méthode, par laquelle on peut déterminer si un élément donné est un corps simple ou une combinaison; car si même mes observations n'avaient abouti qu'à produire les tableaux I et II, on aurait pu trouver facilement l'extension de la méthode à d'autres cas particuliers.

77. Avant d'étendre la méthode et de faire connaître une série de cas particuliers, analogues à celui des tableaux I et II, et au moyen desquels il sera possible de fixer les équivalents d'ébullition de tous les éléments susceptibles d'entrer dans une combinaison volatile, dont on pourra déterminer le point d'ébullition, je mentionnerai ici, pour mémoire, que j'ai pu déterminer, par des tableaux semblables aux tableaux I et II, les équivalents d'ébullition suivants :

du brome,  $Br = 9$

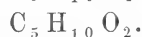
du soufre,  $S = 2$

de l'azote,  $N = 3$

Mais les limites de ce Mémoire ne me permettent de communiquer que les faits généraux de ma théorie.

Exemples de *déviation*s ou de cas particuliers.

78. J'emprunterai au tableau I la mention de deux formules chimiques :



En ajoutant à chacune de ces deux formules  $2 CH_2$ , nous aurons :

|                                      |              | densité<br><i>d</i> | <i>n</i> |
|--------------------------------------|--------------|---------------------|----------|
|                                      |              | observée.           |          |
| Ether succinique, $C_8 H_{14} O_4$   | s 217,4 Kopp | 22,06               | 26       |
| Ether amylicétique, $C_7 H_{14} O_2$ | s 137,6 Kopp | 19,68               | 23       |

79. Comme on peut le voir, les deux derniers corps ne rentrent pas dans le cas particulier du tableau I, car les différences entre les densités *d* observées et les nombres *n* d'atomes sont très grandes.

On peut donc conclure que les „circonstances” ne sont pas égales pour ces deux corps et ceux du tableau I.

80. Mais je ferai voir que les „circonstances” sont égales pour ces deux corps entre eux; car les densités de leurs vapeurs aux points d'ébullition sont proportionnelles aux nombres d'atomes de C, de H et de O.

81. En effet, en appelant les densités *d* et *d'* et les nombres d'atomes *n* et *n'*, on a :

$$d : d' = n : n'$$

$$22,06 : 19,68 = 26 : x = 23,20$$

valeur exacte = 23

82. En ajoutant  $2 CH_2$  à chacune des formules du tableau I, on pourrait former un tableau analogue d'autres corps homologues, qui montreraient entre eux la concordance signalée dans le paragraphe précédent.

83. On aurait pour tous ces corps entre eux l'équation :

$$d : d' = n : n',$$

d'où l'on peut tirer :

$$\frac{n}{d} = \frac{n'}{d'} = \text{constante.}$$

84. Une constante pareille se trouve dans le tableau I; on a, là aussi:

$$\frac{n}{d} = \frac{n'}{d'} = \text{constante,}$$

et la constante dans ce cas est  $= 1$ , c'est-à-dire l'unité.

85. J'ai appelé ces constantes les déviations des corps, en prenant comme terme de comparaison la première que j'ai eu l'occasion de constater et dont la valeur est l'unité, valeur de laquelle les autres dévient plus ou moins.

86. On trouve une constante ou déviation différente, à mesure que, à toutes les formules du tableau I, on ajoute  $\text{CH}_2$ ,  $2\text{CH}_2$ ,  $3\text{CH}_2$  etc., ou qu'on en retranche  $\text{CH}_2$ ,  $2\text{CH}_2$ ,  $3\text{CH}_2$  etc.; et la constante ou déviation est égale pour tous les corps homologues avec les corps du tableau I, qui diffèrent d'un nombre égal de groupes atomiques  $\text{CH}_2$  des formules correspondantes du tableau.

87. Ceci admis, il est probable, à priori, qu'il n'existe que 4 constantes (ou déviations) précédant l'unité; parce que les formules du tableau sont principalement de deux espèces:

- 1<sup>o</sup>. celles à 10 atomes d'hydrogène; on pourra retrancher de celles-ci quatre fois  $\text{CH}_2$ , et alors le premier corps de la série contiendra encore deux atomes d'hydrogène;
- 2<sup>o</sup>. celles à 8 atomes d'hydrogène; en retranchant de celles-ci quatre fois  $\text{CH}_2$ , le reste ne contiendra plus d'hydrogène, mais seulement du carbone et de l'oxygène, ou l'un de ces deux corps.

88. Quant aux déviations (constantes) qui suivent l'unité, le nombre en est indéfini, parce qu'on peut toujours imaginer de nouveaux groupes  $\text{CH}_2$ , ajoutés aux formules.

89. On s'explique maintenant le phénomène, que le tableau I renferme des groupes de corps dont les nombres d'atomes d'hydrogène sont tous égaux; et l'on voit que l'égalité de ces nombres est une des circonstances qui prédisposent les corps à avoir une déviation égale.

90. On voit aussi que l'égalité des circonstances, expression que j'ai employée souvent, veut dire: égalité des déviations; la proposition du paragraphe 57 prend donc cette forme plus précise:

A déviation égale, les densités des vapeurs, à des températures correspondantes, des corps  $C_p H_q O_r$ , sont proportionnelles aux nombres  $(p + q + r) = n$ .

91. Voici maintenant les conclusions auxquelles je suis arrivé quant aux déviations, par suite de la comparaison des propriétés des vapeurs avec les propriétés des liquides.

92. Les déviations forment ensemble une suite régulière de nombres, commençant par 0,4472 et augmentant graduellement jusqu'à l'unité, qui est la cinquième déviation; après l'unité l'augmentation continue, mais lentement.

93. Je suis parvenu à trouver la formule qui lie entre elles toutes les déviations; cette formule très simple est:

$$\text{dév.} = \frac{1}{\sqrt[5]{m}} \cdot \sqrt[5]{m}$$

En faisant  $m$  successivement  $= 1, 2, 3$  etc., on obtient les résultats suivants:

| $m$ | déviations. | $m$ | déviations. |
|-----|-------------|-----|-------------|
| 1   | 0,4472      | 6   | 1,095       |
| 2   | 0,6324      | 7   | 1,183       |
| 3   | 0,7745      | 8   | 1,264       |
| 4   | 0,8944      | 9   | 1,341       |
| 5   | 1, —        | 10  | 1,414       |

94. La cinquième déviation est donc l'unité; c'est celle des corps du tableau I et aussi du tableau II; il y a 4 déviations qui précèdent l'unité; il n'y a pas de déviation plus petite que 0,4472.

La place de l'unité, correspondante à  $m = 5$ , est arbitraire; c'est la déviation de l'eau, qui devait se présenter la première, parce que, les propriétés de ce liquide étant les mieux connues, on a coutume de comparer avec lui tous les autres corps.

95. Les limites de ce Mémoire ne permettent pas de prouver l'exactitude de la formule; mais je pourrai faire voir la concor-

dance entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul, par un petit nombre d'exemples.

96. Il y a des séries homologues qui commencent avec la première déviation et qui contiennent ainsi toutes les déviations inférieures; j'ai appelé ces séries, qui sont remarquables sous plusieurs rapports, des séries complètes.

Il y a d'autres séries qui commencent avec la seconde ou la troisième déviation, ou avec une des déviations suivantes; j'ai appelé cette espèce de séries: des séries incomplètes.

97. Le tableau suivant contient un exemple de séries complètes et un exemple de séries incomplètes.

TABLEAU III.

## Série complète.



| N°. |  |   | <i>s</i>    | Densité<br>d<br>obser-<br>vée. | <i>n</i> | Déviation. |
|-----|--|---|-------------|--------------------------------|----------|------------|
| 1   | Chlore.....                              | Cl <sub>2</sub>                               | —33,6 Regn. | 18,47                          | 8        | 0,4328     |
| 2   | Chlorure de méthyle<br>monochloruré..... | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               | +30,5 Regn. | 17,41                          | 11       | 0,6318     |
| 3   | Chlorure d'éthyle<br>monochloruré.....   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 64 Regn.    | 18,26                          | 14       | 0,7666     |
| 4   | Chlor. de propylène                      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> | 103 Regn.   | 18,68                          | 17       | 0,9099     |
| 5   | Chlorure de butylène                     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> | 122,3 Kopp. | 19,97                          | 20       | 1,——       |

## Série incomplète.



|   |                    | <i>s</i> (moyenne)               |       |       |    |       |
|---|--------------------|----------------------------------|-------|-------|----|-------|
| 1 | Alcool méthylique. | CH <sub>4</sub> O                | 64,1  | 5,90  | 6  | 1,017 |
| 2 | éthylique ..       | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O  | 78,0  | 8,14  | 9  | 1,106 |
| 3 | propylique.        | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O  | 96,0  | 10,11 | 12 | 1,187 |
| 4 | butylique...       | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O | 109,0 | 12,04 | 15 | 1,246 |
| 5 | amylique...        | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O | 132,1 | 13,50 | 18 | 1,334 |



98. La première série finit par l'unité, la seconde commence par l'unité; il y a donc dans ces deux séries neuf déviations: 4 qui précèdent l'unité, l'unité elle même, et 4 qui la suivent. Les valeurs des déviations dans ce tableau sont naturellement des approximations des valeurs exactes; en construisant beaucoup de pareils tableaux et en prenant les moyennes des déviations qu'ils donnent, on peut approcher des valeurs exactes autant qu'on le désire.

99. Je me contenterai ici de comparer les résultats de la formule du paragraphe 93,

$$\text{dév.} = \frac{1}{\sqrt[5]{m}} \cdot \sqrt[m]{m},$$

avec les valeurs données par les deux séries:

| $m =$            | 1      | 2      | 3      | 4      | 5   | 6     | 7     | 8     | 9     |
|------------------|--------|--------|--------|--------|-----|-------|-------|-------|-------|
| valeur calculée. | 0,4472 | 0,6324 | 0,7745 | 0,8944 | 1,— | 1,095 | 1,183 | 1,264 | 1,341 |
| valeur observée. | 0,4328 | 0,6318 | 0,7666 | 0,9099 | 1,— | 1,106 | 1,187 | 1,246 | 1,334 |

100. Je me servirai dans la suite de ce Mémoire des valeurs calculées.

---

De la manière de déterminer les équivalents  
d'ébullition au moyen des déviations.

---

101. Toute combinaison peut être représentée, par rapport à quelque élément R dont on veut déterminer l'équivalent d'ébullition, par la formule chimique



dans laquelle A pourra signifier un groupe atomique quelconque, dont l'équivalent d'ébullition est connu.

102. Je représenterai l'équivalent d'ébullition total du corps AR par la lettre  $n$ ; cet équivalent total est composé de la somme

des équivalents (d'ébullition) partiels de tous les corps qui entrent dans la combinaison  $AR$ ; par rapport à  $R$ , dont l'équivalent d'ébullition est supposé inconnu, on peut dire que  $n$  est composé de deux parties, une partie connue, représentant la somme des équivalents de tous les corps qui composent  $A$ , et une partie inconnue, qui sera l'équivalent de  $R$ ; on peut représenter l'équivalent d'ébullition de  $A$  par  $A'$  et celui de  $R$  par  $R'$ ; on aura donc:

$$n = A' + R'$$

103. Supposons qu'on sache le point d'ébullition de  $AR$ , on pourra calculer  $d$ : puis on aura (paragraphe 84)

$$d \text{ . dév. } = n.$$

104. Dans beaucoup de cas on peut regarder la déviation comme connue; par exemple, il résulte des observations qui précèdent, que les produits de substitution par le chlore ont en général la même déviation que les corps originaux; il en est de même pour les produits de substitution par le brome et l'iode; par conséquent les corps:



auront tous, au moins très souvent, la même déviation. En admettant donc comme connu l'équivalent d'ébullition du chlore, on peut adapter la déviation de  $A Cl_s$  aux densités  $d$  de  $A Br_s$  et de  $A I_s$ , et on obtiendra par conséquent  $n$ , l'équivalent d'ébullition de ces deux derniers corps, d'où il sera facile d'extraire l'équivalent d'ébullition de  $Br$  et de  $I$ . En appelant:

$Br$  l'équivalent du brome et

$I$  l'équivalent de l'iode

on aura :

$$Br = \frac{n - A'}{s} \quad I = \frac{n - A'}{s}$$

105. Les limites de ce Mémoire ne permettent pas de traiter plus amplement des propriétés des déviations, qui d'ailleurs sont loin d'être connues d'une manière un peu complète; je me contenterai d'appliquer les considérations qui précèdent à la détermination de l'équivalent d'ébullition de l'iode.

106. Le tableau suivant contient six triades; j'appellerai ainsi trois corps  $A Cl_3$ ,  $A Br_3$  et  $A I_3$ . J'admettrai que les corps de chaque triade ont tous la même déviation; on peut vérifier cette condition d'avance et d'une manière indépendante d'une déviation particulière, comme je le montrerai plus loin. Pour abréger, je supposerai connu l'équivalent d'ébullition du brome = 9.

107. Il est commode de distinguer deux espèces de densités  $d$ : la densité observée, qu'on obtient par la formule du paragraphe 58,

$$d = 62,167 \frac{a}{273 + s'}$$

et la densité réduite, qu'on obtient en multipliant la densité observée par la déviation:

$$d \text{ . dév.} = n.$$

On peut dire que, par cette multiplication, les densités observées sont réduites à la même déviation = 1; la densité réduite  $d \text{ . dév.}$  se distingue de  $n$  en ce qu'elle est un résultat de l'observation, tandis que  $n$  est un résultat du calcul.

TABLEAU IV.

| Noms.                | Formules.      | Points*<br>d'ébullition. | Densité<br>$d$<br>observée. | $n$ | Déviation |          | Densité<br>$d$<br>réduite. |
|----------------------|----------------|--------------------------|-----------------------------|-----|-----------|----------|----------------------------|
|                      |                |                          |                             |     | observ.   | calcul.  |                            |
| Chlorure de méthyle  | $C_2 H_5 Cl$   | -20 Berthelot            | 12,41                       | 8   | 0,645     | } 0,6325 | 17,62                      |
| Bromure " "          | $C_2 H_5 Br$   | +13 } Pierre.            | 20,65                       | 13  | 0,629     |          |                            |
| Iodure " "           | $C_2 H_5 I$    | 43,8                     | 27,87                       |     |           |          |                            |
| Chlorure d'éthyle..  | $C_2 H_5 Cl$   | 11°                      | 14,12                       | 11  | 0,779     | } 0,7746 | 21,90                      |
| Bromure " "          | $C_2 H_5 Br$   | 41 } Pierre              | 21,58                       | 16  | 0,741     |          |                            |
| Iodure " "           | $C_2 H_5 I$    | 70                       | 28,27                       |     |           |          |                            |
| Chlorure d'allyle..  | $C_3 H_5 Cl$   | 30 } Kékulé              | 15,70                       | 12  | 0,764     | } 0,7746 | 21,63                      |
| Bromure " "          | $C_3 H_5 Br$   | 62 } <i>Lehrbuch</i>     | 22,46                       | 17  | 0,757     |          |                            |
| Iodure " "           | $C_3 H_5 I$    | 101                      | 27,92                       |     |           |          |                            |
| Épichlorhydrine...   | $C_2 H_5 O Cl$ | 125 Berthelot            | 14,45                       | 13  | 0,900     | } 0,8944 | 23,63                      |
| Épibromhydrine...    | $C_2 H_5 O Br$ | 138 "                    | 20,72                       | 18  | 0,869     |          |                            |
| Épiiodhydrine....    | $C_2 H_5 O I$  | 160 Kékulé               | 26,42                       |     |           |          |                            |
| Chlorure de phényle  | $C_6 H_5 Cl$   | 136 Scrugham             | 17,10                       | 15  | 0,877     | } 0,8944 | 24,65                      |
| Bromure " "          | $C_6 H_5 Br$   | 156 Riche                | 22,75                       | 20  | 0,879     |          |                            |
| Iodure " "           | $C_6 H_5 I$    | 185 Kékulé               | 27,55                       |     |           |          |                            |
| Chlorure de valéryle | $C_5 H_9 O Cl$ | 117,5 Berthelot          | 19,18                       | 19  | 0,990     | } 1, —   | 29,88                      |
| Bromure " "          | $C_5 H_9 O Br$ | 145 "                    | 24,54                       | 24  | 0,978     |          |                            |
| Iodure " "           | $C_5 H_9 O I$  | 168 Cahours              | 29,88                       |     |           |          |                            |

108. On a donc, pour déterminer l'équivalent d'ébullition de l'iode, les données suivantes :

| NOMS.                | Formules.                         | Densité<br>d<br>réduite. | à sous-<br>traire. | Équivalent<br>d'ébullition de<br>l'iode. |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------|--|
| Iodure de méthyle... | $\text{CH}_3 \text{I}$            | 17,62                    | 4                  | 13,62                                    |
| " d'éthyle.....      | $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{I}$  | 21,90                    | 7                  | 14,90                                    |
| " d'allyle.....      | $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{I}$  | 21,63                    | 8                  | 13,63                                    |
| Epiiodhydrine.....   | $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{OI}$ | 23,63                    | 9                  | 14,63                                    |
| Iodure de phényle... | $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{I}$  | 24,65                    | 11                 | 13,65                                    |
| " " valéryle...      | $\text{C}_5 \text{H}_9 \text{OI}$ | 29,88                    | 15                 | 14,88                                    |
|                      |                                   |                          | moyenne.....       | 14,22                                    |

109. On peut admettre, d'après ces données, que l'équivalent d'ébullition cherché est  $= 14$ : si l'on avait pris un plus grand nombre d'exemples, la moyenne se serait rapprochée de plus en plus du nombre 14.

110. Les équivalents d'ébullition de ces trois corps, le chlore, le brome et l'iode, étant respectivement :

$$4 \qquad \qquad \qquad 9 \qquad \qquad \qquad 14,$$

présentent entre eux la particularité que les différences

$$\text{I} - \text{Br} = 5 \qquad \qquad \text{Br} - \text{Cl} = 5$$

sont égales.

111. Il en résulte que dans le cas où trois corps,  $\text{A Cl}_s$ ,  $\text{A Br}_s$  et  $\text{A I}_s$ , ont tous la même déviation, on trouve la relation suivante :

La densité  $d$  observée de  $\text{A Br}_s$  est exactement intermédiaire entre les densités  $d$  observées de  $\text{A Cl}_s$  et de  $\text{A I}_s$ , et par conséquent égale à la moitié de la somme des densités  $d$  observées de ces deux derniers corps.

112. Le tableau suivant en donne la preuve pour les six triades du tableau IV.

|                        |                                       | densités <i>d</i> observées.                          |
|------------------------|---------------------------------------|---|
| Chlorure de méthyle,   | $\text{C H}_3 \text{ Cl}$             | 12,40   |
| Iodure       "      "  | $\text{C H}_3 \text{ I}$              | 27,87   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | 40,27   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | $\frac{1}{2}$ 20,13                                   |
| Bromure       "      " | $\text{C H}_3 \text{ Br}$             | 20,59   |
| Chlorure d'éthyle,     | $\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ Cl}$   | 14,12   |
| Iodure       "      "  | $\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ I}$    | 28,27   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | 42,39   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | $\frac{1}{2}$ 21,19                                   |
| Bromure       "      " | $\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ Br}$   | 21,58   |
| Chlorure d'allyle,     | $\text{C}_3 \text{ H}_5 \text{ Cl}$   | 15,70   |
| Iodure       "      "  | $\text{C}_3 \text{ H}_5 \text{ I}$    | 27,92   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | 43,62   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | $\frac{1}{2}$ 21,81                                   |
| Bromure       "      " | $\text{C}_3 \text{ H}_5 \text{ Br}$   | 22,46   |
| Epichlorhydrine,       | $\text{C}_3 \text{ H}_5 \text{ O Cl}$ | 14,45   |
| Epiiodhydrine,         | $\text{C}_3 \text{ H}_5 \text{ O I}$  | 26,42   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | 40,87   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | $\frac{1}{2}$ 20,43                                   |
| Epibromhydrine,        | $\text{C}_3 \text{ H}_5 \text{ O Br}$ | 20,72   |
| Chlorure de phényle,   | $\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ Cl}$   | 17,10   |
| Iodure       "      "  | $\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ I}$    | 27,55   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | 44,65   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | $\frac{1}{2}$ 22,32                                   |
| Bromure       "      " | $\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ Br}$   | 22,75   |
| Chlorure de valéryle,  | $\text{C}_5 \text{ H}_9 \text{ O Cl}$ | 19,18   |
| Iodure       "      "  | $\text{C}_5 \text{ H}_9 \text{ O I}$  | 29,88   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | 49,06   |
|                        |                                       | <hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> |
|                        |                                       | $\frac{1}{2}$ 24,53                                   |
| Bromure       "      " | $\text{C}_5 \text{ H}_9 \text{ O Br}$ | 24,54   |

113. Quand les densités *d* observées d'une triade satisfont à cette égalité, il en résulte que les trois corps qui composent la

triade ont la même déviation; il en résulte d'autre part qu'on a bien toujours:



114. Voici trois autres triades, représentant des stannéthyles, dont tous les points d'ébullition ont été observés par M. Cahours, et qui montrent le même phénomène.

|                      | <i>s</i> | densités <i>d</i> observées. |
|----------------------|----------|------------------------------|
| $C_2 H_6 Cl_2 Sn$    | 189      | 29,47                        |
| $C_2 H_6 I_2 Sn$     | 228      | 49,89                        |
|                      |          | <hr/> 79,36                  |
|                      |          | $\frac{1}{2}$ 39,68          |
| $C_2 H_6 Br_2 Sn$    | 209      | 39,73                        |
| $C_4 H_{10} Cl_2 Sn$ | 220      | 31,15                        |
| $C_4 H_{10} I_2 Sn$  | 245,5    | 51,56                        |
|                      |          | <hr/> 82,71                  |
|                      |          | $\frac{1}{2}$ 41,35          |
| $C_4 H_{10} Br_2 Sn$ | 232,5    | 41,31                        |
| $C_6 H_{15} ClSn$    | 209      | 31,02                        |
| $C_6 H_{15} I Sn$    | 236,5    | 40,62                        |
|                      |          | <hr/> 71,64                  |
|                      |          | $\frac{1}{2}$ 35,82          |
| $C_6 H_{15} Br Sn$   | 223      | 35,71                        |

115. Pour constater cette espèce de concordance, il n'est pas nécessaire de connaître l'équivalent d'ébullition de l'étain.

116. J'en veux dire cependant un mot, d'abord pour faire connaître une nouvelle application des propriétés des déviations, et ensuite parce qu'en traitant plus loin de la méthode des dissolutions, j'aurai occasion de revenir sur l'équivalent d'ébullition de l'étain.

117. Je reprendrai la première triade et j'observerai, en appelant *A* la partie connue des équivalents d'ébullition, qu'on trouve que ces parties connues ont une différence commune = 10; d'autre part, les densités *d* observées ont pareillement des différences qui ne s'éloignent pas beaucoup de ce nombre.

|                   | A  | différ. | densités $d$<br>observées. | différ. |
|-------------------|----|---------|----------------------------|---------|
| $C_2 H_6 I_2 Sn$  | 36 | } 10    | } 49,89                    | } 10,16 |
| $C_2 H_6 Br_2 Sn$ | 26 |         |                            |         |
| $C_2 H_6 Br_2 Sn$ | 26 | } 10    | } 39,73                    | } 10,26 |
| $C_2 H_6 Cl_2 Sn$ | 16 |         |                            |         |

118. On peut conclure de là, que la déviation commune est probablement  $= 1$ ; cette conclusion aurait le caractère de la certitude, si l'on ne savait pas que l'action des forces moléculaires inconnues empêche de se prononcer sur la valeur d'un équivalent d'ébullition, avant d'avoir examiné les propriétés d'un grand nombre de corps.

119. D'après les paragraphes 84 et 103, on a, en général,

$$\text{dév.} = \frac{n}{d}.$$

On peut représenter les équivalents d'ébullition des trois corps par

$$36 + Sn$$

$$26 + Sn$$

$$16 + Sn,$$

et comme ils ont tous la même déviation, on a (pour les deux premiers), en appelant les densités observées  $d$  et  $d'$ :

$$\text{dév.} = \frac{36 + Sn}{d} = \frac{26 + Sn}{d'},$$

d'où l'on conclut:

$$\text{dév.} = \frac{36 - 26}{d - d'} = \frac{10}{10,16},$$

valeur qui, dans le cas actuel, s'approche de l'unité.

120. En admettant la déviation 1 pour ces trois corps, on trouve pour l'équivalent d'ébullition de l'étain:

$$Sn = 13,89 \quad 13,73 \quad 13,47, \text{ dont la moyenne est } 13,69.$$

Toutefois, en m'appuyant sur un plus grand nombre d'exemples, je l'ai fixé à 13.

Sur les relations entre les poids spécifiques des liquides et la composition atomique.

---

121. Je me propose maintenant de prouver la seconde proposition du paragraphe 56, que j'énoncerai de la manière suivante :

A circonstances égales, les poids spécifiques des liquides, à des températures correspondantes, sont proportionnelles aux équivalents d'ébullition.

122. J'établirai premièrement la proportionnalité en général ; et je traiterai ensuite de ce qu'il faut entendre, quand il s'agit de liquides, par „circonstances égales”.

123. Il est facile de prouver la proportionnalité en général par la voie théorique.

Car on sait, conformément au phénomène découvert par Cagniard-Latour, qu'un liquide, étant chauffé dans un espace fermé un peu plus grand que son volume à la température ordinaire, se change entièrement en vapeur ; on a appelé la température à laquelle le changement est complet le point d'ébullition absolu du liquide. A cette température limite, le vase fermé contient un corps qu'on peut appeler indifféremment ou liquide ou vapeur, et ce corps, considéré comme liquide, possédera les propriétés des vapeurs ; or j'ai montré que les densités des vapeurs sont proportionnelles aux équivalents d'ébullition.

124. Pour démontrer la proposition par la voie expérimentale, j'insisterai d'abord sur la parfaite analogie entre les points d'ébullition (+ 273), d'une part, et les volumes spécifiques liquides, d'autre part ; les points d'ébullition sont considérés ordinairement comme des températures, des degrés de chaleur ; mais il n'est pas moins utile de les considérer comme des volumes, des portions d'espace, et particulièrement comme les volumes des corps à l'état de vapeur, à des températures correspondantes à la pression de 0<sup>m</sup>,76.

125. Dans le paragraphe 90 j'ai mentionné la proposition suivante :



À déviations égales les densités des vapeurs, à des températures correspondantes, des corps  $C_p H_q O_r$  sont proportionnelles aux nombres  $(p + q + r)$ .

D'après ce que j'ai dit concernant les équivalents d'ébullition, il faut substituer, dans l'énoncé de cette proposition, aux nombres  $(p + q + r)$  les équivalents d'ébullition.

La proposition deviendra alors :

À déviations égales les densités des vapeurs (à des températures correspondantes) sont proportionnelles aux équivalents d'ébullition.

On pourra la mettre en formule :

$$\frac{d}{d'} = \frac{n}{n'};$$

puis, comme on a

$$d \cdot \text{dév.} = n,$$

il viendra pour deux corps donc les déviations seront  $d \text{ év.}$  et  $d' \text{ év.'}$  :

$$\frac{d}{d'} = \frac{n}{n'} \cdot \frac{\text{dév.}'}{\text{dév.}}$$

En substituant dans cette formule

$$d = \frac{a}{273 + s}, \quad d' = \frac{a'}{273 + s'},$$

on aura :

$$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n} \times \frac{\text{dév.}}{\text{dév.'}}$$

En prenant  $d \text{ év.} = d' \text{ év.'}$ , on a pour deux corps qui ont la même déviation :

$$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n}.$$

C'est-à-dire, que les points d'ébullition (+ 273) sont proportionnels aux poids atomiques et inversement proportionnels aux équivalents d'ébullition.

126. Maintenant, le premier phénomène remarquable qui se présente quant aux liquides, est celui des volumes réduits égaux.

On peut l'énoncer de la manière suivante :

Les volumes liquides de deux corps qui ont la même déviation

et dont les formules chimiques se ressemblent, sont proportionnels aux points d'ébullition (+ 273).

Il est commode, pour mettre en évidence cette propriété, de multiplier les volumes liquides par la fraction  $\frac{273}{273 + s}$ ; j'ai appelé les produits de cette espèce des volumes réduits; le tableau suivant fait voir l'égalité de ces volumes pour des corps qui réunissent ces deux conditions:

1°. déviation commune,

2°. ressemblance des formules chimiques.

TABLEAU V.

| No. | N O M S. | Formules. | Points d'ébull. observés. | Volumes liquides observés aux points d'ébullition. | Volumes réduits. |
|-----|----------|-----------|---------------------------|--|------------------|
|-----|----------|-----------|---------------------------|--|------------------|

Déviation commune = 0,7745.

|   |                          |               |       |       |      |
|---|--------------------------|---------------|-------|-------|------|
| 1 | Chlorure d'éthyle.....   | $C_2 H_5 Cl$  | 11°,6 | 71,2  | 67,7 |
| 2 | Bromure " .....          | $C_2 H_5 Br$  | 40,7  | 78,4  | 68,2 |
| 3 | Iodure " .....           | $C_2 H_5 I$   | 69,3  | 86,1  | 68,6 |
| 1 | Ether méthyl-acétique... | $C_3 H_6 O_2$ | 55,3  | 85,1  | 70,7 |
| 2 | Bisulfure de méthyle.... | $C_2 H_6 S_2$ | 114,5 | 100,6 | 70,8 |
| 1 | Chlorure de phosphore... | $P Cl_3$      | 76,0  | 93,1  | 72,8 |
| 2 | Oxychlorure de phosphore | $P Cl_3 O$    | 110,0 | 102,2 | 72,8 |
| 1 | Acide acétique anhydre.. | $C_4 H_6 O_3$ | 137,4 | 110,0 | 73,1 |
| 2 | Ether méthyl-oxalique... | $C_4 H_6 O_4$ | 162,2 | 116,3 | 72,9 |

Déviation commune = 1.

|   |                            |                    |       |       |      |
|---|----------------------------|--------------------|-------|-------|------|
| 1 | Ether méthyl-benzoïque..   | $C_9 H_8 O_2$      | 198,8 | 149,9 | 86,7 |
| 2 | " " salicylique..          | $C_9 H_8 O_3$      | 222,0 | 156,6 | 86,4 |
| 3 | Toluol.....                | $C_7 H_8$          | 110,0 | 120,1 | 85,7 |
| 1 | Ether.....                 | $C_6 H_{10} O$     | 35,2  | 106,1 | 94,0 |
| 2 | " propionique.....         | $C_5 H_{10} O_2$   | 100,0 | 129,1 | 94,5 |
| 3 | " carbonique.....          | $C_5 H_{10} O_3$   | 125,5 | 139,1 | 95,3 |
| 4 | " oxalique.....            | $C_6 H_{10} O_4$   | 184,6 | 166,9 | 99,5 |
| 5 | Chlorure de butylène....   | $C_4 H_8 Cl_2$     | 122,3 | 131,6 | 91,1 |
| 6 | Sulfite d'oxyde d'éthyle.. | $C_4 H_{10} S O_3$ | 160,1 | 149,1 | 94,0 |
| 7 | Sulfure d'éthyle.....      | $C_4 H_{10} S$     | 91,0  | 121,0 | 90,8 |

Déviation commune = 1,183.

|   |                           |                  |       |       |       |
|---|---------------------------|------------------|-------|-------|-------|
| 1 | Ether éthyl-valérianique. | $C_7 H_{14} O_2$ | 132,3 | 174,0 | 117,2 |
| 2 | " " succinique...         | $C_8 H_{14} O_4$ | 209,0 | 215,1 | 116,9 |

127. On a donc pour les corps du tableau V qui réunissent les deux conditions :

$$\frac{vs}{vs'} = \frac{273 + s}{273 + s'}$$

En comparant cette formule avec celle du paragraphe 125,

$$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n},$$

on voit clairement qu'on a pour les corps susdits :

$$\frac{vs}{vs'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n}.$$

128. On voit aussi que les poids spécifiques ou densités de pareils liquides sont proportionnels aux équivalents d'ébullition ; car en substituant dans la dernière formule

$$vs = \frac{a}{Ds} \quad , \quad vs' = \frac{a'}{Ds'},$$

on a :

$$\frac{Ds}{Ds'} = \frac{n}{n'}.$$

129. Le second phénomène remarquable est celui signalé par M. Kopp, qui cependant ne croit pas (à tort selon moi) que la relation ait lieu dans tous les cas :

Des corps isomères ont le même volume aux points respectifs d'ébullition.

130. En combinant cette dernière proposition avec celle que les poids spécifiques sont proportionnels aux équivalents d'ébullition, on obtient, pour des corps dont les formules se ressemblent, — qu'ils aient la même déviation ou non, — la formule du paragraphe 128 :

$$\frac{Ds}{Ds'} = \frac{n}{n'}.$$

131. Les „circonstances égales” (paragraphe 121) paraissent donc tenir uniquement à la ressemblance des formules chimiques, propriété un peu difficile à reconnaître et à définir ; mais j'ai réussi à exprimer „les circonstances”, ou plutôt „la circonstance égale” par des nombres.

132. Il s'ensuit du phénomène de M. Kopp, que tous les corps de la série  $C_n H_{2n} O_2$ , qu'ils soient des éthers ou des acides isomères, peuvent, par rapport aux volumes liquides, être considérés comme constituant une série unique, qui commence par le terme  $C H_2 O_2$ , représenté par l'acide formique.

Aux volumes de tous ces corps sera applicable la formule (paragraphe 127):

$$\frac{vs}{vs'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n}.$$

Donc, en multipliant chaque volume par la fraction  $\frac{n}{a}$ , les produits pourront montrer „la circonstance” dont les volumes dépendent accessoirement.

133. J'ai utilisé toutes les observations, assez nombreuses, que M. Kopp a rassemblées concernant ces volumes, et j'en ai pris les moyennes, sans distinguer entre les acides et les éthers; le tableau suivant contient les résultats.

TABLEAU VI.

| No. | Formules.           | Moyennes des volumes spécifiques liquides observés. | Nombre des observations. | $a$ | $n$ | Produits $vs \times \frac{n}{a}$ |                    |
|-----|---------------------|---|--------------------------|-----|-----|----------------------------------|--------------------|
| 1   | $CH_2 O_2$          | 41,3  | 2                        | 46  | 5   | 8,98                             | $= 1 \times 8,98$  |
| 2   | $C_2 H_4 O_2$       | 63,5  | 7                        | 60  | 8   | 16,93                            | $= 2 \times 8,46$  |
| 3   | $C_3 H_6 O_2$       | 85,1  | 8                        | 74  | 11  | 25,30                            | $= 3 \times 8,43$  |
| 4   | $C_4 H_8 O_2$       | 107,4   | 9                        | 88  | 14  | 34,17                            | $= 4 \times 8,54$  |
| 5   | $C_5 H_{10} O_2$    | 129,1   | 9                        | 102 | 17  | 43,03                            | $= 5 \times 8,60$  |
| 6   | $C_6 H_{12} O_2$    | 149,4   | 7                        | 116 | 20  | 51,52                            | $= 6 \times 8,44$  |
| 7   | $C_7 H_{14} O_2$    | 174,0   | 6                        | 130 | 23  | 61,57                            | $= 7 \times 8,79$  |
| 8   | $C_8 H_{16} O_2$    |   |                          |     |     |                                  |                    |
| 9   | $C_9 H_{18} O_2$    |   |                          |     |     |                                  |                    |
| 10  | $C_{10} H_{20} O_2$ | 244,1   | 1                        | 172 | 32  | 90,83                            | $= 10 \times 9,08$ |

## 134. Les produits

$$vs \times \frac{n}{a}$$

sont évidemment dans le rapport des nombres naturels 1, 2, 3, 4 etc., qui expriment les rangs des corps dans leur série homologue; dans les formules j'ai désigné ces rangs, pour deux corps quelconques, par  $m$  et  $m'$ .

135. Comme le rang  $m$  est un élément très important, sur lequel d'ailleurs est fondée la méthode des dissolutions, il est nécessaire que j'entre dans quelques détails à ce sujet.

136. On ne s'est occupé que très peu du rang des corps dans leur série; dans beaucoup de cas, les corps qui constitueraient les premiers termes d'une série ne sont pas connus, et de là on a souvent inféré que l'existence de ces corps n'était pas possible; il est un adage latin, employé en matière de droit, qu'on dirait parfois être invoqué en chimie: „de non existentibus et non apparentibus eadem est ratio”.

137. Ainsi l'on croit que la série des éthers  $C_n H_{2n} O_2$  commence nécessairement par le formiate de méthyle,  $C_2 H_4 O_2$ ; mais il n'est pas prouvé qu'il ne saurait exister un éther  $CH_2 O_2$ , isomère de l'acide formique.

138. Ainsi encore, M. Kékulé a imaginé une hypothèse fondée sur l'idée que le benzole,  $C_6 H_6$ , est nécessairement le premier corps de sa série; cependant nous savons, et M. Kékulé mentionne ce fait, que M. Carius a découvert un terme antérieur, le pentole,  $C_5 H_4$ ; et quant à moi, il me paraît qu'il faut admettre comme possible l'existence de deux autres corps de cette série,  $C_4 H_2$  et  $C_3$ ; le dernier serait une modification allotropique du carbone, un liquide pouvant avoir le poids spécifique de l'eau et bouillant à environ  $60^\circ$ .

139. On pourrait croire que le corps  $CH_2 O_2$  ne saurait être le premier terme de sa série, parce que, en retranchant de la formule  $CH_2$ , on obtient  $O_2$ , qui devrait être le véritable terme initial; mais l'oxygène paraît être sans influence sur les déviations et sur les rangs des corps.

140. Le rang  $m$  est une propriété générale de tous les corps de la chimie, soit qu'ils puissent ou non être considérés comme faisant partie d'une série homologue; seulement, il était naturel que la première idée de cette propriété se présentât par rapport à de pareilles séries.

141. L'observation et l'expérience pourront seules nous apprendre tout ce qui appartient à cette propriété; des remarques que j'ai pu faire à ce sujet, je ne communiquerai ici que ce qui me paraîtra nécessaire pour l'intelligence de la méthode des dissolutions.

142. Le rang des corps me semble exprimer le degré de complication de la combinaison chimique; ce serait ici peut-être le cas d'employer le mot ordre, et de parler des corps du premier ordre, du second ordre etc., au lieu de corps du premier rang, du second rang etc.

143. Comme la méthode des dissolutions, quoique applicable aussi à des produits de la chimie organique, s'occupe plus particulièrement de produits de la chimie inorganique ou minérale, je donnerai ici un court aperçu des rangs auxquels ces produits appartiennent.

144. On peut reconnaître le rang d'un corps à ses autres propriétés; d'abord à sa chaleur spécifique atomique (Voir *Archives* etc. T. V, p. 6), et ensuite à son volume spécifique. Le premier rang et le deuxième sont les plus faciles à reconnaître; ce sont en même temps les plus importants à plusieurs points de vue, et principalement pour déterminer les équivalents d'ébullition.

145. Au premier rang appartiennent:

- 1°. Tous les éléments, écrits avec les formules moléculaires; ainsi ClCl — BrBr — OO — SS etc.
- 2°. La plupart des sulfures et oxydes métalliques (ou peut-être tous).
- 3°. Les combinaisons RCl — RBr — RI — R<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — R<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> et R<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.
- 4°. Un grand nombre de sels métalliques, tels que RCO<sub>3</sub> — RSiO<sub>3</sub> — RPO<sub>3</sub> — RNO<sub>3</sub> etc.
- 5°. Les premiers corps des séries homologues.

146. Au second rang appartiennent entre autres :

Les combinaisons  $RCl_4$  —  $RBr_4$  —  $RI_4$  —  $R_2Cl_4$  —  $R_2Br_4$  et  $R_2I_4$ .

147. Une accession de  $H_2$ , de  $CH_2$  ou de  $H_2O$  fait qu'un corps passe du rang  $m$  à celui  $(m + 1)$ ; un changement pareil a lieu chaque fois qu'une formule chimique renferme  $Cl_2$  —  $Br_2$  — ou  $I_2$  de plus qu'une autre.

148. Les produits de substitution par le chlore, le brome et l'iode ont le même rang que les corps primitifs.

149. Pour revenir aux volumes spécifiques liquides (désormais j'omettrai le mot liquides), il résulte du tableau VI qu'on a pour deux corps  $C_nH_{2n}O_2$ , aux points d'ébullition :

$$\frac{vs}{vs'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n} \times \frac{m}{m'}.$$

J'admettrai seulement que cette formule est applicable (sauf l'action des forces moléculaires) à tous les corps en général, soit qu'ils appartiennent ou non à des séries homologues, et soit qu'ils renferment seulement C, H et O, ou d'autres éléments; les vérifications expérimentales se présenteront dans la suite de ce Mémoire en nombre suffisant.

Cette formule devient, en faisant la substitution mentionnée dans le paragraphe 128 :

$$\frac{Ds}{Ds'} = \frac{n}{n'} \times \frac{m'}{m}.$$

On peut tirer de là

$$Ds = \frac{n}{m} \left\{ Ds' \frac{m'}{n'} \right\},$$

où  $Ds' \frac{m'}{n'}$  est une constante  $= C_s$ .

On a donc

$$Ds = C_s \frac{n}{m}.$$

150. Comme, dans les corps homologues,  $n$  s'accroît de 3 unités pour chaque groupe atomique  $CH_2$ , tandis que  $m$  ne s'accroît que d'une seule unité, il est clair qu'un corps supérieur d'une série homologue a toujours un poids spécifique moindre

que le corps précédent; ainsi, en calculant les poids spécifiques des corps  $C_n H_{2n} O_2$  par la formule,

$$Ds = \frac{a}{vs},$$

on a pour:

|   | $D_s$ |  | $D_s$ |
|---|-------|--|-------|
| C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>               | 1,114 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  | 0,776 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 0,949 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>  | 0,747 |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 0,869 | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  |       |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 0,819 | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>  |       |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 0,790 | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 0,705 |

151. Le même phénomène se montre dans toutes les séries sans exception (les liquides mentionnés par. 154 constituent un cas particulier); il a été signalé entre autres par M. Kopp, qui remarque qu'un éther méthylique a toujours un poids spécifique plus grand qu'un éther éthylique (l'acide étant le même).

152. Il peut être utile d'observer que, quand on désigne le nombre des groupes atomiques  $CH_2$  par  $r$ , la limite de la fraction

$$\frac{n + 3r}{m + r}$$

est = 3.

153. Ainsi, à mesure que les corps d'une série renferment plus de groupes  $CH_2$ , leur poids spécifique se rapproche d'une limite fixe, qui serait celle du poids spécifique de l'éther ou de l'eau, s'il n'y avait pas l'action des forces moléculaires.

154. Il résulte de la formule

$$Ds = C_s \frac{n}{m},$$

que lorsque  $\frac{n}{m} = 3$  pour tous les corps d'une série homologue, tous ces corps devraient avoir le même poids spécifique à la température  $s$ .

Il existe plusieurs séries pour lesquelles on a  $\frac{n}{m} = 3$ , par exemple :

Les éthers et les alcools  $C_n H_{(2n+2)} O$ , auxquels appartient l'eau  $H_2 O$ .



La série du benzole.

La série  $C_n H_{2n}$ .

155. Les corps appartenant à ces séries n'ont cependant pas tous un poids spécifique égal, et la raison en est facile à saisir.

156. Car il résulte du phénomène des volumes réduits égaux que, s'il n'y avait pas l'action des forces moléculaires, tous les liquides, en passant par échauffement d'une pression  $p$  à une pression  $p'$  supérieure, se dilateraient d'une quantité égale; les nombres de degrés, pour une semblable dilatation, seraient proportionnels aux points d'ébullition ( $273 + s$ ); mais on sait que cette dilatation égale n'existe pas pour tous les liquides.

157. S'il n'y avait pas l'action des forces moléculaires, la constante  $C_s$  de la formule

$$Ds = C_s \frac{n}{m}$$

serait égale pour tous les corps; mais comme les dilatations ne sont pas égales (pour des nombres de degrés proportionnels aux points d'ébullition) la constante  $C$  ne peut être égale non plus.

158. Cependant il est clair que, pour des groupes de corps tels que ceux dont le tableau V contient un grand nombre, corps qui ont à très peu près le même volume réduit, les constantes  $C_s$  diffèrent extrêmement peu.

159. Voici les valeurs des constantes pour les corps  $C_n H_{2n} O_2$ .

|  | $D_s$                   | $C_s$   |
|--|-------------------------|---------|
| C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                | 1,114 × $\frac{1}{5}$   | = 0,223 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | 0,949 × $\frac{2}{8}$   | = 0,237 |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 0,869 × $\frac{3}{11}$  | = 0,237 |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 0,819 × $\frac{4}{14}$  | = 0,234 |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 0,790 × $\frac{5}{17}$  | = 0,232 |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  | 0,776 × $\frac{6}{20}$  | = 0,233 |
| C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>  | 0,747 × $\frac{7}{23}$  | = 0,227 |
| C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 0,705 × $\frac{10}{32}$ | = 0,220 |

160. On peut admettre que, lorsque pour deux ou plusieurs corps les constantes  $C_s$  diffèrent peu, les forces moléculaires ont agi dans le même sens.

161. Je reprends les deux formules du paragraphe 149:

$$\frac{Ds}{Ds'} = \frac{n}{n'} \times \frac{m'}{m}$$

$$Ds = C_s \frac{n}{m}.$$

Ces deux formules deviendront pour des températures  $t$  et  $t'$ , correspondantes à une pression  $p$  autre que celle de  $0^m,76$ :

$$\frac{Dt}{Dt'} = \frac{n}{n'} \times \frac{m'}{m}$$

$$Dt = Ct \frac{n}{m}.$$

162. On sait que, lorsqu'il est question en chimie de températures correspondantes, on a recours à la loi dite de Dalton, tout en convenant qu'elle n'est pas rigoureusement exacte; la loi véritable des températures correspondantes se trouve facilement au moyen des observations que j'ai faites sur les densités des vapeurs.

163. En considérant la formule du paragraphe 125

$$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n} \times \frac{\text{dév.}}{\text{dév.'}},$$

on voit aisément qu'elle doit être applicable à toutes les températures correspondantes; on aura par conséquent:

$$\frac{273 + t}{273 + t'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n} \times \frac{\text{dév.}}{\text{dév.'}},$$

et encore:

$$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{273 + t}{273 + t'}.$$

Cette loi peut donc être énoncée de la manière suivante:

Toutes les températures correspondantes (augmentées de 273) sont proportionnelles.

164. Il convient encore d'observer qu'on n'a pas à s'occuper des pressions, et que cette loi est applicable même dans les circonstances où il ne saurait être question de pression; tel est par exemple le cas des métaux et autres corps bouillant à des températures extrêmement élevées; en prenant l'un d'entre eux, par exemple le mercure, à la température de  $0^\circ$ , on pourra cal-

culer les températures correspondantes pour quelque autre métal, pourvu qu'on connaisse sa déviation.

165. Cette considération des températures correspondantes est importante en ceci, qu'elle permet d'employer des températures beaucoup moins élevées que les points d'ébullition, ce qui facilite beaucoup les expériences.

166. Le tableau suivant contient une vérification numérique de la formule

$$\frac{Dt}{Dt'} = \frac{n}{n'} \times \frac{m'}{m}$$

pour sept corps inscrits au tableau V; comme tous ces corps ont le même rang, on a  $\frac{m'}{m} = 1$ ; de sorte que la formule se simplifie et devient:

$$\frac{Dt}{Dt'} = \frac{n}{n'}$$

J'ai pris l'éther à la température de  $0^{\circ}$  et les autres corps à des températures correspondantes à celle de l'éther; comme les 7 corps ont tous la même déviation ( $= 1$ ), on a pour les températures correspondantes la formule:

$$\frac{273 + t}{273 + t'} = \frac{a}{a'} \times \frac{n'}{n}$$

En prenant (pour l'éther)  $t' = 0$ ,  $a = 74$  et  $n' = 15$ , on trouve pour les températures correspondantes des autres corps:

$$t = -273 + \left(273 \frac{15}{74}\right) \frac{a}{n}$$

J'ai calculé les dilatations au moyen des formules de M. Kopp; les valeurs de  $n$  ont été trouvées par la formule

$$n = Dt \frac{15}{0,7366},$$

dans laquelle 15 est l'équivalent d'ébullition de l'éther et 0,7366 son poids spécifique à  $0^{\circ}$ .

TABLEAU VII.

Corps du tableau V ; déviation = 1.

| N <sup>o</sup> . | Formules.                                      | Poids<br>spécifique<br>à 0°. | Dilatation<br>de 0° à <i>t</i> . | Poids<br>spécifique<br>à <i>t</i> . | <i>t</i> | <i>a</i> | Equivalent<br>d'ébullition. |                   |
|------------------|--|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|-----------------------------|-------------------|
|                  |  |                              |                                  |                                     |          |          | observé                     | valeur<br>exacte. |
| 1                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O               | 0,7366 Kopp.                 | 1,000                            | 0,7366                              | 0°       | 74       | 15                          | 15                |
| 2                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 0,9231 "                     | 1,081                            | 0,8539                              | 59,0     | 102      | 17,4                        | 17                |
| 3                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>  | 0,9998 "                     | 1,117                            | 0,8951                              | 89,8     | 118      | 18,2                        | 18                |
| 4                | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>  | 1,102 "                      | 1,165                            | 0,9459                              | 131,0    | 146      | 19,3                        | 20                |
| 5                | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>  | 1,095 "                      | 1,090                            | 1,005                               | 78,4     | 127      | 20,4                        | 20                |
| 6                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> SO <sub>3</sub> | 1,106 Pierre.                | 1,149                            | 0,9626                              | 128,9    | 138      | 19,3                        | 19                |
| 7                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S               | 0,8367 "                     | 1,049                            | 0,7976                              | 38,2     | 90       | 16,2                        | 16                |

167. Les différences entre les résultats du calcul et ceux de l'observation doivent être attribuées en partie à l'action des forces moléculaires ; cependant il est nécessaire de remarquer que, suivant M. Kopp, il peut exister des écarts allant jusqu'à deux pour cent entre les résultats des expériences, sur le poids spécifique du même corps, faites par des expérimentateurs différents ou par la même personne à des époques différentes ; ces écarts paraissent tenir à la manière dont le corps a été préparé.

(La suite prochainement).

SUR LA SÉPARATION QUANTITATIVE

## DU FER

D'AVEC LE NICKEL ET LE COBALT,

PAR

E. H. VON BAUMHAUER.

---

En lisant dans l'excellent Traité d'analyse quantitative de M. Fresenius ce qui concerne la séparation du protoxyde ou du peroxyde de fer d'avec les oxydes de cobalt et de nickel, on serait tenté de croire que cette séparation ne peut offrir beaucoup de difficultés, et qu'on n'a que l'embarras du choix entre un grand nombre de bonnes méthodes. En réalité toutefois, cette abondance doit être attribuée uniquement à ce que les expérimentateurs successifs ont reconnu les défauts de la plupart des méthodes proposées et ont ainsi été conduits à en chercher de meilleures. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à ouvrir d'ailleurs le *Zeitschrift für analytische Chemie*, publié par le même savant maître dans l'analyse chimique, et dont chaque année nous apporte de nouvelles recherches sur la séparation quantitative des métaux en question, ainsi que des remarques critiques sur les méthodes déjà recommandées.

Ayant eu récemment l'occasion de faire l'analyse d'une pierre météorique, j'ai obtenu dans le dosage du fer et du nickel des résultats si peu satisfaisants, que je me suis vu forcé de soumettre à un examen spécial quelques-unes des méthodes les plus préconisées.

Pendant que je m'occupais de ce travail, je reçus les *Beiträge zur Kenntniss der Meteoriten*, que M. Rammelsberg a présentés à

l'Académie des Sciences de Berlin, le 27 juin de l'année passée, et qu'on trouve dans le Compte rendu de cette Académie du mois de juin 1870. M. Rammelsberg consacre à la séparation du nickel et du fer un chapitre distinct, qu'il termine par ces mots :

„Les chiffres suivants, qui indiquent la proportion de nickel „en 100 parties d'après mes expériences, montrent jusqu'où „peuvent aller les différences, rien que par suite de la diversité „des procédés d'analyse :

Fer météorique de :

|                         |            |   |                |
|-------------------------|------------|---|----------------|
| Tula . . . . .          | 9,84—10,24 | — | 2,63 Auerbach. |
| · Ruffs Mountains . . . | 9,65       | — | 3,12 Shepard.  |
| Lockport . . . . .      | 10,73      | — | 5,71 Silliman. |

„On peut se figurer, d'après cela, combien d'autres indications „ont dû rester, sous ce rapport, également au-dessous de la „vérité." Dans un passage antérieur M. Rammelsberg avait dit : „Quand on aura plusieurs analyses, on devra toujours prendre „pour le nickel le chiffre le plus élevé, parce que c'est celui qui „mérite le plus de confiance."

M. Rammelsberg, se fondant aussi sur les recherches de H. Rose, condamne les méthodes qui ont été employées par Berzelius, savoir :

1<sup>o</sup>. La précipitation de l'hydrate de peroxyde de fer par l'ammoniaque en excès, dans laquelle l'oxyde de nickel resterait dissous ;

2<sup>o</sup>. La neutralisation du liquide par l'ammoniaque, sans excès, et la précipitation du peroxyde de fer par le succinate d'ammoniaque ; le protoxyde de nickel étant, dans les deux cas, séparé du liquide filtré au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque.

3<sup>o</sup>. M. Rammelsberg rejette aussi la méthode suivant laquelle on neutralise le liquide par le carbonate de soude et précipite ensuite l'oxyde de fer par l'acétate de soude à la chaleur de l'ébullition.

Il donne la préférence au procédé consistant à traiter le liquide, qui contient le fer à l'état de sesquichlorure et le nickel à l'état de protochlorure, par le carbonate de baryte pur, sans chauffer, ce qui entraîne la précipitation de l'oxyde de fer, tandis que le nickel reste dans la liqueur. H. Rose, qui recommande beaucoup

cette méthode, avait toutefois déjà remarqué qu'elle convient mieux pour séparer le fer du cobalt que du nickel, attendu que l'oxyde de fer obtenu de cette manière renferme toujours du nickel.

Dans cet état de choses, j'ai cru nécessaire de faire une série d'expériences comparatives d'après les différentes méthodes; non pas en opérant sur des mélanges inconnus de fer et de nickel, ou de fer et de cobalt, mais en prenant des quantités déterminées: d'oxyde de fer pur, préparé en chauffant à l'air de l'oxalate de protoxyde de fer pur; de cobalt métallique pur, obtenu en réduisant par l'hydrogène du roséo-chloride de cobalt purifié; enfin de nickel métallique pur, obtenu par la calcination, d'abord à l'air et ensuite dans un courant d'hydrogène, de l'oxalate de protoxyde de nickel purifié.

Ces substances ayant été dissoutes dans de l'acide chlorhydrique pur, chacune des dissolutions fut étendue de manière à occuper un litre. Comme moyen de contrôle, je pris 50 cc. de ces dissolutions, dont je précipitai le fer par l'ammoniaque, et les deux autres métaux, à la chaleur de l'ébullition, par une dissolution de soude caustique pure; ces précipités furent recueillis et pesés. Le degré de concentration des trois liquides avait été réglé de telle sorte, qu'en prenant des volumes égaux, le rapport des métaux fût environ de 1 p. de nickel pour 10 p. de fer, et de 1 p. de cobalt pour 10 p. de fer.

On fit alors une série de mélanges, les uns de 25 cc. de dissolution de fer et de 25 cc. de dissolution de nickel, les autres de 25 cc. de dissolution de fer et de 25 cc. de dissolution de cobalt. Ces mélanges furent ensuite analysés par diverses méthodes.

Je crois inutile de communiquer ici les chiffres obtenus; ces chiffres, en effet, n'ont absolument aucune valeur, vu que, pour des raisons indiquées plus loin, on en trouverait de tout différents si l'on venait à répéter les expériences. Je me contenterai de faire connaître les résultats de mes recherches en ce qui concerne les quantités trouvées de nickel et de cobalt, rapportées à 100 parties en poids du métal employé.

1°. Par la précipitation du fer à l'état d'hydrate de peroxyde, au moyen de l'ammoniaque, il fut obtenu 73% du nickel employé,

et seulement 52<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du cobalt. Je dois faire remarquer à ce sujet que la précipitation de l'hydrate de peroxyde de fer eut lieu dans la liqueur chaude, et que le précipité fut immédiatement jeté sur le filtre et lavé.

2<sup>o</sup>. Par la précipitation avec le succinate d'ammoniaque, à la chaleur de l'ébullition, après neutralisation par l'ammoniaque, on trouva 75<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du nickel, 69<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du cobalt.

3<sup>o</sup>. Par la précipitation avec l'acétate de soude, après neutralisation avec le carbonate de soude, on trouva 82<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du nickel, 91<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du cobalt.

4<sup>o</sup>. Par la précipitation de l'oxyde de fer au moyen du carbonate de baryte pur et en poudre très fine, à froid, on trouva 92<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du nickel, 85<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du cobalt.

5<sup>o</sup>. En répétant le même traitement, à cela près que la liqueur était chauffée jusqu'à l'ébullition avant l'addition de CO<sub>3</sub> Ba, on ne trouva que 25<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du nickel et 44<sup>o</sup>/<sub>o</sub> du cobalt.

Il résulte de là que si l'on doit choisir entre ces méthodes, c'est certainement celle que recommandent H. Rose et M. Rammsberg, — l'emploi du carbonate de baryte à froid, — qui donnera, au moins quant au nickel, le moins de perte. Cette perte passera d'ailleurs presque inaperçue, attendu que le protoxyde de nickel manquant se retrouve dans l'hydrate d'oxyde de fer, et que, lors du calcul de l'analyse, il est porté en compte comme protoxyde de fer; or les poids atomiques de ces métaux sont si rapprochés (fer = 28, nickel = 29, cobalt = 30), que ces faux dosages ne peuvent exercer que très peu d'influence sur le résultat final en centièmes.

Lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique l'oxyde de fer, obtenu par l'une quelconque des méthodes précédentes, et qu'on le précipite de nouveau, à l'état d'hydrate, par l'ammoniaque, on obtient toujours, suivant que le fer était associé au nickel ou au cobalt, une solution ammoniacale plus ou moins colorée en bleu ou en rose, dans laquelle le sulfhydrate d'ammoniaque produit un précipité noir ou au moins une coloration brun foncé.

Mes expériences confirment donc tout à fait les observations



de M. Rammelsberg; mais je ne pense pas qu'il faille en rester là et se contenter du moyen indiqué par ce savant: „Quand on „aura plusieurs analyses, on devra toujours prendre pour le nickel „le chiffre le plus élevé, parce que c'est celui qui mérite le plus „de confiance.” Le chiffre le plus élevé que donne la méthode la moins défectueuse est, comme nous l'avons vu, encore très éloigné de la vérité.

Dans l'espoir de trouver une méthode plus exacte, j'ai fait des essais dans diverses directions, mais, le plus souvent, avec des résultats peu satisfaisants.

C'est ainsi qu'en suivant la méthode de M. Thomsen <sup>1)</sup>, qui précipite l'oxyde de fer et l'alumine à froid par le phosphate de soude, dans une dissolution contenant de l'acétate de soude et de l'acide acétique, j'ai trouvé que ce précipité de phosphates, lorsqu'il s'est formé en présence du nickel, n'est pas entièrement exempt de ce métal.

J'ai aussi essayé de chauffer au rouge pendant longtemps, au milieu d'un courant de gaz chlorhydrique sec, un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de nickel secs, placé dans une nacelle de platine; mais, en examinant les produits de l'expérience, je reconnus la présence du nickel aussi bien dans la matière restée dans la nacelle que dans la matière sublimée. Le résultat était le même lorsque le mélange des deux oxydes était réduit par l'hydrogène avant d'être calciné dans un courant de gaz chlorhydrique.

Enfin, j'ai encore appliqué la méthode suivie par M. G. Werther <sup>2)</sup> dans l'analyse de la pierre météorique de Pultusk, et qui consiste à faire bouillir avec de l'acide acétique très étendu le précipité d'oxyde de fer chargé de nickel qu'on a obtenu au moyen de l'ammoniaque; malheureusement, j'ai constaté qu'en employant de l'acide acétique très étendu on n'enlève pas tout le nickel, tandis qu'avec de l'acide un peu plus concentré la dissolution, même après une ébullition prolongée, renferme encore un peu d'oxyde de fer. Cela explique pourquoi la proportion de

<sup>1)</sup> Fresenius, *Zeitschrift für analytische Chemie*, T. VI, p. 183.

<sup>2)</sup> Fresenius, *Zeitschr. f. anal. Chemie*, T. VIII, p. 459.

nickel, indiquée dans la météorite par M. Werther, est beaucoup plus faible que celle qui a été trouvée par M. Rammelsberg.

Après tous ces essais infructueux, je me suis posé cette question : pourquoi les protoxydes de nickel et de cobalt, qui se redissolvent complètement dans un excès d'ammoniaque lorsqu'ils ont été précipités partiellement de leurs dissolutions par une petite quantité de ce réactif, ne se comportent-ils pas de la même manière quand il se forme en même temps un précipité d'hydrate d'oxyde de fer ? La raison de ce fait doit, à mon avis, être cherchée non dans l'affinité chimique des oxydes  $R_2O_3$  pour les oxydes  $RO$ , mais uniquement dans la nature physique de l'hydrate d'oxyde de fer, dont la masse volumineuse et gélatineuse, au moment de sa précipitation, retient entre ses particules ou fixe à sa surface une grande quantité de sels à l'état dissous. Si l'on chauffe la liqueur, le précipité devient, il est vrai, moins volumineux : mais il éprouve alors une espèce de coagulation, un peu comparable à celle de l'albumine, et tout à fait analogue à la précipitation de l'alumine, dont le remarquable pouvoir d'entraînement, tant pour les matières en suspension que pour les matières dissoutes, est bien connu et mis à profit dans la préparation des laques. Le lavage prolongé de pareils précipités, même avec des liquides qui agissent comme dissolvants sur les matières entraînées (tels que l'ammoniaque pour les oxydes de nickel et de cobalt), est de peu de secours pour l'éloignement de ces matières.

Lorsqu'on se sert de carbonate de baryte, on obtient un précipité plus grenu et beaucoup moins volumineux, qui par suite retient une quantité beaucoup moindre de sels, bien qu'il n'en soit pas entièrement exempt ; mais l'emploi du carbonate de baryte introduit, inutilement pour l'analyse, la formation de deux abondants précipités de sulfate de baryte, qui, malgré leur état cristallin grenu, donnent lieu facilement à des pertes, lorsque les lavages ne sont pas poussés assez loin.

Je me suis arrêté en définitive à la méthode suivante, que je regarde comme la meilleure, et qui m'a donné, tant pour le nickel que pour le cobalt, des résultats très satisfaisants. Cette méthode n'est pas nouvelle, car, à une légère modification près,

c'est celle qui a été suivie d'abord par Berzelius; avec cette modification, elle est aussi recommandée par M. Fresenius dans la cinquième édition de son *Traité* (p. 468), mais spécialement lorsqu'il s'agit de séparer de petites quantités d'oxyde de fer de grandes quantités de protoxydes de nickel et de cobalt.

La liqueur, qui contient du sesquichlorure de fer, du chlorure d'aluminium, du protoxyde de nickel, du protoxyde de cobalt et, en outre, de la magnésie, de la chaux et des alcalis, est additionnée de sel ammoniac et précipitée à chaud par un excès d'ammoniaque; après que le dépôt s'est effectué, on filtre d'abord le liquide, puis on agite le précipité encore une fois avec de l'eau ammoniacale et on le porte à son tour sur le filtre, où on le lave une couple de fois. Le liquide filtré est mis à part. A l'aide d'une baguette de verre, on enlève avec précaution la plus grande partie du précipité, qu'on reporte du filtre dans le verre où la précipitation a eu lieu; ce verre est alors placé sous l'entonnoir. Sur le filtre on verse de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, qui dissout d'abord tout l'hydrate d'oxyde de fer resté sur le papier, et ensuite celui qui se trouve dans le vase à précipitation. La dissolution étant complète, le filtre est lavé avec de l'ammoniaque étendue (qu'on laisse couler dans le verre à précipitation), pour être sûr qu'il ne renfermera plus d'acide chlorhydrique libre au moment où l'on y portera un nouveau précipité; car, avec quelques soins, le même filtre peut servir pour toute l'opération.

L'hydrate d'oxyde de fer est alors précipité de nouveau, à froid, par de l'ammoniaque concentrée et en excès, avec laquelle on le laisse en contact pendant quelques heures, ce qui est surtout nécessaire pour le cobalt; la liqueur ayant été étendue avec de l'eau (parce que l'ammoniaque concentrée déchire facilement le filtre), on en sépare le précipité au moyen du même filtre qui a déjà servi précédemment. Cette opération est encore répétée une ou deux fois. On s'assure si elle continue à être nécessaire, en versant dans le liquide filtré quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque jaune; lorsque ce réactif amène une coloration brune, il est indispensable de soumettre le précipité à un nouveau

traitement. C'est le seul moyen d'avoir la certitude que l'hydrate d'oxyde de fer est entièrement débarrassé de nickel et de cobalt.

On a introduit de cette manière dans l'analyse, non-seulement beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, mais aussi de grandes quantités d'eau. Pour parer aux inconvénients qui en résultent, j'évapore à siccité, au bain-marie, les liqueurs provenant de la seconde précipitation et des suivantes; le sel desséché est introduit dans un creuset de porcelaine, et calciné pour chasser le chlorhydrate d'ammoniaque; ensuite on rince le verre avec de l'eau, on évapore cette eau dans le creuset, et on calcine de nouveau le résidu. Cette opération ne doit pas s'exécuter dans une capsule de platine, attendu que pendant l'échauffement du chlorhydrate d'ammoniaque il se réduit du nickel, qui se combine avec le platine et forme sur la capsule des taches qu'on parvient difficilement à faire disparaître.

Le résidu resté dans le creuset et qui, outre le nickel et le cobalt, contient aussi de la magnésie, de la chaux et des alcalis, si ces matières existaient dans la substance analysée, est traité par l'acide chlorhydrique concentrée ou, au besoin, — vu que la dissolution se fait difficilement dans l'acide chlorhydrique, — par l'eau régale. Après que l'acide surabondant a été chassé par évaporation au bain-marie, la solution est réunie avec la liqueur provenant de la première précipitation et qui avait été mise à part.

L'hydrate d'oxyde de fer obtenu est bien lavé, séché, calciné et pesé, puis, pour vérification, humecté avec de l'acide nitrique, calciné, et pesé de nouveau. On en prend alors un poids déterminé qu'on réduit en poudre très fine et qu'on fond dans un creuset d'argent avec de l'hydrate de soude, pour le dosage de l'alumine.

D'après mon expérience personnelle, cette méthode, qui certes n'a aucune prétention à l'élégance, est, parmi toutes celles qu'on a proposées jusqu'ici, la seule qui permette d'obtenir l'oxyde de fer exempt de nickel et de cobalt. En l'appliquant aux dissolutions indiquées ci-dessus, j'ai retrouvé de 99,7 à 100,5% du fer employé, 99,4, 99,1 et 99,0 du nickel employé, et 99,8, 100,2 et 99,0 du cobalt employé; résultats qui peuvent être regardés comme très satisfaisants, lorsqu'on les compare à ceux que j'ai mentionnés précédemment.

---

RECHERCHES  
SUR LES MURMURES VASCULAIRES,

PAR

E. J. M. NOLET.

---

Après que MM. Volkmann, Weber, Donders et autres eurent étudié et ramené à leurs bases physiques les phénomènes du mouvement des liquides dans des tubes inextensibles ou élastiques, de diamètre égal ou inégal, simples ou branchus; après que, en un mot, la théorie actuelle du mouvement du sang dans le système vasculaire eut été fondée, le besoin se fit sentir de mettre en harmonie avec cette théorie celle des murmures que l'on perçoit quelquefois dans le cœur et dans les vaisseaux.

Les opinions les plus diverses et même les plus opposées avaient été émises au sujet de l'origine et de la nature de ces bruits vasculaires, et il ne manquait pas non plus de recherches expérimentales ayant pour but d'élucider la question, — mais le résultat de ces recherches avait été très peu satisfaisant. Comme on ignorait les lois du mouvement des liquides, les opinions émises étaient souvent dénuées de tout fondement physique, et les problèmes qu'on avait essayé de résoudre par l'expérience avaient été mal posés. Dans ces conditions il n'était pas étonnant que la solution n'eût pu être obtenue. La question n'avait pas été étudiée sous le rapport physique, et les expériences ne pouvaient par conséquent conduire au résultat qu'on avait en vue.

Lorsqu'un liquide est chassé à travers un tube, il y a à distin-

guer: 1°. la force motrice qui pousse le liquide, 2°. la vitesse avec laquelle le liquide s'avance et 3°. la pression latérale que le liquide exerce sur la paroi et dont dépend aussi, en cas de tubes à parois extensibles, la tension de la paroi. Or, tout ce que faisaient connaître les recherches exécutées, c'est qu'un rétrécissement ou un élargissement subit du lit du courant donne lieu à un murmure dans certaines circonstances; mais il était impossible d'en déduire quelles sont ces circonstances, quelle est l'influence qu'exercent sur les bruits la force motrice, la vitesse du courant et la pression latérale.

M. Heynsius est le premier qui, en 1854 <sup>1)</sup>, ait étudié la question au point de vue physique, et qui ait montré l'influence des facteurs susdits sur la production des murmures. Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, les recherches faites dans cette direction fournirent immédiatement la solution de plusieurs parties du problème. M. Heynsius constata entre autres les faits suivants:

1°. Lorsqu'un liquide (eau) se meut dans un tube dont le diamètre présente un changement brusque, un murmure prend naissance en arrière du rétrécissement ou à l'endroit de l'élargissement, par conséquent dans la section relativement plus large. Par là se trouvait réfutée péremptoirement l'hypothèse universellement admise en 1854, et encore assez répandue aujourd'hui, d'après laquelle le murmure résulterait du frottement du liquide contre la paroi.

2°. La pression latérale, — et par conséquent pour les tubes élastiques la tension de la paroi, — n'exerce pas d'influence. En 1854 on croyait généralement que les parois des veines sont trop peu tendues pour entrer en vibration et, par suite, que les artères seules peuvent être le siège de murmures. La constatation du fait que la pression latérale est sans influence, mit hors de doute que les bruits peuvent prendre naissance aussi bien dans les veines que dans les artères.

3°. La vitesse du courant est la seule condition dont

<sup>1)</sup> *Bijdrage tot eene physische verklaring van de abnormale geruischen in het vaatstelsel*, dans: *Ned. lancet*, t. IV, p. 20.

dépende la production du murmure. Lorsque cette vitesse s'abaisse au-dessous d'une certaine limite, le murmure cesse d'être perçu. Vient-elle au contraire à augmenter, l'intensité du bruit croît dans la même proportion.

4<sup>o</sup>. La cause du murmure se trouve dans un mouvement particulier du liquide. La paroi n'exerce aucune influence. C'est donc véritablement un bruit de liquide.

Sans avoir connaissance des recherches de M. Heynsius, M. Weber, en 1855 <sup>1)</sup>, reprit la question au même point de vue. Les résultats de M. Weber concordent en beaucoup de points avec ceux de M. Heynsius. Il trouva également que le phénomène dépend uniquement de la vitesse du courant. Mais sous d'autres rapports, notamment en ce qui concerne les phénomènes accompagnant le mouvement des liquides dans des tubes de largeur uniforme, et aussi en ce qui regarde la cause proprement dite du murmure, les opinions des deux auteurs divergent entre elles. Après les recherches de M. Weber, parurent celles de M. Chauveau <sup>2)</sup>, dans lesquelles toutefois la question était plutôt traitée physiologiquement, — par des expériences sur les animaux, — que physiologiquement. M. Marey <sup>3)</sup> s'occupa également de ce sujet. En 1868, M. Thamm <sup>4)</sup> publia un travail dans lequel les résultats de Heynsius et de Weber étaient comparés entre eux et soumis à une nouvelle vérification expérimentale. Enfin en 1869 parut une courte notice de M. P. Niemeijer <sup>5)</sup>, dont les principes ont été développés davantage dans son *Handbuch der theor. u. clinischen Percussion u. Auscultation*, 1870.

<sup>1)</sup> *Physikalische und physiologische Experimente über die Entstehung der Geräusche in den Blutgefässen*, dans: *Archiv. f. physiol. Heilkunde*. T. XIV, p. 41.

<sup>2)</sup> *Etudes pratiques sur les murmures vasculaires etc.*, dans: *Gazette médicale de Paris*, 1863.

<sup>3)</sup> *Physiologie médicale de la circulation du sang*, 1863.

<sup>4)</sup> *Beiträge zur Lehre über Venenpuls und Gefässgeräusche*, *Inaug. Diss.*, Königsberg, 1868. Publié également dans la *Berliner Klin-Wochenschrift*. 1869 No. 15.

<sup>5)</sup> *Entwurf einer einheitlichen Theorie der Herz-, Gefäss- und Lungengeräusche*, dans: *Deutsches Archiv f. Klin-Med.*, T. VII.

M. Heynsius, dans ses recherches, n'avait disposé que de moyens très imparfaits. La hauteur de pression ou force motrice, qu'il avait pu employer, était peu considérable, — 2 mètres tout au plus, — et il était aussi très limité dans le choix de ses tubes, attendu que ceux-ci ne devaient pas être plus larges que les robinets de son vase de pression, lesquels n'avaient que 6 millimètres d'ouverture. N'ayant pu se procurer les appareils convenables, il avait dû renoncer à mesurer la vitesse de courant nécessaire pour la production d'un murmure dans des circonstances déterminées.

Mon travail a été entrepris dans des conditions plus favorables, le Laboratoire physiologique de Leyde m'ayant offert tous les secours désirables. Le réservoir d'eau du Laboratoire, qui est placé au grenier à 14 mètres au-dessus du sol, et qui contient environ 4 mètres cubes d'eau pouvant être incessamment remontés à l'aide d'une pompe foulante, me donnait le moyen d'opérer avec de très grandes vitesses et en même temps, sans l'intermédiaire de robinets, avec des tubes de toutes sortes de diamètres. Les progrès de l'industrie depuis 1854 me vinrent aussi très heureusement en aide pour mes recherches. Le besoin journalier de tubes propres à conduire l'eau sous des pressions notables a eu pour résultat des perfectionnements importants dans la fabrication de ce produit, de sorte que j'ai pu disposer de tubes de toute espèce de longueur, de diamètre et de parois, chose à laquelle il ne fallait pas songer en 1854.

Dans ces conditions, on comprendra que j'aie saisi avec empressement l'occasion qui m'était offerte par M. le professeur Heynsius de soumettre la question à un nouvel examen. Pour l'exposition des résultats de mon travail je parlerai successivement :

1°. Des murmures auxquels donne lieu le mouvement des liquides dans des tubes de diamètre égal.

2°. Des murmures auxquels donne lieu le mouvement des liquides dans des tubes de diamètre inégal.

3°. De la cause physique des bruits observés.

4°. De l'application des résultats obtenus aux phénomènes qui se manifestent dans le système vasculaire.



## 1°. Des murmures auxquels donne lieu le mouvement des liquides dans des tubes de diamètre égal.

A la fin de son Mémoire de 1854 M. Heynsius écrivait: „Le besoin se fait tout particulièrement sentir de déterminations numériques sur l'influence de la vitesse, pour l'exécution desquelles les moyens matériels m'ont manqué.” Comme je pouvais disposer de tous les moyens nécessaires, je voulus examiner en premier lieu si réellement, avec des vitesses plus grandes que celles dont M. Heynsius avait pu faire usage, des murmures se produisent dans des tubes de diamètre uniforme, et dans le cas, — assez probable après les recherches de M. Weber et de M. Thamm, — où la réponse serait affirmative, je me proposai de déterminer la limite, c'est-à-dire la vitesse la plus petite pour laquelle le bruit se fait entendre.

M. Weber avait déjà donné quelques déterminations à ce sujet. Il communique que dans les tubes ci-dessous, sans aucun rétrécissement, un murmure était perçu lorsque la vitesse était telle que 581 cc. s'écoulaient dans le temps indiqué.

| TUBE. | Diamètre intérieur en mm. | Section intérieure en mm. □ | Temps nécessaire pour l'écoulement de 581 c. c. | P. c. vitesse du courant par l" en mm. |
|-------|---------------------------|-----------------------------|---|--|
| E     | 10¼                       | 82                          | 9½ sec.   | 741 <sup>1)</sup>                      |
|       | 13½                       | 143                         | 9 „   | 451 <sup>1)</sup>                      |
| C     | 21½                       | 362                         | 3 „   | 533                                    |
| B     | 30½                       | 730                         | 2 „   | 398                                    |
| A     | 39¾                       | 1240                        | 1 „   | 469                                    |

Il déduisit de là que les tubes de diamètre uniforme donnent aussi naissance à un murmure lorsque la vitesse du courant est suffisamment grande, et que, *ceteris paribus*, cette vitesse doit

<sup>1)</sup> Dans le tableau de M. Weber, probablement par suite de négligences de correction, se trouvent des erreurs de tout genre. C'est ainsi qu'au lieu des chiffres 451 et 741, qui expriment la vitesse réelle, on y voit les nombres 441 et 688.

être plus considérable à mesure que le tube est plus étroit et sa surface interne plus lisse. En ce qui concerne ces points essentiels, mes résultats s'accordent avec ceux de M. Weber, mais sous d'autres rapports ils s'en écartent assez notablement. Avant de les communiquer, je décrirai la méthode qui a été suivie dans mes expériences.

J'ai employé des tubes de caoutchouc vulcanisé et des tubes métalliques, dits *de composition*, de différents diamètres intérieurs et de différentes épaisseurs. J'aurais volontiers expérimenté aussi avec des tubes de verre, qui auraient eu l'avantage de laisser observer à leur intérieur le mouvement du liquide, mais j'ai dû y renoncer à cause des grandes difficultés que présentent la fabrication et la manipulation de tubes de verre d'un diamètre uniforme lorsque la longueur est un peu considérable.

La surface interne des tubes de caoutchouc n'était pas chez tous également lisse; les plus minces étaient ordinairement les plus unis; quelques-uns des plus épais avaient même une surface très inégale, par suite de l'existence d'une suture sur toute leur longueur, à l'endroit où les deux bords de la paroi étaient soudés. Au moment même où mes expériences commencèrent, on introduisait dans le commerce une nouvelle espèce de ces tubes, qui étaient exempts de la suture en question. C'est avec ces tubes, qui sont aussi très lisses à l'intérieur, qu'ont été faites la plupart de mes recherches, mais, pour certaines dimensions, je ne pus en obtenir du même genre.

Comme liquide j'ai employé exclusivement l'eau dans mes expériences. Il est vrai que ce liquide ne répond pas au contenu du système vasculaire, mais j'ai cru pouvoir ranger le poids spécifique et le degré de fluidité parmi les facteurs qui n'influent sur le mouvement du liquide que pour autant qu'ils modifient la vitesse.

Il s'agissait maintenant de décider de quelle manière l'eau serait conduite dans les tubes. Les premiers expérimentateurs avaient chassé le liquide dans les tubes au moyen d'une seringue. MM. Corrigan et Heynsius, ayant reconnu les défauts de cette méthode, firent usage d'un vase de pression, et M. Thamm suivit

leur exemple. M. Weber laissait couler l'eau d'un vase supérieur dans un autre placé à un niveau plus bas, et il réglait la hauteur de pression en faisant varier la distance mutuelle des deux vases. Le Laboratoire physiologique m'offrait, ainsi que je l'ai déjà dit, une excellente occasion de mettre le même moyen en pratique, grâce au réservoir placé à l'étage supérieur du bâtiment et dont la capacité, d'au moins 40 hectolitres, pouvait être remplie à l'aide d'une pompe foulante. Je disposais ainsi d'une hauteur de chute de plus de 14 mètres, que je pouvais utiliser en entier, vu que mes tubes avaient une longueur au moins égale. Dès l'abord toutefois j'éprouvai une déception. Lorsqu'on laissa descendre l'eau par un des tubes de caoutchouc du réservoir dans la citerne, on constata en effet que le tube s'affaissait en différents endroits, et même sur quelques points si fortement, que les parois opposées étaient presque en contact et que la capacité intérieure du tube se trouvait singulièrement réduite; dans de pareilles conditions, il va sans dire que la perception d'un murmure n'avait absolument aucune valeur. Quand un liquide coule par un siphon, il se produit donc une pression négative, qui, surtout lorsque la différence de niveau est grande, peut être très considérable, ainsi que me l'ont appris des déterminations manométriques. Les tubes s'affaissent surtout très rapidement lorsque leurs parois sont minces. Avec des tubes épais cet inconvénient se fait sentir moins vite, et le phénomène disparaît aussi dans les tubes minces aussitôt qu'on rétrécit l'orifice d'écoulement ou qu'on diminue suffisamment la différence de hauteur entre l'orifice d'entrée et celui de sortie. En observant ces précautions, j'ai pu continuer les expériences par la méthode en question, mais pour obtenir une certitude complète, j'ai expérimenté en même temps sous des pressions positives. A cet effet je me suis servi d'un vase de pression d'une hauteur de 5,50 mètres et d'un diamètre de 0,3 mètre, qui pouvait être mis en communication avec le réservoir d'eau et maintenu ainsi en cas de besoin à un niveau constant. Les tubes étaient reliés à ce vase directement, sans robinets, afin d'éviter tout rétrécissement à l'orifice d'entrée.

Comme les tubes avaient une longueur assez considérable, — la plupart mesuraient plus de 18 mètres, — la hauteur de pression pouvait être modifiée dans de larges limites, en faisant varier la différence de hauteur entre le niveau du liquide dans le vase de pression et l'orifice d'écoulement. On avait soin, bien entendu, qu'aucune brisure ne se produisît dans le tube.

La vitesse du courant se déduisait de la section intérieure du tube, combinée avec la quantité de liquide qui s'écoulait en un nombre donné de secondes.

Souvent cette section intérieure ne put être mesurée, parce que l'existence d'une suture rendait sa forme irrégulière. Dans ce cas j'ai pesé le tube d'abord à l'état vide et ensuite après qu'il avait été rempli avec de l'eau; la différence des deux pesées, combinée avec la longueur de la colonne d'eau, permettait alors de calculer la section intérieure du tube.

De même que MM. Weber et Thamm, j'ai perçu nettement un murmure dans des tubes de diamètre uniforme, aussitôt que l'eau se mouvait avec une vitesse suffisamment grande. Peu importait que les tubes fonctionnassent comme siphons ou qu'ils fussent reliés au vase de pression, — que le liquide coulât par conséquent sous pression positive ou sous pression négative, — cela n'apportait aucune différence au résultat. On trouva en général que le murmure ne se fait entendre que lorsque la vitesse du courant est très considérable.

Avant de communiquer les chiffres obtenus, j'ai encore une observation à présenter. Comme MM. Heynsius, Weber et Thamm l'ont déjà mentionné avec raison, il est extrêmement difficile d'indiquer le moment où un murmure se manifeste ou disparaît. Tel observateur croit encore entendre le bruit, lorsqu'un autre le regarde comme déjà évanoui. La même personne n'a pas l'ouïe également fine à des moments différents. En dépit de toutes les mesures de précaution, il reste des influences perturbatrices du dehors, de sorte que, pour bien faire, il faudrait opérer dans le silence de la nuit. Toutes ces circonstances défendent d'attribuer une valeur absolue aux chiffres qu'on obtient

pour la vitesse de courant nécessaire. Ils n'expriment cette vitesse que d'une manière approchée.

Tubes de diamètre uniforme.

|                                    | Diamètre intérieur<br>en mm. | Section<br>intérieure en<br>mm. □ | Vitesse minimum, en mm. et par<br>1", donnant lieu à la perception<br>d'un murmure. |                  |
|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---|------------------|
|                                    |                              |                                   | Avec le vase<br>de pression.  | Comme<br>siphon. |
| Tube de caoutchouc A <sup>1)</sup> | 12                           | 113                               | —   | —                |
| " " " B                            | 13,6                         | 145                               | 2607  | —                |
| " " " C                            | 13,8                         | 150                               | 1250  | 1300             |
| " " " D                            | 14                           | 154                               | 2191  | 2069             |
| " " " E                            | 18,75                        | 276                               | 1721  | 1623             |
| " " " F                            | 19,75                        | 305                               | 1432  | 1687             |
| " " métal G                        | 10                           | 78,5                              | —   | 2158             |
| " " " H                            | 18                           | 254                               | 1968  | —                |

Les tubes sur lesquels j'expérimentai avaient tous une longueur considérable, ce qui n'était pas sans importance pour la netteté de l'observation, — à cause des bruits incommodes qui se produisent facilement au point où l'eau s'échappe, — mais ce qui d'un autre côté avait l'inconvénient de donner une assez forte valeur à la résistance que le liquide éprouvait dans son mouvement. Par suite de cette résistance il me fut impossible, malgré les 5,50 mètres d'eau qui constituaient la force motrice, de produire dans le tube A une vitesse suffisante pour donner naissance à un murmure. La plus grande vitesse qui fut atteinte avec le vase de pression s'élevait à 1216 mm.; en employant le tube comme siphon, la vitesse put être portée à 1703 mm., mais, même dans ce cas, aucun bruit ne fut entendu.

Le prix de pareils tubes est assez élevé et, sauf le tube E, dont je fis l'acquisition, tous les autres furent mis obligeamment

<sup>1)</sup> Parmi ces tubes de caoutchouc, E, fait selon un nouveau procédé, n'avait pas de suture longitudinale et présentait à l'intérieur une surface passablement unie et lisse. B et D offraient les mêmes qualités à un degré peut-être encore plus marqué. Les autres tubes avaient une surface plus inégale et montraient une suture. Parmi ceux-ci, le tube C était particulièrement rugueux.

à ma disposition par le fabricant; toutefois, à la condition très légitime de ne rien changer à leur longueur, telle qu'elle est requise pour les usages ordinaires. Pour cette raison j'ai dû renoncer à augmenter la vitesse du courant dans le tube A, en ne faisant parcourir au liquide qu'une partie de sa longueur, ce qui m'eût permis peut-être de déterminer aussi pour ce tube la vitesse minimum qui donne naissance à un murmure.

Je n'ai pas cru devoir opérer sur les tubes minces et peu résistants dont on se sert ordinairement dans les laboratoires pour conduire les gaz, etc. La laxité de leurs parois les rend tout à fait impropres à être employés sous forme de siphon dans ces expériences, et quand on veut les relier au vase de pression, il est extrêmement difficile, sinon impossible, d'éviter toute altération de leur section intérieure près du point de jonction; par suite de la grande vitesse que doit recevoir le courant, il existe en ce point une forte pression latérale, qui produit sur le tube une distension assez considérable. Il est clair que dans de pareilles conditions la détermination n'aurait aucune espèce de valeur.

Les tubes dont j'ai fait usage étaient assez résistants pour ne pas céder à cette pression, ce qui donne lieu de croire que les déterminations méritent confiance.

On remarquera que mes chiffres sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus par M. Weber, et je ne puis m'empêcher de présumer que cette différence est due en partie à ce que dans les expériences de M. Weber, où sans aucun doute les liquides passaient le plus souvent par des tubes de caoutchouc à parois minces, fonctionnant comme siphons, de petits étranglements se sont produits par les causes ci-dessus indiquées. L'assertion de M. Thamm, qu'un murmure se fait entendre dans un tube de 6 mm. de diamètre et de 4 mètres de longueur, la hauteur de pression étant d'environ 1 mètre, ne s'accorde pas non plus avec mes résultats. M. Thamm opérait avec un vase de pression. Peut-être que dans ses expériences le passage du vase au tube ne se faisait pas d'une manière parfaitement régulière. En effet, une légère altération de la section intérieure, qui peut si facilement se produire

au point de jonction, suffit déjà, comme nous le verrons au paragraphe suivant, pour qu'un murmure prenne naissance avec une vitesse de courant beaucoup moindre.

Mes chiffres montrent en outre que la production des murmures dans les tubes de métal exige une vitesse de courant encore plus grande que dans les tubes de caoutchouc, et que dans ces derniers la vitesse nécessaire est d'autant moindre que leur surface interne est plus rugueuse. Les chiffres semblent indiquer aussi que la section intérieure n'est pas sans influence. Il est difficile toutefois d'acquérir une parfaite certitude à cet égard, car il faudrait pour cela avoir deux tubes de diamètres différents, dont la surface interne se trouvât exactement dans le même état, ce qui naturellement est impossible. Je suis pourtant disposé à croire que M. Weber a raison, lorsqu'il dit que la vitesse de courant nécessaire est d'autant plus grande que le diamètre est plus petit. Les résultats obtenus avec le tube C font exception sous ce rapport, mais la surface interne de ce tube était particulièrement rugueuse, tandis que dans le tube B, au contraire, cette surface était très lisse et unie. Dans tous les autres cas nous voyons la vitesse du courant croître assez régulièrement à mesure que la section intérieure du tube diminue.

Les différences que présentent les chiffres obtenus, suivant que la pression était positive ou négative, n'ont aucune signification; elles ne sont pas plus grandes que celles qu'on trouve en opérant avec le même tube, dans les mêmes conditions.

Les tubes de composition avaient tous les deux une surface extrêmement lisse. Il n'y a pas de doute que ces tubes ne donnent également lieu à des murmures, lorsque le courant qui les traverse a une vitesse suffisante; mais on éprouve de grandes difficultés à déterminer la vitesse exigée, parce que tous les bruits étrangers se propagent avec beaucoup de force le long des parois de ces tubes, ce qui rend la détermination, même approximative, presque impossible.

Lorsqu'un murmure est perçu dans un tube de diamètre uniforme, son intensité est la même dans toutes les parties du tube.

Avec mes tubes longs de 18 mètres et plus encore, on ne saisissait aucune différence dans l'intensité du murmure, soit qu'on auscultât au voisinage immédiat de l'orifice d'écoulement, ou tout près du vase de pression ou du réservoir d'eau. C'est là un point de grande importance pour l'explication de la vraie cause du bruit.

---

2°. Des murmures auxquels donne lieu le mouvement des liquides dans des tubes de diamètre inégal.

---

La production des murmures, dans le cas où le tube offre un rétrécissement, a aussi été l'objet de quelques recherches de la part de M. Weber. Toutefois la méthode suivie n'était pas heureuse. M. Weber n'examina pas quelle était, avec un rétrécissement donné, la vitesse de courant nécessaire pour qu'un murmure prît naissance; il chercha seulement pour quel rétrécissement le murmure était entendu avec le plus ou avec le moins de force, sans se préoccuper des changements que cet étranglement apportait à la vitesse du courant.

Je voulus déterminer au contraire le degré de vitesse que le courant doit avoir dans un tube de largeur connue, avec un rétrécissement donné, pour qu'un murmure se produise. Comme M. Weber, de même que M. Corrigan, attribue de l'influence à la grandeur de l'orifice d'écoulement et à l'existence d'un second rétrécissement, je pratiquai à mes tubes deux étranglements, en des points inégalement éloignés du vase de pression.

L'expérience m'apprit bientôt qu'un murmure se fait entendre, non-seulement en arrière du rétrécissement, comme l'avaient déjà reconnu MM. Corrigan et Heynsius, mais aussi en avant, de sorte que j'eus à mesurer la vitesse correspondant à la production du murmure tant en deçà qu'au delà du changement de diamètre. Je cherchai aussi à déterminer la vitesse pour laquelle commence à se faire sentir le frémissement qui accompagne les murmures intenses.



La question fut étudiée sous un double aspect, savoir, en déterminant la vitesse 1°. pour des tubes localement rétrécis et 2°. pour des tubes localement élargis.

A. Expériences avec des tubes localement rétrécis.

Le tube de caoutchouc E, dont la section intérieure était de 276 millim. carrés, reçut deux pièces plus étroites, placées respectivement à 1<sup>m</sup>,75 et à 12<sup>m</sup>,95 du vase de pression, et dont la seconde se trouvait à 0<sup>m</sup>,66 de l'orifice d'écoulement. On se rappellera que ce tube dans son état primitif, sans rétrécissement, faisait entendre un murmure lorsque la vitesse du courant s'élevait à 1721 mm. en 1". Avec les rétrécissements ci-dessous spécifiés, on obtint au contraire les résultats suivants :

| Section int. des rétrécissements<br>en mm. □ . . . . .                               | Vitesse de courant nécessaire,<br>en mm. et par 1". |       |      |      |      |
|--|---|-------|------|------|------|
|  | 220   | 136   | 67   | 32   | 16   |
| Diamètre de cette sect. en mm.   | 16.75   | 13.20 | 9.25 | 6.40 | 4.50 |
| Rapport approché entre la<br>section du rétrécissement<br>et celle du tube . . . . . | 4/5   | 1/2   | 1/4  | 1/9  | 1/17 |
| Murmure en avant du 1 <sup>er</sup> rétréc.  | 939   | 611   | 362  | 164  | 130  |
| " " arrière " " "  | 973   | 605   | 385  | 158  | 124  |
| " " avant " 2 <sup>e</sup> "   | 939   | 515   | 362  | 282  | 213  |
| " " arrière " " "  | 1019  | 526   | 385  | 232  | 130  |
| Frémisss. en avant du 1 <sup>er</sup> rétréc.  | 1786  | 515   | 362  | 271  | 130  |
|  |   | 694   | 351  | 249  |      |
|  |   | 605   | 362  | 271  |      |
|  |   | 577   |      |      |      |
|  |   | 694   | 351  | 249  |      |
|  |   | 605   | 362  | 271  |      |
|  |   | 577   |      |      |      |
|  |   | 1359  | 860  | 339  |      |
|  |   | 1449  |      |      |      |

|   | Vitesse de courant nécessaire,<br>en mm. et par 1". |      |     |     |     |
|---|---|------|-----|-----|-----|
| Frémisss. en arrière du 1 <sup>er</sup> rétréc. | 1786  | 1477 | 724 | 337 | 204 |
|   |   | 1448 | 679 | 339 | 181 |
|   |   | 1268 |     |     |     |
| „ „ avant „ 2 <sup>e</sup> „                    | 1698  | 1630 | 724 | 414 | 351 |
|   |   | 1449 | 837 | 430 |     |
|   |   | 1268 |     |     |     |
| „ „ arrière „ „ „                               | 1698  | 1325 | 724 | 414 | 204 |
|   |   | 1630 | 679 | 430 | 204 |
|   |   | 1268 |     |     |     |
|   |   | 1415 |     |     |     |

Ces déterminations montrent clairement que, lorsqu'il existe un rétrécissement, la vitesse de courant, nécessaire pour la production d'un murmure, est beaucoup plus petite que dans le cas contraire, et que cette vitesse diminue à mesure que le rétrécissement est plus considérable.

Il en ressort en outre avec probabilité qu'un murmure prend naissance, non-seulement en arrière, mais aussi en avant du rétrécissement, et que les vitesses de courant correspondantes ne diffèrent pas très notablement entre elles. Dans ces expériences, toutefois, les rétrécissements étaient constitués par des tubes de verre longs de 5 centim. seulement, et cette faible longueur laissait subsister quelques doutes concernant l'exactitude de l'observation: le murmure perçu en arrière du rétrécissement pouvait avoir été propagé le long du tube de verre. Pour ce motif, une expérience fut instituée dans laquelle cette source d'erreur était éliminée. Des tubes de verre des mêmes dimensions que précédemment furent adaptés à l'extrémité du tube de caoutchouc, de sorte que, si un murmure se faisait entendre, il ne pouvait provenir d'un point situé au-delà de la partie rétrécie; j'espérais aussi pouvoir constater de cette manière si en avant du rétrécissement le murmure prend naissance pour la même vitesse de courant. Je trouvai ainsi:

|  | Vitesse de courant nécessaire,<br>en mm. et par 1". |      |     |      |
|--|---|------|-----|------|
| Rapport approché entre la section du rétrécissement et celle du tube . . | 1/2   | 1/4  | 1/9 | 1/17 |
| Frémissement en avant du rétrécissem.                                    | 1675  | 1472 |     | 351  |
| Murmure " " " "  | 724   | 362  | 181 | 113  |

Il résulte donc de cette expérience que réellement un murmure se forme aussi en avant de la partie rétrécie. Mais les chiffres n'indiquent pas avec certitude s'il faut pour cela une vitesse de courant plus ou moins grande qu'en arrière du rétrécissement.

Le tube E, dont on s'était servi, avait une épaisseur de parois de 3,5 mm. L'expérience fut répétée avec des tubes plus minces, afin de reconnaître si l'épaisseur des parois exerce quelque influence.

Tube de caoutchouc B. Section intérieure 145 mm. □. Epaisseur des parois 2 mm. Pièce de rétrécissement à 1,3 m. de distance du vase de pression.

|  | Vitesse de courant nécessaire,<br>en mm. et par 1". |     |     |
|--|---|-----|-----|
| Section int. du rétrécissement en mm. □  | 44  | 34  | 17  |
| Diamètre de cette section en mm. . . . .   | 7.5   | 6.6 | 4.7 |
| Rapport approché entre la section du rétrécissement et celle du tube . . . , . . . . | 3/10  | 1/4 | 1/8 |
| Murmure en avant du rétrécissement . .   | 776   | 438 | 345 |
| " " arrière " " . .  | 503   | 258 | 200 |
| Frémissement en avant du " " . .   | 991   | 572 | 438 |
| " " arrière " " . .  | 604   | 337 | 250 |

Tube de caoutchouc I. Section intérieure 53,4 mm. □. Epaisseur des parois 1.5 mm. Deux pièces de rétrécissement, placées respectivement à 1<sup>m</sup>,57 et à 4<sup>m</sup>,27 du vase de pression, de sorte que le dernier rétrécissement se trouvait à 0<sup>m</sup>,8 de l'orifice d'écoulement.

|  | Vitesse de courant nécessaire,<br>en mm. et par 1". |      |
|--|---|------|
| Section int. des rétrécissements en mm. □ . . .                                | 26  | 5    |
| Diamètre de cette section en mm. . . . .                                       | 5,75  | 2,5  |
| Rapport approché entre la section du rétrécissement et celle du tube . . . . . | 1/2   | 1/10 |

|   | Vitesse de courant nécessaire,<br>en mm. et par 1 <sup>r</sup> . |     |
|---|--|-----|
|   |  |     |
| Murmure en avant du 1 <sup>er</sup> rétrécissement      | 760  | 468 |
|   | 730  | 294 |
| " " arrière " " "                                       | 687  | 215 |
|   | 600  | 160 |
| " " avant " 2 <sup>e</sup> "                            | 906  | 437 |
|   | 830  | 300 |
| " " arrière " " "                                       | 702  | 159 |
|   | 716  | 117 |
| Frémissement en avant du 1 <sup>er</sup> rétrécissement | 1039   | 625 |
|   | 958  | 458 |
| " " arrière " " "                                       | 830  | 248 |
|   | 780  | 225 |
| " " avant " 2 <sup>e</sup> "                            | 1250   | 585 |
|   | 1023   | 435 |
| " " arrière " " "                                       | 777  | 265 |
|   | 730  | 215 |

Ces dernières expériences montrent qu'avec des tubes à parois minces le frémissement se fait sentir pour une vitesse de courant moindre qu'avec des tubes à parois épaisses. De plus, avec des tubes à parois minces, on peut constater clairement que, en avant de la partie rétrécie, le murmure demande, pour prendre naissance, une vitesse de courant plus grande qu'en arrière de cette même partie. Toutefois les difficultés ne sont pas entièrement levées.

Les partisans de l'opinion, que les murmures auxquels donnent lieu les rétrécissements sont dus à des vibrations du liquide qui s'écoule, peuvent objecter que le murmure, perçu en avant du rétrécissement situé vers l'extrémité du tube, est produit par des vibrations de la veine fluide; les expériences rapportées en dernier lieu sont elles-mêmes susceptibles d'être expliquées de cette manière, attendu que les parties rétrécies n'avaient que 5 centim. de longueur, et que le murmure, même s'il prenait sa source uniquement au delà du rétrécissement, pourrait facilement se propager jusqu'en deçà de ce point.

Je cherchai d'abord à élucider la question en donnant aux parties rétrécies plus de longueur. Je répétai l'expérience avec le tube E, en employant des pièces de rétrécissement en verre longues de 50 centim. Les résultats obtenus furent les suivants :

Vitesse de courant nécessaire,  
en mm. et par 1".

|   |       |       |      |      |
|---|-------|-------|------|------|
| Section int. du rétrécissem. en mm. □                                 | 146   | 75    | 37   | 20   |
| Diamètre de la section en mm.   | 13,64 | 9,80  | 6,90 | 5,04 |
| Rapport approché entre la section du rétrécissement et celle du tube. | 10/19 | 10/37 | 2/15 | 1/14 |
| Murmure . . . . .   | 810   | 407   | 226  | 119  |

Ces nombres concordent très bien avec ceux obtenus précédemment, et je pus aussi me convaincre aisément qu'en deçà du rétrécissement le murmure était plus faible qu'au delà, et qu'il disparaissait plus vite lorsque la vitesse du courant diminuait; mais il me fut impossible d'exprimer cette différence en chiffres.

Je reconnus toutefois que, en dépit de la plus grande longueur des tubes de verre, le murmure se propageait sur toute leur étendue, et il n'était par conséquent pas suffisamment prouvé qu'un murmure se formât réellement en deçà du rétrécissement. Je remplaçai donc les tubes de verre par des pièces de rétrécissement en caoutchouc, et de cette manière il me fut facile d'acquérir une certitude complète, à condition que les parois de ces pièces fussent non rigides, mais molles et douces. Au milieu d'une pareille pièce de rétrécissement, longue de 3 mètres, on ne percevait aucune trace de murmure, tandis qu'en avant et en arrière de la pièce un bruit intense se faisait entendre.

Par là, il est donc mis hors de contestation qu'un murmure prend aussi naissance en avant du point rétréci; je puis ajouter, avec pleine confiance, que, pour une même vitesse de courant, ce murmure est inférieur en intensité à celui dont l'origine est au delà du rétrécissement, et que, en cas de vitesse décroissante, il disparaît aussi plus rapidement. Je ne puis toutefois donner l'expression numérique de cette différence. Les chiffres communiqués ci-dessus n'ont aucune valeur sous ce rapport,

attendu que, dans les expériences dont ils découlent, les parties rétrécies avaient peu de longueur, de sorte que le murmure produit en arrière du rétrécissement a pu fort bien se propager et vicier les résultats. Si l'on voulait déterminer avec exactitude la vitesse de courant nécessaire en chacun des deux points, il faudrait employer comme pièces de rétrécissement de longs tubes de caoutchouc, et constater chaque fois l'absence de tout murmure sur les tubes vers le milieu de leur longueur. Je n'ai pas été dans le cas de faire de nouvelles recherches par cette méthode.

Dans l'expérience où je me suis servi du tube de caoutchouc comme pièce de rétrécissement, j'ai encore eu l'occasion de m'assurer de la justesse de cette observation de M. Chauveau, que, *ceteris paribus*, le murmure est perceptible à une plus grande distance dans le sens suivi par le courant que dans le sens opposé. Par contre, je ne puis en aucune façon confirmer l'assertion de M. Weber, que le murmure disparaît aussitôt qu'on pratique un second rétrécissement, égal au premier, en un point plus éloigné, c'est-à-dire plus près de l'orifice d'écoulement. Ainsi que l'indiquent les tableaux, deux de mes tubes présentaient chacun deux rétrécissements égaux, séparés par des intervalles très différents. Dans un des cas la distance entre les deux étranglements était de 2,7 mètres, dans l'autre elle s'élevait à 11,2 mètres. Or, j'ai toujours perçu le murmure à la fois aux deux points rétrécis. Le second rétrécissement a seulement pour effet d'augmenter la résistance, et de diminuer par conséquent la vitesse du courant; il n'exerce aucune autre influence.

#### B. Expériences avec des tubes localement élargis.

J'expérimentai avec le tube E, dont la section intérieure était de 276 millim. carrés, et auquel j'adaptai successivement 4 pièces d'élargissement en caoutchouc vulcanisé, qui avaient environ 50 centim. de longueur. Ces pièces étaient fermées aux deux extrémités par des bouchons de bois, percés au centre d'une ouverture, dans laquelle le tube E était fixé de telle sorte qu'il

se terminait à la face interne du bouchon et ne faisait par conséquent pas saillie dans l'espace élargi. La section intérieure des parties élargies était environ 18, 8, 4 et 2 fois plus grande que celle du tube. Je cherchai la vitesse de courant à laquelle correspondait la première audition d'un murmure aux extrémités de la pièce élargie, et je trouvai ainsi :

|  | Vitesse de courant nécessaire dans la pièce élargie, en mm. et par 1". |      |      |      |
|--|--|------|------|------|
| Section int. de l'élargissement en mm. □                               | 5055   | 2246 | 1147 | 576  |
| Diamètre de cette section en mm.                                       | 80   | 53   | 38   | 27   |
| Rapport entre la section de l'élargissement et celle du tube . . . . . | 18,3   | 8,14 | 4,15 | 2,08 |
| Murmure à l'orifice d'entrée . . . . .                                 | 104  | 156  | 251  | 402  |
| "    "    "    de sortie . . . . .                                     |  | 183  | 327  | 554  |
| Frémissement . . . . .   |  | 233  | 501  | 1087 |

Avec l'élargissement le plus considérable aucun murmure ne fut perçu à l'orifice de sortie, et on n'obtint aussi aucun frémissement. Bien que, ici également, j'aie constaté clairement qu'un murmure prend naissance aussi à l'orifice de sortie, — par conséquent en avant du rétrécissement, — je ne puis attribuer une grande valeur aux chiffres communiqués, et cela pour la même raison qui a été indiquée plus haut.

L'expérience fut répétée avec des pièces d'élargissement en zinc de la même longueur, et dont la section intérieure était assez exactement 16, 8, 4 et 2 fois plus grande que celle du tube E.

|  | Vitesse de courant nécessaire dans la pièce élargie, en mm. et par 1". |       |      |       |
|--|--|-------|------|-------|
| Section int. de l'élargissem. en mm. □                             | 4416   | 2208  | 1104 | 552   |
| Diamètre de cette section en mm.                                   | 75   | 53,04 | 37,5 | 26,52 |
| Rapport entre la section de l'élargissement et celle du tube . . . | 16   | 8     | 4    | 2     |
| Murmure à l'orifice d'entrée . . . .                               | 72   | 135   | 249  | 485   |

Avec les pièces d'élargissement en zinc, on pouvait bien constater aussi que le murmure était plus intense à l'orifice d'entrée

qu'à l'orifice de sortie, mais il était tout à fait impossible d'exprimer cette différence en chiffres. Les tubes de métal propagent le son avec tant de force, qu'un bruit provoqué en un point quelconque du tube se fait entendre sur toute sa longueur.

Aucun frémissement ne fut observé sur les pièces d'élargissement en zinc.

Par analogie avec les indications relatives à la production d'un murmure en cas de rétrécissement, j'ai donné ici la vitesse de courant nécessaire dans la pièce élargie. Mais, aussi au point de vue des applications, la signification de ces dernières mesures, où l'on a toujours fait usage du même tube afférent, ressort mieux quand on calcule la vitesse nécessaire, non pour la pièce élargie, mais pour le tube afférent lui-même. On trouve alors que, pour donner lieu à la production d'un murmure, le courant doit avoir dans le tube afférent la vitesse suivante :

Vitesse de courant nécessaire dans le tube afférent, en mm. et par l".

|  |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|
| Avec les pièces d'élarg. en caoutchouc,  |      |      |      |      |
| pour lesquelles la section du tube était |      |      |      |      |
| à celle de l'élargissement comme 1 :     | 18,3 | 8,14 | 4,15 | 2,03 |
| Murmure à l'orifice d'entrée . . . . .   | 1902 | 1268 | 1042 | 837  |
| "    "    "    de sortie . . . . .       | —    | 1494 | 1358 | 1155 |
| Frémissement . . . . .                   | —    | 1902 | 2083 | 2264 |
| Avec les pièces d'élarg. en zinc, pour   |      |      |      |      |
| lesquelles la section du tube était à    |      |      |      |      |
| celle de l'élargissement comme 1 :       | 16   | 8    | 4    | 2    |
| Murmure . . . . .                        | 1152 | 1080 | 996  | 970  |

On voit par là que la vitesse du courant dans le tube afférent doit être plus grande à mesure que l'élargissement devient plus considérable; cette observation est importante, aussi bien au point de vue de la théorie qu'à celui des conséquences pratiques.

Dans les expériences antérieures, où la section était rétrécie, on trouve aussi le plus souvent le même rapport, quand, à l'aide de la valeur obtenue pour la vitesse du courant dans le tube, on calcule la vitesse dans la partie rétrécie: on trouve en



effet qu'ordinairement, à mesure que le rétrécissement est plus considérable, le courant doit avoir dans cette partie une vitesse plus grande, pour donner naissance à un murmure. Mais on rencontre aussi des exceptions, et il n'y a pas lieu d'en être surpris.

J'ai déjà fait remarquer précédemment, qu'il est impossible de déterminer avec une précision absolue la vitesse de courant pour laquelle, dans des circonstances données, le murmure prend naissance ou disparaît. On commet donc toujours une erreur dans la détermination de cette vitesse, et lorsque ensuite, au moyen de la vitesse trouvée dans le tube, on calcule la vitesse nécessaire dans la pièce rétrécie, cette erreur est amplifiée autant de fois que la section de la pièce rétrécie est contenue dans celle du tube. Pour ce motif, j'attache surtout de l'importance aux expériences avec les pièces d'élargissement. Là, le tube afférent était toujours le même, et l'erreur possible était par conséquent égale pour tous les cas. Or, dans ces expériences, nous voyons constamment, aussi bien pour les pièces d'élargissement en caoutchouc que pour celles en métal, que la vitesse du courant doit être d'autant plus grande dans le tube afférent, que la dilatation est plus considérable; nous voyons même que, pour produire un murmure dans une pièce d'élargissement dont la section équivaut à 18 fois celle du tube afférent, la vitesse du courant dans le tube afférent doit surpasser celle qui est nécessaire pour donner lieu à un murmure bien distinct dans ce tube afférent lui-même en l'absence de toute dilatation.

### 3°. Sur la cause physique des murmures perçus.

Le simple fait que, dans le mouvement d'un liquide à travers un tube de diamètre inégal, le murmure a le plus d'intensité à l'endroit dilaté, et que là il est déjà distinctement entendu avec une vitesse de courant pour laquelle il est à peine perceptible dans la partie étroite, — ce fait prouve suffisamment que les murmures en question ne dépendent pas du frottement des particules du liquide contre la paroi du tube. M. Heynsius était parfaitement en droit de déduire cette conséquence de ses obser-

vations, et bien que nous sachions aujourd'hui — ce qui était inconnu à ce savant — qu'un murmure prend aussi naissance dans un tube de largeur uniforme, lorsque le courant a une grande vitesse, cette circonstance n'ôte rien à la force de l'argument. Si le murmure était dû au frottement contre la paroi, il devrait se faire entendre avec le plus d'intensité là où la vitesse est la plus grande, c'est-à-dire, dans la partie rétrécie; or, tous ceux qui se sont occupés de la question reconnaissent que tel n'est pas le cas. M. Weber seul n'est pas arrivé à cette conviction, et l'observation très exacte qu'il a été le premier à faire, savoir, que les tubes de diamètre uniforme donnent lieu aussi à des murmures quand la vitesse du courant est suffisante, paraît surtout l'avoir conduit à l'hypothèse que ces murmures ont leur source dans le frottement. Il compare le liquide à l'archet d'un violon et le tube aux cordes de cet instrument, et il pense que, tout comme l'archet dans le cas du violon, le liquide doit frotter avec une certaine vitesse et une certaine force sur la paroi du tube, pour donner naissance à un son. Il attribue donc au rétrécissement une part directe dans la production du murmure; mais l'expérience où j'ai trouvé qu'aucune trace de bruit n'était perceptible dans la partie rétrécie, composée d'un tube de caoutchouc passablement mou et long de 3 mètres, tandis qu'un murmure intense se faisait entendre aussi bien en avant qu'en arrière du rétrécissement, démontre péremptoirement que l'opinion de M. Weber n'exprime pas la vérité. Du reste, sous ce rapport au moins, tous les autres observateurs sont arrivés à la même conclusion <sup>1)</sup>.

Mais, si les murmures ne dépendent pas du frottement des particules liquides contre la paroi, à quelle cause faut-il donc les rapporter? La réponse à cette question n'est pas facile à donner.

M. Heynsius a émis le premier l'opinion que ce sont des bruits de liquide, c'est-à-dire qu'ils sont dus à des vibrations qui prennent naissance directement dans le liquide lui même. MM. Chauveau, Niemeyer et Thamm sont, à cet égard, d'accord avec M. Heyn-

<sup>1)</sup> Je reviendrai plus loin sur la cause du murmure dans les tubes de diamètre uniforme.

sus. Mais, quant à la manière dont ces vibrations sont excitées dans le liquide, MM. Chauveau et Niemeyer s'éloignent de M. Heynsius, tandis que M. Thamm se range de son côté. Les deux premiers auteurs placent l'origine des vibrations dans la veine fluide (*Pressstrahl*) qui s'écoule de la partie rétrécie, et les font ensuite se propager par le liquide et par les parois; M. Heynsius au contraire, de même que MM. Corrigan et Thamm, voit la cause proprement dite des vibrations dans des mouvements particuliers, des espèces de tourbillons, qui s'établiraient dans la partie élargie. M. Heynsius n'a pas touché à la question de savoir si ces vibrations du liquide sont en elles-mêmes susceptibles d'être entendues, ou bien si elles ne deviennent perceptibles à l'oreille qu'après s'être communiquées à la paroi du tube, qui agirait en quelque sorte comme une caisse de résonance. Il chercha seulement à prouver que les vibrations, dont l'existence dans des tubes de caoutchouc se révèle à l'oreille et, pour une vitesse suffisante du courant, à la main, ont leur origine première dans le liquide, et non, comme l'avait pensé M. Kiwisch, dans la paroi.

Cette opinion trouve son appui le plus solide dans l'observation que les murmures sont entendus non-seulement dans des tubes à parois extensibles, mais aussi dans des tubes de verre, — c'est-à-dire dans des tubes à parois rigides et inextensibles, — et que, dans ce cas, le caractère du murmure reste le même. Si, en effet, le bruit dépendait de vibrations excitées dans les parois, il devrait présenter un caractère tout différent, suivant qu'il prendrait naissance dans des tubes de caoutchouc ou dans des tubes de verre <sup>1)</sup>.

L'autre manière de voir, celle qui a été exposée par M. Chauveau et à laquelle s'est rallié M. Niemeyer, est que la veine fluide et ses contractions sont la cause du murmure. En faveur de cette opinion on cite les expériences bien connues de Savart. Ce physicien, comme l'on sait, a reconnu que les liquides, en s'écoulant par un ajutage dont la longueur est à peu près égale

<sup>1)</sup> Dans mes anévrysmes de zinc le caractère du murmure était aussi tout à fait semblable à celui du murmure auquel donnaient lieu les dilatations en caoutchouc.

au diamètre, produisent un son, et que, dans tous les cas, la veine fluide montre des contractions rythmiques. C'est dans ces contractions qu'on cherche l'explication des murmures, avec lesquels, d'après M. Niemeyer, les tourbillons invoqués par M. Heynsius n'auraient rien de commun.

Laquelle de ces deux opinions est la plus conforme aux faits observés? Après tout ce que nous avons appris au sujet des murmures, il ne sera pas difficile de faire voir que la veine fluide ou le *Pressstrahl* ne peut être la cause du phénomène.

En premier lieu, les résultats obtenus avec les tubes de diamètre égal sont contraires à cette hypothèse. Un murmure se fait entendre dans ces tubes lorsque le courant a une vitesse suffisante. D'après M. Niemeyer, — car M. Chauveau croyait que le phénomène ne s'observe que dans les tubes de diamètre inégal, — ces murmures seraient produits par les vibrations de la veine fluide, lesquelles se communiqueraient à la colonne liquide contenue dans le tube lui-même. Mais, pour les raisons suivantes, cela ne saurait être exact:

1°. La vitesse nécessaire pour la production d'un murmure est, comme nous l'avons vu, très variable. Elle dépend du diamètre du tube, mais aussi de sa surface interne. Un tube de caoutchouc rugueux donne naissance à un murmure bien avant un tube de caoutchouc lisse, et dans un tube de métal l'apparition du phénomène exige une vitesse de courant encore beaucoup plus grande. Si la „veine fluide” était la cause du murmure, cette surface interne ne devrait avoir aucune influence.

2°. Dans les tubes de métal les sons se propagent beaucoup plus facilement que dans les tubes de caoutchouc. Lorsqu'un bruit est provoqué en un point quelconque du tube, on l'entend sur toute la longueur. Par conséquent, si le murmure prenait naissance dans la veine fluide, il devrait dans les tubes de métal se faire entendre sur toute la longueur pour une vitesse de courant moindre que dans les tubes de caoutchouc. Or, c'est le contraire qui a lieu: dans les tubes de métal le murmure ne devient perceptible que pour une vitesse beaucoup plus grande.

3°. Lorsque le courant a une vitesse suffisante pour produire un murmure dans un tube de caoutchouc ayant partout le même diamètre, l'intensité du murmure est égale sur toute la longueur du tube. Si le murmure partait de la veine fluide, son intensité devrait décroître à mesure qu'on s'éloigne de l'orifice d'écoulement. On peut facilement se convaincre que tel est le cas dans les tubes qui présentent des changements brusques de diamètre: là, le murmure devient de plus en plus faible à mesure qu'on s'éloigne de l'endroit élargi, et il finit par disparaître complètement. Il en est tout autrement pour le murmure provoqué dans un tube à section constante: son intensité reste la même sur toute la longueur — 18 mètres et plus encore. Le murmure ne peut donc avoir son point de départ uniquement dans la veine fluide: il doit se former sur toute la longueur du tube <sup>1)</sup>).

Mais, en second lieu, l'hypothèse en question est aussi contredite par les phénomènes observés dans les tubes de diamètre inégal:

1°. Lorsqu'un large tube de caoutchouc se continue avec un tube plus étroit d'une longueur considérable, qu'on règle la vitesse du courant de façon qu'un murmure intense se fasse entendre en avant du rétrécissement, et qu'on ausculte ensuite le tube étroit au voisinage de l'orifice d'écoulement, pendant que l'extrémité elle-même est plongée dans un vase rempli d'eau, on perçoit à peine un murmure. Si la veine fluide était la source du bruit, on devrait entendre près de l'extrémité un murmure au moins aussi intense qu'en avant du rétrécissement.

2°. Au passage d'un tube étroit dans une capacité plus large, — dans nos anévrysmes p. e., — l'apparition du murmure n'a pas toujours lieu pour la même vitesse. A mesure que la dilatation est plus considérable, la vitesse du courant dans le tube afférent doit aussi être plus grande. Cette observation prouve tout au moins, que la capacité, dans laquelle la veine fluide débouche, exerce de l'influence.

<sup>1)</sup> Les mêmes considérations prouvent que la cause des murmures ne saurait résider non plus dans les vibrations qui peuvent facilement se produire au bord de l'orifice d'écoulement; car, alors aussi, le murmure devrait être plus fort près de l'orifice qu'en un point éloigné.

Par voie d'exclusion j'arrive donc à ce résultat, que le murmure ne peut dépendre de vibrations de la veine fluide elle-même; avec M. Heynsius, je continue à regarder comme probable que cette veine fluide excite des vibrations au sein de la masse liquide qui l'entoure dans la partie élargie, lesquelles vibrations sont renforcées par la paroi.

Outre les raisons déjà données, on peut encore invoquer en faveur de cette hypothèse les arguments suivants :

1°. Ce n'est pas seulement en arrière du rétrécissement que le murmure se fait entendre dans la partie élargie, mais aussi en avant du rétrécissement.

2°. Avec mon vase de pression haut de  $5\frac{1}{2}$  mètres, je pus faire produire un son, non seulement à la sirène, mais aussi à des tuyaux d'orgue; et un courant d'eau, qui sortait d'une fente étroite, ayant été dirigé obliquement sur l'ouverture de différents résonateurs, placés sous l'eau et entièrement remplis de ce liquide, un son distinct fut également produit de cette manière, tout comme il l'aurait été par un courant d'air. La hauteur du son que donne la sirène baisse naturellement à mesure que la pression diminue dans le vase, mais, même avec une faible pression (de 1 mètre environ), on entend encore un son musical bien distinct.

Le résultat obtenu avec les résonateurs montre, que non-seulement un jet liquide peut mettre en vibration l'eau contenue dans le résonateur, mais que, dans des circonstances favorables, les vibrations excitées sont même assez régulières pour que nous entendions un son proprement dit. Si l'on considère maintenant que, dans les phénomènes dont nous nous sommes occupés, il ne s'agit pas de sons, mais simplement de bruits, c'est-à-dire, de vibrations sans régularité, on devra admettre la probabilité de la production de pareilles vibrations dans l'espace relativement plus large, aussitôt que le courant a acquis la vitesse nécessaire. La manière dont ces vibrations prennent naissance n'est d'ailleurs tout aussi inconnue qu'à M. Heynsius. La question pourra difficilement être résolue par la voie expérimentale, et, quant aux

développements théoriques, je dois les laisser à des physiiciens plus compétents.

J'ai déjà remarqué que les murmures auxquels donnent lieu les tubes de diamètre uniforme, quand le courant a une vitesse suffisante, ne peuvent être attribués ni aux vibrations de la veine fluide, ni à celles de l'orifice d'écoulement lui-même, mais qu'ils doivent prendre naissance sur chaque point de la longueur du tube. Pour ce motif, je crus qu'il y aurait de l'intérêt à observer directement le mouvement du liquide dans un tube de section constante, pour une grande vitesse de courant. Je fis construire une petite caisse rectangulaire à parois de verre, longue de 500 mm. et dont la capacité intérieure avait 30 mm. de largeur et 7 mm. de hauteur, par conséquent une section de 210 mm. carrés. Cette caisse ayant été reliée au tube E, de 276 mm. carrés de section, j'y fis circuler à grande vitesse de l'eau dans laquelle j'avais mis en suspension de la poudre de succin, afin de rendre visibles les mouvements du liquide. La vitesse s'élevait à 1177 mm. par 1" dans le tube E et à 1547 mm. dans la caisse elle-même. Néanmoins, il me fut impossible de constater l'existence de tourbillons dans le liquide; les particules de succin se mouvaient bien dans le tube suivant des lignes plus ou moins ondulées, mais, quant à des tourbillons véritables, on n'en voyait aucune trace. Je dois ajouter toutefois qu'on n'entendait aussi aucun murmure. Mes expériences sur les tubes de diamètre uniforme nous ont appris, en effet, que dans les tubes à parois lisses le courant doit avoir une vitesse très considérable pour donner naissance à un murmure. Dans le tube de métal H la vitesse nécessaire était de 1968 mm., et dans le tube de caoutchouc B, à parois lisses, elle s'élevait même à 2607 mm.; or, nous pouvons bien admettre que dans les tubes à parois de verre la vitesse exigée ne sera pas plus petite.

A mon grand regret, je ne pus opérer avec des vitesses plus considérables que celle qui a été mentionnée ci-dessus, et je ne puis dire par conséquent si, dans de pareilles conditions, des tourbillons seraient réellement observés. Pourtant, la chose est

à peine douteuse. M. Weisbach, par exemple, regarde l'existence des tourbillons comme évidente d'elle-même. En traitant de l'origine de la résistance qui se développe dans le mouvement d'un liquide à travers un tube, il montre que cette résistance ne provient pas de la paroi, mais de la cohésion du liquide, laquelle doit être vaincue. „Lorsque la paroi du tube est lisse, elle donne, à conditions d'ailleurs égales, la même résistance de frottement, qu'elle soit composée de fer, de laiton, de verre ou de bois. Il en est autrement, bien entendu, quand la paroi du tube est rugueuse; dans ce cas, les saillies et les cavités irrégulières de la paroi dévient l'eau de sa direction rectiligne et lui impriment un mouvement ondulé ou même tourbillonnant, naturellement d'autant plus prononcé que les rugosités sont plus fortes.”<sup>1)</sup> Si la paroi était absolument lisse, ces mouvements irréguliers ne se produiraient donc pas; mais il est clair que cette condition n'est jamais réalisée. Si l'on prend maintenant en considération que nous avons observé les murmures dans les tubes de diamètre égal, pour une vitesse d'autant plus petite que la paroi interne était plus rugueuse, on sera amené à conclure que, dans ces tubes aussi, l'origine du murmure est en connexion avec l'existence des tourbillons; cette observation, comme M. Donders en a fait la remarque<sup>2)</sup>, plaide donc aussi en faveur de l'opinion que le murmure est produit par des mouvements irréguliers du liquide, que c'est, réellement, un bruit de liquide.

4°. Sur l'application des résultats obtenus aux phénomènes qui s'observent dans le système vasculaire.

Je n'ai pas l'intention de m'occuper ici de toutes les applications qui découlent de l'ensemble des résultats obtenus. Pour autant que ces résultats s'accordent avec ceux de MM. Heynsius, Weber, Chauveau etc., leurs applications ont déjà été exposées plus d'une fois. Il n'est plus besoin de montrer que les conditions nécessaires à la production de murmures existent dans les cas

<sup>1)</sup> Weisbach, *Die Experimental-Hydraulik*, 1855, p. 91.

<sup>2)</sup> Donders, *Physiologie des Menschen*, 1859, p. 151.



de sténose et d'insuffisance des orifices et des valvules du cœur, ainsi que dans ceux d'anévrysme et d'anémie. Il est tout aussi superflu de rappeler que ces conditions se rencontrent également dans l'utérus gravide. Je dirai donc seulement un mot des applications qui se déduisent directement de mon travail et auxquelles les recherches antérieures n'avaient pu conduire.

En premier lieu, je dois mentionner les murmures qui se manifestent lorsque les valvules présentent des rugosités. Mes résultats rendent parfaitement compte de ce phénomène. M. Heynsius avait déjà fait remarquer que l'aorte (ainsi que l'artère pulmonaire) est plus large que l'orifice artériel. La circonstance que, en dépit de cette inégalité, le premier bruit de l'aorte est pur, était attribuée par M. Heynsius à la position des valvules semi-lunaires, lesquelles — comme le prouve le synchronisme entre la systole et la pulsation de l'artère coronaire — ne s'appliquent pas contre les parois de l'aorte, mais en restent à quelque distance. Il n'avait pu expliquer toutefois pourquoi la présence de rugosités sur ces valvules donne si facilement lieu à un murmure systolique. Maintenant que nous connaissons d'une manière approchée la vitesse de courant qui est nécessaire pour produire des murmures dans des tubes de diamètre uniforme, et que nous savons en outre que les rugosités des parois favorisent la production de ces murmures, l'explication n'offre plus de difficulté. La période active du cœur dure chez l'homme, d'après M. Donders <sup>1)</sup>, environ 0,3 seconde, et à chaque systole le cœur lance en moyenne 188 grammes de sang dans l'artère. D'après cela, si la durée de la période active du cœur correspond réellement avec le temps pendant lequel le sang est introduit dans le système artériel, et si nous connaissons de plus la grandeur des orifices artériels, il sera facile de calculer la vitesse avec laquelle le sang passe en ce point pendant la systole.

La durée de la période active ne donne toutefois pas la mesure exacte du temps pendant lequel le sang afflue dans le système artériel. Il est clair, en effet, que la pression sous laquelle le

<sup>1)</sup> *Natuur- en geneeskundig archief*, 1865, p. 139.

sang se trouve dans le ventricule, lors de la systole, doit d'abord atteindre la valeur de la pression existant dans l'artère, avant que les valvules puissent s'ouvrir; la durée de la période active sera donc certainement un peu plus longue que celle de la période d'afflux. Supposons toutefois que cette dernière soit également de 0,3 seconde; alors, au moment de la systole, 188 grammes de sang passeront en 0',3 par l'orifice artériel, ou, en chiffres ronds, 600 cc. en 1". Si l'on considère maintenant que l'orifice aortique a en moyenne, chez l'homme, une circonférence de 69,8 mm. et par conséquent une étendue superficielle de 387,58 mm. carrés, on trouve que la vitesse avec laquelle le sang traverse l'orifice aortique pendant la systole du cœur s'élève à 1548 mm. en 1".

Qu'avec cette vitesse, au moins si le lit du courant n'éprouve pas d'élargissement au passage de l'orifice dans l'artère, aucun murmure ne se fasse entendre <sup>1)</sup>, c'est ce qu'expliquent parfaitement mes expériences. La paroi interne de l'artère est certainement plus lisse que celle de tous mes tubes de caoutchouc, et pourtant, avec le tube B, un murmure ne fut perçu que lorsque la vitesse atteignit 2607 mm. Mais il résulte également de mes chiffres, que la vitesse correspondante à la systole est parfaitement suffisante pour engendrer un murmure si la paroi interne de l'aorte, au lieu d'être lisse, est devenue rugueuse par dégénérescence. Dans le tube C, à surface interne rugueuse, un murmure se produisait sous l'influence d'un courant dont la vitesse n'était que de 1250 mm.

Il est évident aussi que c'est seulement à l'orifice et au commencement de l'artère, que de pareilles rugosités peuvent occasionner un murmure. La vitesse considérable qu'on rencontre à l'orifice artériel pendant la systole du ventricule, diminue de plus en plus à mesure qu'on s'éloigne du cœur, pour faire graduellement place à une vitesse restant à peu près uniforme pendant la systole et la diastole. Par suite de cette circonstance, des

---

<sup>1)</sup> Je n'ose contester absolument la possibilité de l'existence d'un *faible* murmure; car il pourrait facilement passer inaperçu en présence de la longue durée du premier bruit du cœur, lequel est essentiellement, sans aucun doute, un bruit musculaire.

rugosités existant à la surface interne des artères, à une plus grande distance du cœur, pourront difficilement donner lieu à un murmure.

En second lieu, il résulte de mes observations que le murmure et le frémissement qui l'accompagne ne se manifestent pas seulement en arrière d'un rétrécissement, mais aussi en avant. Dans les cas de sténose des orifices ou d'insuffisance des valvules, les points où le murmure ainsi que le frémissement sont perçus le plus distinctement, varient selon le siège de la constriction ou de l'insuffisance. Il serait intéressant d'examiner si ces différences peuvent être éclairées par l'observation que je viens de rappeler.

En troisième lieu, mes recherches ont conduit à ce fait inattendu, que le murmure ainsi que le frémissement peuvent faire défaut dans une dilatation, lorsque celle-ci atteint des proportions considérables.

Dans la dilatation dont la section intérieure équivalait à 18,3 fois celle du tube E (voy. p. 59), le murmure ne fut entendu qu'au moment où la vitesse égala celle qui donnait aussi lieu à la perception d'un murmure dans le tube E sans aucune dilatation; tandis que lorsque la dilatation était moins considérable et équivalait seulement à 8, 4 et 2 fois la section du tube afférent, il ne fallait dans ce tube que des vitesses respectivement égales à 1268, 1042 et 837 millimètres, pour donner naissance à un murmure.

Dans la dilatation qui était 18 fois aussi large que le tube afférent, aucun frémissement ne put être constaté; avec des dilatations peu considérables, les autres conditions restant les mêmes, ce phénomène se manifestait au contraire d'une manière bien distincte.

La disparition du murmure et du frémissement dans un anévrysme est ordinairement attribuée au dépôt de matières fibreuses à l'intérieur de la poche anévrysmale; il suit de ce qui précède, que cela n'est pas nécessairement le cas, mais que la disparition de ces phénomènes peut être causée par l'accroissement même de la poche.

SUR LA  
VITESSE AVEC LAQUELLE L'IRRITATION SE PROPAGE  
DANS LES NERFS MOTEURS DE L'HOMME,

PAR

T. PLACE.

---

La question de savoir avec quelle vitesse l'irritation se transmet dans les nerfs a déjà provoqué beaucoup de recherches. La première détermination de cette vitesse fut faite par M. Helmholtz <sup>1)</sup>, en 1850, tant pour les nerfs de la grenouille que pour ceux de l'homme.

Chez la grenouille, M. Helmholtz irrita successivement deux points d'un nerf moteur, et il enregistra à l'aide du myographion la courbe de contraction du muscle. De la distance des deux courbes il déduisit alors le temps que l'irritation avait mis à parcourir la portion du nerf comprise entre les deux points irrités; il trouva ainsi une vitesse de propagation de 28 mètres par seconde. Chez l'homme il y avait à vaincre des difficultés beaucoup plus grandes; ici les nerfs moteurs ne semblaient pas se prêter à l'expérience, et pour cette raison on eut recours aux nerfs sensitifs. Deux points de la peau, à des distances différentes du cerveau, étaient irrités alternativement, et l'impression reçue était traduite toujours de la même manière, par exemple par la transmission d'un courant galvanique. La différence des temps écoulés entre l'irritation et le signal donna ici une valeur d'environ 60 mètres par seconde.

Ces expériences, surtout les dernières, furent fréquemment répétées, et, bien qu'on y apporta différentes modifications, le principe de la méthode resta pourtant le même; il s'agissait toujours de mesurer le temps qui est nécessaire à une irritation

---

<sup>1)</sup> *Archiv f. Anat. u. Physiol.*, 1850 et 1852.

déterminée, appliquée tantôt plus loin tantôt plus près du cerveau, pour se traduire par un signal donné, et de calculer, à l'aide de la différence des temps trouvés la valeur, en question.

Les résultats toutefois ne furent rien moins que satisfaisants. Il y avait un trop grand désaccord entre les nombres obtenus. La plupart des observateurs, M. Hirsch <sup>1)</sup>, M. Schelske <sup>2)</sup>, MM. Donders et de Jaeger <sup>3)</sup>, trouvèrent, il est vrai, environ 30 mètres par seconde pour la vitesse de propagation moyenne; mais quelques autres, tels que M. Kohlrausch <sup>4)</sup> et M. v. Wittich <sup>5)</sup>, arrivèrent à des valeurs beaucoup plus fortes, et en outre, presque toutes les séries d'expériences étaient entachées d'écarts si considérables que les résultats ne pouvaient inspirer une grande confiance.

La conviction se forma peu à peu que la supposition d'où l'on était parti, savoir l'identité absolue, dans les deux cas, du processus extrêmement compliqué qui commence avec l'irritation et se termine avec le signal donné, n'était nullement justifiée, et que par conséquent il n'y avait pas de motifs pour attribuer exclusivement à la distance des points irrités la différence de temps trouvée.

Pour arriver à des résultats plus satisfaisants une autre méthode était donc nécessaire, et c'est encore à M. Helmholtz que nous la devons. En 1867 il publia des recherches <sup>6)</sup> sur la vitesse de transmission dans les nerfs moteurs de l'homme, dans lesquelles il s'était servi d'une méthode indiquée par M. Marey, qui avait enregistré au moyen d'une pince le gonflement des muscles du pouce. Ces petits muscles, avec leur long nerf, le nerf médian, facilement accessible aux irritations sur plusieurs points de son trajet, étaient évidemment des plus propres au but qu'on avait en vue. M. Helmholtz fit de nouveau usage du myographion, dont le levier écrivant fut prolongé en arrière et uni à une petite

<sup>1)</sup> Moleschott's *Unters*, t. IX, p. 198.

<sup>2)</sup> *Archiv f. Anat. u. Physiol.*, 1864.

<sup>3)</sup> *De physiologische tijd bij psychische processen*, Utrecht, 1865.

<sup>4)</sup> *Zeitschr. f. ration. Medicin*, t. XXVIII, p. 212.

<sup>5)</sup> *Ibid.*, t. XXXI, p. 87.

<sup>6)</sup> Heidelberg *Jahrbücher*, déc. 1867.

tige qui reposait sur le thénar. Chaque gonflement du muscle mettait de cette manière le levier en mouvement. Le nerf médian fut irrité, au moyen d'une décharge d'induction, alternativement en deux points, savoir à côté du muscle coraco-brachial et près du carpe. Comme un tronc nerveux, surtout lorsqu'il est irrité dans la partie supérieure de son trajet, met en action un grand nombre de muscles, et comme il fallait prévenir tout mouvement du bras et de la main, tout l'avant-bras fut fixé, d'une manière invariable, dans un moule de plâtre qui s'y adaptait exactement. Le bras légèrement plié, placé en supination, avec sa face interne tournée en haut et le poing fermé, était maintenu tout à fait immobile par le moule, et des ouvertures pratiquées à la partie supérieure de celui-ci permettaient d'appliquer les électrodes sur l'avant-bras et la tige du levier écrivant sur le thénar.

Les résultats de ces recherches, qui furent exécutées par M. Baxt, avec le concours de M. Helmholtz, donnèrent en moyenne une vitesse de 33,9 mètres par seconde. Dans ces expériences on se borna toutefois à un petit nombre de séries. Une de ces séries, dans laquelle la paire supérieure d'électrodes était placée, non pas à côté du muscle coraco-brachial, mais un peu au-dessus du coude dans le sillon bicipital interne, donna une vitesse de transmission un peu plus grande, mais dont la valeur n'est pas énoncée. M. Helmholtz vit dans cette circonstance une confirmation de ce que M. Munk avait trouvé chez les grenouilles, savoir, que la vitesse de transmission augmente dans le nerf à mesure qu'on se rapproche du muscle.

L'année dernière j'ai entrepris avec M. van West, candidat en médecine, des recherches sur la vitesse de propagation dans les nerfs moteurs, après que nous eûmes constaté, comme les observateurs précédents, que les expériences sur les nerfs sensitifs ne conduisaient pas à des résultats satisfaisants. A l'origine, les résultats fournis par les nerfs moteurs laissaient aussi beaucoup à désirer, mais je ne tardai pas à découvrir les circonstances qui exerçaient une influence perturbatrice, et finalement les expériences réussirent si bien, que la méthode suivie peut désormais

être regardée comme affranchie de toute cause d'erreur notable.

Cette méthode est, au fond, la même que celle de M. Helmholtz. Seulement, au lieu du myographion, je préfèrai me servir de l'appareil enregistreur universel <sup>1)</sup>. Le cylindre était tourné à la main, et le temps était déterminé au moyen d'un diapason faisant 1024 vibrations par seconde. De même que dans les expériences de M. Helmholtz, le bras était fixé dans un moule de plâtre bien juste, et comme agent d'irritation on employait la décharge d'ouverture d'un appareil à traîneau.

Un soin particulier fut apporté à enregistrer avec beaucoup de précision, tant le moment de l'irritation, que le début de la contraction, car la connaissance exacte de ces deux points est la condition essentielle. Comme, par la nature même du phénomène, la courbe ne s'élève d'abord que très lentement, il est difficile de déterminer le commencement de la contraction; mais cela devient tout à fait impossible quand l'abscisse décrite avant cet instant n'est pas une ligne parfaitement droite. Pour cette raison, le cylindre et les appareils enregistreurs furent placés sur des consoles solidement fixées au mur: de cette manière ils se trouvaient à l'abri de tout ébranlement perturbateur, et les abscisses obtenues étaient, en effet, entièrement satisfaisantes.

Dans ces expériences on suppose, tout comme dans celles sur les nerfs sensibles, mais avec plus de fondement, que la différence des temps écoulés entre l'irritation et la contraction, lorsque la première est appliquée successivement en deux points du nerf, est due uniquement à ce que l'un de ces points se trouve à une plus grande distance du muscle. Mais cette supposition n'est permise que si les deux courbes de contraction, qu'il s'agit de comparer, ont la même hauteur. En effet, la durée qui s'écoule entre le moment où l'irritation est appliquée et celui où la contraction se manifeste, comprend non-seulement le temps nécessaire à la transmission dans le nerf, mais aussi la période d'irritation latente dans le muscle. Pour que la méthode suivie

<sup>1)</sup> *Archives néerl.* t. IV, p. 155.

fasse connaître la vitesse de transmission, il faut donc que la période d'irritation latente ait dans les deux cas une durée égale ; or cela n'est possible que si les contractions ont la même intensité, car une contraction plus énergique suppose une irritation plus forte, et celle-ci répond toujours à une irritation latente plus courte.

Diverses mesures de précaution étaient donc requises. La décharge d'induction devait, pour la même distance des bobines, posséder une intensité constante, ce qui exigeait une grande régularité dans l'interruption du courant inducteur. Pour réaliser cette condition, on introduisit dans le circuit primaire deux godets à mercure reliés par un fil de platine. Ce fil était fixé à l'un des bras d'un levier très léger. L'autre bras, le plus court, recevait le choc d'un poids tombant toujours de la même hauteur, et, en s'abaissant sous l'action de ce choc, soulevait avec une grande vitesse le fil de platine et le faisait sortir du mercure. Une pointe fine d'acier, adaptée à l'extrémité du long bras de levier, inscrivait son mouvement sur le cylindre.

Mais il fallait prévenir en outre l'étincelle qui se produit lors de l'interruption subite du courant, étincelle qui aurait pu retarder l'induction. Dans ce but, les deux godets à mercure furent mis en communication avec le condensateur de l'appareil d'induction de Ruhmkorff, de sorte que l'électricité, qui possède une forte tension aux extrémités libres, pouvait s'écouler immédiatement. Grâce à cette disposition, l'étincelle est presque entièrement supprimée, et par suite l'interruption se fait, non-seulement avec une vitesse toujours égale, mais, de plus, aussi instantanément que possible.

Le fil de platine toutefois plonge dans le mercure jusqu'à une certaine profondeur, et n'en quitte la surface que lorsque le bras traçant du levier a atteint une hauteur correspondante. Ce n'est donc pas le point où la courbe s'éloigne de l'abscisse, qui répond à l'interruption du courant, mais un autre point, situé sur la partie ascendante de la courbe et qui doit être déterminé expérimentalement. A cet effet, on introduisit dans le circuit primaire un galvanoscope, dont le fil devait être parcouru par le courant galvanique lorsqu'on ouvrait une clef. La clef ayant été ouverte,



l'aiguille du galvanoscope éprouva naturellement une déviation considérable, et alors, à l'aide d'une vis à pas très fin, on souleva lentement le levier jusqu'à ce que l'aiguille fût revenue à 0. Dans cette position de l'aiguille, on lui fit tracer une nouvelle abscisse, en tournant le cylindre, et le point où cette abscisse coupait la partie ascendante de la courbe indiqua le moment de l'irritation. Il est vrai qu'il reste ici une petite erreur, qu'on ne peut éviter. Lorsque le fil de platine émerge brusquement par le choc sur le levier, il entraîne jusqu'à une certaine hauteur un filet de mercure, ce qui n'arrive pas lors du soulèvement lent au moyen de la vis. Le point trouvé par le procédé décrit n'est donc pas tout à fait le point véritable. Mais, comme le mouvement du levier se fait toujours avec la même vitesse, la petite erreur commise aura une valeur à peu près constante et, par conséquent, restera sans influence sur l'exactitude de la détermination. A cet égard, il y a d'autant moins à craindre que, vu la grande vitesse imprimée au levier, un millimètre de soulèvement répond seulement à  $\frac{1}{4}$  de vibration ou environ 0,0002 seconde.

Le gonflement du muscle était enregistré à l'aide d'un levier horizontal à deux bras, fait de bois mince et ayant un poids très faible. Au bras le plus court était relié, au moyen d'une charnière, une petite tige verticale très légère, qui reposait sur la saillie musculaire du pouce. La charnière permettait à la tige de se mouvoir dans le plan de rotation du levier, de sorte que la tige pouvait rester verticale dans toutes les positions du levier. L'autre bras du levier portait à son extrémité une fine pointe d'acier, qui traçait sur le cylindre. Les longueurs des deux bras du levier étaient dans le rapport de 1 à 10, de sorte que la contraction s'enregistrait dix fois amplifiée.

A cause du poids très faible du levier chaque mouvement du muscle était immédiatement traduit, mais, en vertu de l'inertie, le levier oscillait toujours beaucoup trop, et la hauteur de la courbe ne restait par conséquent pas proportionnelle à la grandeur de la contraction. De cette manière, on n'avait plus aucun moyen de juger de l'étendue de la contraction, ce qui était un grave

inconvenient, puisque nous avons vu plus haut que des contractions sensiblement égales sont les seules qui puissent être utilisées pour notre but. Pour parer à ce défaut, j'adaptai au levier, tout près de son axe, deux ressorts en hélice antagonistes, qui déterminaient la position du levier, et dont l'un avait un très léger excès de tension, de façon que la tige verticale était pressée avec peu de force sur la masse musculaire. Comme les deux ressorts se faisaient presque équilibre, les plus petits gonflements du muscle restaient visibles, mais à mesure que le mouvement du levier se prononçait, un des ressorts gagnait en tension ce que l'autre perdait, ce qui apportait au mouvement une résistance rapidement croissante; celui-ci dépouillait par là son caractère de projection, et la hauteur de la courbe pouvait dorénavant servir de mesure pour la contraction.

Les électrodes consistaient en fils de laiton munis de petits boutons à leurs extrémités. Ces boutons étaient mouillés et pressés avec force sur la peau. De la bonne position des électrodes dépend naturellement la réussite de l'expérience, et on ne tarda pas à constater que le contact devait être établi sur une portion très circonscrite de la peau pour donner lieu à l'irritation du nerf, et que le plus léger déplacement avait pour conséquence que la contraction cessait de se produire. Le placement des électrodes prenait donc chaque fois beaucoup de temps. Les extrémités se séchaient, ce qui diminuait beaucoup la force de l'irritation, et il fallait procéder à une nouvelle humectation et à un nouveau placement. Pour ce motif, nous fîmes usage plus tard d'électrodes dont les boutons terminaux étaient percés d'une ouverture, dans laquelle on mettait un fil de laine imbibé d'acide sulfurique étendu. De cette manière, le dessèchement était considérablement ralenti, et toute une série d'expériences pouvait être achevée sans qu'on eût à toucher aux électrodes.

Les deux points d'irritation que nous choisîmes étaient situés : l'un dans le *sulc. bicip. int.*, à quelques centimètres au-dessus du pli du coude, l'autre près du carpe, où le nerf médian peut ordinairement être trouvé au côté ulnaire du *musc. flexor carpi rad.* La

distance des paires d'électrodes s'élevait alors à environ 300 millim.

Les extrémités du fil de la spirale secondaire étaient reliées à un commutateur, duquel partaient deux fils se rendant à la paire supérieure d'électrodes et deux autres se rendant à la paire inférieure, de façon que la position du commutateur déterminait le lieu de l'irritation. Entre le commutateur et l'appareil d'induction était intercalée une clef, qui permettait de préserver le nerf de la décharge de transmission.

L'exécution des expériences se faisait avec la plus grande régularité. Successivement, et à très courts intervalles, on frappait le diapason, on laissait tomber le poids et on mettait le cylindre en mouvement; après un peu d'exercice, on eût bientôt trouvé le rythme convenable pour que le poids dans sa chute ouvrît le courant au moment où le cylindre avait reçu une vitesse de rotation passablement uniforme. Immédiatement après qu'une expérience était terminée, on disposait tout pour une nouvelle observation. La clef était fermée, pour garantir le bras de la décharge de transmission, le poids était relevé à son niveau primitif, et le levier, qui avait basculé sous l'action du poids et qu'un petit crochet à ressort empêchait de retomber, était ramené à sa position normale, de sorte que le circuit se trouvait de nouveau fermé. Le commutateur était alors transposé, pour faire partir l'irritation de l'autre paire d'électrodes. Ensuite la clef était ouverte et tout se trouvait prêt pour une nouvelle expérience. Trois ou quatre contractions pouvaient ordinairement être enregistrées sur une seule révolution du cylindre. A la fin de cette révolution, après avoir introduit dans le circuit primaire le galvanoscope dont il a été question plus haut, on traçait, comme il a été dit, la seconde abscisse, qui faisait connaître pour chaque courbe le moment précis de l'irritation.

Nos recherches montrèrent, comme l'avaient déjà fait celles de M. Helmholtz, qu'au voisinage du muscle il faut une irritation plus forte pour obtenir une contraction égale. Tandis que pour le point supérieur la distance des bobines avait été de 9 centimètres, cette distance dut être réduite à 7 centimètres pour le

point inférieur; ce fait est aussi entièrement d'accord avec ce que M. Pflüger a observé sur les nerfs de la grenouille, savoir, que des points plus éloignés du muscle n'ont besoin que d'une irritation plus faible pour donner lieu au minimum de contraction. Il est donc probable que, dans nos expériences aussi, l'état d'irritation du nerf subit des modifications pendant qu'il se propage le long de ce conducteur. Toutefois, comme dans ces expériences le nerf ne touche pas directement les électrodes, mais que le courant doit traverser des parties intermédiaires d'épaisseur inégale, il y a trop de chances d'erreur pour qu'on puisse tirer des conclusions bien certaines.

En répétant les expériences dans les conditions indiquées, nous obtînmes des nombres qui ne concordaient pas encore suffisamment, mais nous ne tardâmes pas à en découvrir la cause dans la rapidité avec laquelle les contractions s'étaient succédé. Ordinairement nous avons renouvelé l'irritation presque immédiatement après la fin d'une contraction, de sorte qu'il se produisait environ 4 contractions par minute. Dès que nous laissâmes 1 à 2 minutes d'intervalle entre les décharges d'induction successives, les grandes différences, pour un même point d'irritation, du temps écoulé entre l'irritation et la contraction, diminuèrent considérablement ou même disparurent totalement. Dans les premières expériences, le nerf était donc encore sous l'influence de l'irritation précédente au moment où il en arrivait une nouvelle. Après chaque irritation le nerf et le muscle doivent pouvoir se restaurer complètement, si l'on veut obtenir des résultats satisfaisants.

Une difficulté qui ne put être écartée entièrement est celle qu'on éprouve à produire des contractions parfaitement égales; en effet, des déplacements à peine perceptibles des électrodes, occasionnés par des contractions des muscles du bras ou par de petits mouvements généraux du corps, suffisaient pour modifier notablement la grandeur de la contraction. Beaucoup de séries d'expériences durent par suite être éliminées, et même dans celles qu'on a pu utiliser l'égalité parfaite n'a pas encore été atteinte.

Nous donnons ici en détail une couple de nos séries d'expé-

riences; quant aux autres nous nous bornons à en faire connaître les résultats. Les nombres expriment, en vibrations du diapason, le temps écoulé entre l'irritation et la contraction; les chiffres qui les accompagnent indiquent l'ordre des expériences. Une des colonnes répond aux contractions parties du point supérieur d'irritation, l'autre à celles provenant du point inférieur. Pour chacun de ces deux points, pour chacune des deux colonnes par conséquent, on a calculé la moyenne arithmétique, et la différence de ces deux moyennes a donné le temps dans lequel l'irritation avait parcouru le trajet nerveux entre les deux paires d'électrodes.

La longueur de ce trajet a été chaque fois mesurée immédiatement après la fin de la série.

I. Van West. Bras gauche. Distance des points irrités 325 mm.

| Sulc. bicip. int. |    | Carpe. |    | Sulc. bicip. int. |    | Carpe. |    |
|-------------------|----|--------|----|-------------------|----|--------|----|
| 1.                | 24 | 11.    | 19 | 6.                | 25 | 16.    | 18 |
| 2.                | 25 | 12.    | 18 | 7.                | 24 | 17.    | 17 |
| 3.                | 25 | 13.    | 18 | 8.                | 25 | 18.    | 19 |
| 4.                | 25 | 14.    | 18 | 9.                | 25 | 19.    | 18 |
| 5.                | 24 | 15.    | 19 | 10.               | 24 | 20.    | 17 |

Moyenne 24,6 Moyenne 18,1

Différence 6,5 vibrations = 0,0063 sec. Vitesse de propagation = 51,2 mètres par sec.

II. Place. Bras droit. Distance des points irrités 320 mm.

| Sulc. bicip. int. |    | Carpe. |    | Sulc. bicip. int. |    | Carpe. |    |
|-------------------|----|--------|----|-------------------|----|--------|----|
| 1.                | 24 | 2.     | 19 | 12.               | 25 | 13.    | 20 |
| 3.                | 25 | 4.     | 20 | 14.               | 26 | 15.    | 21 |
| 5.                | 27 | 6.     | 20 | 16.               | 25 | 17.    | 20 |
| 7.                | 25 | 8.     | 20 | 18.               | 26 | 19.    | 20 |
| 9.                | 26 | 10.    | 20 | 20.               | 26 | 21.    | 21 |

11. 25 Moyenne 25,5 Moyenne 20,1

Différence 5,4 vibrations = 0,0053 sec. Vitesse de propagation = 60,3 mètres par sec.

III. Le prof. Heynsius 52,3 mètres par sec.

IV. " " " 53 " " "

V. Van West 49,2 " " "

VI. " 55,3 " " "

VII. Place 48,4 " " "

VIII. " 54,2 " " "

IX. " 55,2 " " "

X. " 49,2 " " "

Les résultats obtenus donnent une vitesse de propagation d'environ 53 mètres par seconde. Ce nombre diffère notablement de celui auquel ont été conduits MM. Helmholtz et Baxt, et il est très rapproché de la valeur que M. Helmholtz avait trouvée primitivement, en opérant sur les nerfs sensitifs. Les maxima et les minima ne s'écartent d'ailleurs pas plus de la valeur moyenne qu'on ne doit s'y attendre dans de pareilles recherches. La vitesse de propagation ne peut, en effet, être considérée comme une grandeur absolue : outre qu'elle est soumise probablement à des variations individuelles, elle dépend aussi sans doute de diverses circonstances étrangères, de sorte qu'il n'est jamais permis d'espérer des résultats parfaitement identiques.

La méthode est toutefois encore entachée de quelques défauts, auxquels on ne peut refuser toute influence sur l'exactitude du résultat. Une circonstance dont on est frappé tout d'abord, c'est que la période d'irritation latente est très longue. Elle s'élève à environ  $\frac{1}{10}$  de seconde, comme le prouvent les cas où l'irritation a été appliquée au point inférieur. On peut en conclure qu'on ne réussit pas à enregistrer le véritable commencement de la contraction, au moyen du gonflement d'un muscle encore entouré de ses enveloppes naturelles. En outre, la tige ne repose peut-être pas toujours exactement sur le même point, et dans ce cas, comme le muscle entier ne peut entrer en contraction au même instant, puisque l'irritation se propage successivement dans les fibres musculaires, la tige sera soulevée tantôt un peu plus tôt, tantôt un peu plus tard.

Du reste, les erreurs qui en résultent n'ont toutes que très peu d'importance, attendu qu'elles sont les mêmes pour les deux points irrités, et que la différence des temps trouvés entre seule dans notre calcul.

Une autre erreur, qui est due à l'inégalité des contractions, mérite plus d'attention. Mais comme nous n'avons utilisé, ainsi qu'il a été dit, que les séries dans lesquelles les diverses contractions ne présentaient que des différences insignifiantes, cette erreur est aussi réduite à un minimum.

D'ailleurs, quand on veut éviter cette erreur, on en commet aussitôt une autre, parce que, pour égaliser les contractions, on doit employer des irritations de force différente. Bien qu'il ne ressorte pas clairement des expériences que la vitesse de propagation soit différente pour des irritations d'intensité inégale, il serait pourtant très possible que surtout la période latente dans le nerf demandât un temps plus long lorsque l'irritation est plus faible. En tout cas, on commet une erreur beaucoup plus forte quand on ne soigne pas que la période latente dans le muscle ait toujours la même grandeur, et, d'un autre côté, c'est en vain qu'on tenterait de faire agir sur le nerf des irritations de même force, puisque nous n'avons aucun moyen de mesurer cette force. On comprend facilement que des décharges d'induction de même grandeur ne correspondent pas nécessairement à des irritations de même intensité, si l'on réfléchit que le nerf n'est pas en contact immédiat avec les électrodes, mais qu'il en est séparé par des couches qui, aux deux points irrités, ont des épaisseurs différentes.

Dans nos expériences, les électrodes supérieures étaient toujours placées dans le *sulc. bicip. int.*, à quelques centimètres au-dessus du pli du coude, tandis que M. Helmholtz les avait appliquées plus haut, à côté du *musc. coraco-brach.* En prenant un point d'application moins élevé, M. Helmholtz trouva que la vitesse de propagation était changée. Voici ce qu'il dit à ce sujet : „Une autre série d'expériences, dans laquelle le point irrité supérieur se trouvait très peu au-dessus du coude, parut indiquer une propagation un peu plus rapide dans les nerfs de l'avant-bras, ce qui serait conforme aux résultats obtenus par M. Munk sur les nerfs de la grenouille ; toutefois, la différence était trop petite pour qu'on pût la regarder comme certaine, d'autant plus que le nombre des expériences bien réussies n'était pas très considérable.”

Il semblait permis d'inférer de là, que la différence en question était beaucoup trop faible pour qu'on pût attribuer à la différence de position des électrodes le grand excès de notre résultat sur

celui de M. Helmholtz. Néanmoins nous crûmes devoir nous en assurer expérimentalement, et, en conséquence, nous exécutâmes encore quelques séries d'expériences dans lesquelles le point irrité supérieur se trouvait à côté du *musc. coraco brach.* La distance des deux points d'irritation était alors d'environ 400 mm. Voici les résultats qui furent obtenus :

|     |       |      |        |     |      |    |       |         |        |       |        |     |      |
|-----|-------|------|--------|-----|------|----|-------|---------|--------|-------|--------|-----|------|
| I   | Place | 31,4 | mètres | par | sec. | IV | Place | 34,2    | mètres | par   | sec.   |     |      |
| II  | "     | 34   | "      | "   | "    | V  | "     | 40      | "      | "     | "      |     |      |
| III | "     | 32,3 | "      | "   | "    | VI | "     | 39,6    | "      | "     | "      |     |      |
|     |       |      |        |     |      |    |       | Moyenne | .....  | 36,25 | mètres | par | sec. |

A notre grande surprise, nous trouvions donc ici une vitesse de propagation beaucoup plus petite que dans nos premières expériences, une vitesse qui s'accordait fort bien avec celle obtenue par M. Helmholtz.

Dans ces séries les maxima et les minima ne s'éloignaient que très peu des moyennes, de sorte qu'on est obligé d'attribuer à ces résultats la même valeur qu'aux précédents.

Ainsi, non-seulement la vitesse de propagation est plus grande dans les sections du nerf plus rapprochées du muscle, mais la différence paraît même être considérable. Ce fait doit s'accuser encore mieux lorsqu'on détermine la vitesse de propagation dans deux sections peu étendues du nerf, dont l'une soit très voisine et l'autre très éloignée du muscle; car la différence de près de 20 mètres, constatée ci-dessus, montre que la transmission dans la partie supérieure du nerf a dû être très lente.

En conséquence, nous cherchâmes à l'avant-bras encore une place où il fût possible d'irriter le nerf, et nous la trouvâmes au côté ulnaire de la face antérieure, à un bon décimètre au-dessus du carpe. Nous avons de cette manière quatre points où l'irritation pouvait être appliquée, deux à l'avant-bras et deux au bras. Dans ces expériences, où les deux points irrités se trouvaient à la faible distance de 10 centimètres l'un de l'autre, on reconnut que l'irritation devait avoir en chacun de ces points la même intensité pour donner lieu à des contractions d'égale



grandeur. Quelquefois même il fallait une irritation un peu plus forte au point supérieur. Il n'y a pas lieu d'en être surpris, puisque la différence d'intensité des irritations, qui provoquent un effet égal dans les deux points, doit diminuer en même temps que la distance de ces points, et qu'une différence légère peut facilement se trouver neutralisée. Les électrodes, en effet, ne sont pas en contact immédiat avec le nerf, et, plus elles en sont éloignées, plus est petite la portion d'électricité qui s'écoule par le nerf, comme il résulte déjà de ce que l'action est beaucoup plus intense quand les électrodes sont pressées avec force sur la peau.

Le résultat de ces expériences répondit complètement à notre attente. A l'avant-bras l'irritation parcourut la distance d'environ 100 mm. en beaucoup moins de temps qu'au bras, comme le montrent les nombres suivants :

|     |                    |      |        |     |      |
|-----|--------------------|------|--------|-----|------|
| I   | Place. Avant-bras. | 62   | mètres | par | sec. |
| II  | " " "              | 52   | "      | "   | "    |
| III | " Bras.            | 23,9 | "      | "   | "    |
| IV  | " "                | 12   | "      | "   | "    |
| V   | " "                | 17,2 | "      | "   | "    |

On trouve donc ici une nouvelle preuve à l'appui de l'accroissement de la vitesse de propagation du centre vers la périphérie.

Lorsque le point irrité supérieur se trouvait immédiatement au-dessus du pli du coude, la distance entre les électrodes était de 300 mm., que l'irritation parcourait en environ 0,006 sec. ; lorsque ce point se trouvait à côté du muscle coraco-brachial, la distance s'élevait à 400 mm., qui exigeaient environ 0,012 sec. La différence de 100 mm. avait donc demandé environ 0,006 sec., ce qui s'accorde très bien avec les nombres trouvés directement.

On pourrait s'étonner seulement de ce que les expériences, où les points irrités se trouvaient tous les deux à l'avant-bras, n'aient pas donné une vitesse de propagation plus grande que celles où les électrodes supérieures étaient appliquées au *sulc. bicip. int.* Mais les premières sont en nombre très restreint, beaucoup d'entre elles ayant dû être écartées pour cause d'inégalité des contractions. Or les diverses séries d'expériences ne donnent naturellement jamais

le même résultat, et ce n'est que la valeur moyenne, tirée d'un grand nombre de séries, qui peut être regardée comme exacte. Notre but était seulement de mettre en évidence la grande inégalité des vitesses de propagation au bras et à l'avant-bras, et ce but, nous croyons l'avoir atteint.

Si nous résumons les résultats de notre travail, nous voyons que la différence, si frappante au premier abord, entre les nombres de M. Helmholtz et ceux de nos premières expériences, n'avait rien d'essentiel. Elle était due en grande partie au choix différent des points à irriter. Par contre, la différence des vitesses de propagation dans les diverses sections du nerf a été mise en pleine évidence.

Il est difficile de porter un jugement sur le degré d'exactitude de pareilles recherches. En décrivant la méthode, nous avons déjà signalé plusieurs des difficultés qu'elle présente. Il est surtout presque impossible d'obtenir des contractions de force égale; de plus, on ne parvient pas à enregistrer avec certitude leur commencement véritable, à quoi il faut ajouter que ce commencement ne se laisse pas déterminer facilement, par suite de la lenteur avec laquelle la courbe de contraction s'élève au-dessus de l'abscisse.

Toutes ces circonstances doivent occasionner des erreurs, qu'on ne parviendra à éliminer qu'en multipliant beaucoup les expériences. Nous croyons toutefois que le nombre assez considérable de celles que nous avons faites, ainsi que la petitesse des différences entre nos résultats partiels et les valeurs moyennes, qui s'en déduisent, garantissent un degré d'exactitude répondant à toutes les exigences légitimes.

#### NOTE.

Ce travail était déjà livré à l'impression, lorsque j'eus connaissance de la Communication faite par M. Helmholtz, dans les *Berliner Monatsberichte*, au sujet des nouvelles expériences entreprises par M. Baxt.

---

# SUR LA DISSOCIATION

## DES SELS AMMONIACAUX EN DISSOLUTION,

PAR

**H. C. DIBBITS.**

---

On sait depuis longtemps que les dissolutions de beaucoup de sels ammoniacaux, d'abord neutres ou même alcalines, prennent peu à peu une réaction acide quand on les évapore. M. Fittig a montré, en 1863, qu'une dissolution de *sel ammoniac*, évaporée à la température de l'ébullition dans une cornue, laisse échapper une quantité très appréciable d'ammoniaque libre, tandis qu'une quantité équivalente d'acide chlorhydrique libre reste dans la cornue.

Ces expériences ont été répétées et étendues à d'autres sels ammoniacaux par M. Dibbits. Le liquide distillé a été recueilli par fractions successives, dont chacune a été titrée séparément. Nous nous bornons toutefois à communiquer ci-dessous le résultat total de chaque expérience; les chiffres donnés indiquent le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique nécessaires pour neutraliser le liquide distillé; cet acide renfermait 3,488 milligrammes HCl par c.c.

### Chlorhydrate d'ammoniaque dissous dans 200 c.c. d'eau.

|                          | 1 gr.    | 5 gr.    | 10 gr.   | 20 gr.   |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Liq. dist. 150 c.c. .... | 0,7 c.c. | 1,3 c.c. | 1,6 c.c. | 2,1 c.c. |

### Nitrate d'ammoniaque dissous dans 200 c.c. d'eau.

|                          | 1 gr.    | 5 gr.    | 10 gr.   | 20 gr.   |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Liq. dist. 150 c.c. .... | 0,4 c.c. | 0,9 c.c. | 1,3 c.c. | 1,9 c.c. |

### Sulfate d'ammoniaque dissous dans 200 c.c. d'eau.

|                          | 1 gr.    | 5 gr.    | 10 gr.    | 20 gr.    |
|--------------------------|----------|----------|-----------|-----------|
| Liq. dist. 175 c.c. .... | 2,7 c.c. | 8,0 c.c. | 12,2 c.c. | 19,0 c.c. |

### Oxalate d'ammoniaque dissous dans 200 c.c. d'eau.

|                                  | 0,01 gr. | 0,05 gr. | 0,1 gr.  | 0,5 gr.  | 1 gr.     | 5 gr.     |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| Liq. dist. 150 c.c. ....         | 0,3 c.c. | 1,1 c.c. | 1,9 c.c. | 7,4 c.c. | 13,3 c.c. | 49,7 c.c. |
| Quant. équiv. de sel en milligr. | 2,04     | 7,46     | 12,89    | 50,21    | 90,24     | 337,31    |
| " " " " " %                      | 20,4     | 14,9     | 12,9     | 10,0     | 9,0       | 6,7       |

On voit par ces nombres que la quantité d'ammoniaque libre dans le liquide distillé augmente, pour une même quantité d'eau, avec la quantité de sel, sans toutefois lui être proportionnelle. Elle augmente aussi, mais toujours sans proportionnalité, avec la quantité d'eau; c'est ce que montre la comparaison des chiffres précédents avec ceux qui suivent:

**Chlorhydrate d'ammoniaque** dissous dans 800 c.c. d'eau.

|                                  | 1 gr.    | 20 gr.   |
|----------------------------------|----------|----------|
| Liq. dist. 750 c.c.....          | 1,9 c.c. | 5,5 c.c. |
| Quant. équiv. de sel en milligr. | 9,7      | 28,0     |

**Sulfate d'ammoniaque** dissous dans 800 cc. d'eau.

|                                  | 1 gr.    | 20 gr.    |
|----------------------------------|----------|-----------|
| Liq. dist. 750 c.c.....          | 4,3 c.c. | 30,0 c.c. |
| Quant. équiv. de sel en milligr. | 27,1     | 189,2     |

**Oxalate d'ammoniaque** dissous dans 800 c.c. d'eau.

|                                   | 0,1 gr.   | 1 gr.     |
|-----------------------------------|-----------|-----------|
| Liq. dist. 750 c.c.....           | 3,55 c.c. | 21,4 c.c. |
| Quant. équiv. de sel en milligr.. | 24,09     | 145,20    |
| " " " " " %                       | 24,1      | 14,5      |

Dans toutes ces expériences on a trouvé dans la cornue une quantité d'acide libre correspondante à la quantité totale d'ammoniaque *libre* du produit distillé. Cette quantité d'ammoniaque ne donne toutefois pas la mesure exacte de la quantité de sel qui est décomposée. Avec le chlorhydrate, au moins, M. D. a trouvé (contrairement à l'opinion de M. Fittig) qu'il passe aussi de l'acide à la distillation, surtout vers la fin; avec des dissolutions très concentrées le produit distillé finit même par avoir une réaction acide.

Il est donc prouvé par ces expériences que les sels désignés se décomposent dans une dissolution bouillante ou presque bouillante. Cette décomposition atteint même des proportions très fortes pour l'oxalate d'ammoniaque; elle s'y élève, dans un des cas, à 24,1 % du sel employé, et cela dans la supposition que 2 équiv.  $\text{NH}_3$  correspondent à 1 équiv.  $\text{C}^*(\text{NH}^*)_2\text{O}^*$  +  $2\text{H}_2\text{O}$ , c.-à-d. que le sel, dissous dans l'eau, s'y dissocie en acide oxalique et en ammoniaque; si l'on admettait qu'il se dédouble en bioxalate d'ammoniaque et ammoniaque, 1 équiv.  $\text{NH}_3$  correspondrait à 1 équiv.  $\text{C}^*(\text{NH}^*)_2\text{O}^*$  +  $2\text{H}_2\text{O}$ , et la proportion de sel décomposé deviendrait de 48,2 %.

La décomposition des quatre sels en question n'a d'ailleurs pas lieu seulement à la température de l'ébullition de l'eau, mais aussi à la température ordinaire. Qu'on prenne un creuset de platine, qu'on y mette une petite quantité d'un de ces sels avec un peu d'eau, et qu'on recouvre le creuset de son couvercle, auquel on aura collé un papier de tournesol rouge humecté d'eau: au bout d'une heure, tout au plus, le papier sera devenu distinctement bleu.

En opérant sur une dissolution bouillante de bisulfate d'ammoniaque, l'auteur n'a pas observé de dégagement d'ammoniaque. Avec le bioxalate et le quadroxalate d'ammoniaque il n'en a obtenu que de très faibles traces, sensibles seulement au réactif de Nessler.

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

---

RECHERCHES

SUR LA

CHLOROPHYLLE ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS,

PAR

E. GERLAND et N. W. P. RAUWENHOFF.

---

La chlorophylle est une des matières colorantes les plus répandues dans la nature, si même elle n'est pas la plus abondante de toutes. C'est en même temps un corps qui joue dans la vie des plantes un rôle extrêmement important. Sous quelques rapports toutefois ce rôle a encore besoin d'être éclairci, et pour cela il est indispensable d'acquérir une connaissance exacte des propriétés chimiques et physiques de la chlorophylle, ce qui présente des difficultés d'autant plus grandes, que nous n'avons encore que des notions très imparfaites sur sa composition et sur sa formation. Rien de ce qui peut contribuer à augmenter cette connaissance n'est donc dépourvu de quelque valeur, et c'est à ce titre que nous croyons devoir publier le résultat de nos recherches.

L'idée première de ce travail est due à la circonstance que l'un de nous possédait un échantillon de chlorophylle, obtenu en 1865, et dont le spectre d'absorption avait été étudié au moment même de la préparation. A l'aide des données recueillies, il était facile de construire le dessin de ce spectre, et de comparer ainsi, avec l'absorption actuelle de la matière, celle qu'elle avait montrée cinq années et demie auparavant. On avait aussi à cette époque extrait de la chlorophylle, par la méthode de M. Fremy et de M. Kromayer, un principe colorant jaune et un principe colorant

vert (phylloxanthine et phyllocyanine); or, il ne semblait pas sans intérêt, comme M. Hagenbach l'a aussi fait remarquer récemment, d'examiner l'absorption de ces matières à l'état frais, et de la comparer avec celle trouvée à une date antérieure.

Tous ceux qui ont pris connaissance, même superficiellement, des travaux publiés sur la chlorophylle, ont dû constater maintes lacunes dans ces recherches entreprises suivant des directions différentes et poussées inégalement loin. Essayer de combler quelques-unes de ces lacunes, tel a aussi été un des buts que nous nous sommes proposés.

On a déjà si souvent étudié et fait connaître, par des figures ou des descriptions exactes, le spectre de la chlorophylle, qu'il n'est peut-être pas inutile de nous justifier d'en donner ici une nouvelle représentation. Nous nous y sommes décidés, d'abord parce qu'il s'est trouvé que la bande d'absorption dans le rouge, caractéristique de la chlorophylle, se dédouble pour certains degrés de concentration, — observation qui a aussi été faite dernièrement par M. Schön<sup>1)</sup>, dont la courte Notice ne nous est toutefois parvenue que lorsque les présentes recherches étaient déjà terminées; — et ensuite, parce que nous avons cru devoir introduire un mode de représentation graphique différent de celui qui est généralement adopté. A l'exemple de M. J. Müller<sup>2)</sup>, de Freiburg, on a pris l'habitude de figurer le spectre d'absorption des liquides, dans un système de coordonnées rectangulaires, en prenant pour ordonnées les degrés relatifs de concentration du liquide ou, ce qui revient au même, les différentes épaisseurs d'une couche de concentration constante, les abscisses correspondantes indiquant les distances de chaque couleur à partir de l'origine du spectre, supposé projeté sur une surface plane. La ligne ordinairement courbe qui joint les extrémités des ordonnées sépare alors, pour toutes les épaisseurs de la couche absorbante, la partie obscurcie du spectre de la partie brillante, de telle sorte que les

---

<sup>1)</sup> Fresenius, *Zeitschrift für analytische Chemie*, IX, 1870, p. 327.

<sup>2)</sup> Poggendorff's *Annalen*, LXXII, p. 70.

intersections d'une droite, menée parallèlement à l'axe des abscisses, à une hauteur correspondante à l'épaisseur de la couche qu'on considère, indiquent les passages de la lumière à l'obscurité. Mais, comme on n'exprime ainsi ni les intensités relatives de l'absorption, ni la gradation du passage de la lumière à l'obscurité, on a pris le parti d'ombrer la superficie plane qui, dans ce procédé, représente la partie obscurcie du spectre; de cette manière on reproduit en quelque sorte, à une échelle plus grande, le spectre d'absorption que voyait M. Stokes lorsqu'il plaçait, derrière la fente que devait traverser la lumière pour tomber sur le prisme, une solution de chlorophylle à la surface de laquelle on avait laissé couler avec précaution un peu d'alcool, de façon à ce que le mélange ne pût se faire que dans les couches inférieures. La méthode qui vient d'être décrite donne incontestablement, lorsqu'on y met les soins convenables, la représentation la plus parfaite du phénomène.

Mais l'exécution d'un pareil dessin, qui doit reposer sur une série de spectres successivement obtenus, est au moins très-labourieuse, et il sera difficile de ne pas faire, çà et là, violence aux observations. Ensuite, comment savoir si le dessin n'a pas encore perdu de son exactitude sous la main de l'artiste chargé de le reproduire pour l'impression? Le lecteur, en tout cas, n'aura aucun moyen de vérifier l'accord entre l'observation et la figure qu'on lui soumet.

Ces inconvénients sont évités dans la méthode dont s'est servi M. Askenasy <sup>1)</sup>, laquelle prend pour abscisses les mêmes grandeurs que la méthode précédente, tandis que les ordonnées y figurent les intensités correspondantes. On obtient ainsi, pour chacun des degrés de concentration étudiés, une courbe spéciale. Il en résulte qu'on a à comparer un grand nombre de dessins, ce qui rend l'appréciation d'ensemble difficile; ou, si l'on dessine les courbes en superposition, on a besoin de signes distinctifs ultérieurs, — M. Askenasy marque chaque courbe d'un chiffre particulier, — et les bandes telles que

<sup>1)</sup> *Botanische Zeitung*, XXV, 1867, p. 225.

la première dans le rouge, qui conservent la même intensité pour presque tous les degrés de concentration, rendent alors la figure extrêmement compliquée. Jamais, par cette méthode, on ne reçoit une idée claire de la marche de l'absorption.

Avant de montrer comment nous avons cherché à vaincre ces difficultés, nous dirons en quelques mots de quelle manière nos résultats ont été obtenus.

Les expériences furent faites d'après la méthode ordinaire, à l'aide du spectroscope du Laboratoire physiologique de Leyde, que M. le professeur Heynsius eut la bonté de mettre à notre disposition. A cause de la saison défavorable, nous employâmes comme source de lumière une lampe de M. Soleil; pour l'étude de la chlorophylle et de ses dérivés, qui tous absorbent complètement la partie la plus réfrangible du spectre, on peut sans hésitation remplacer par cette lumière celle, plus riche en radiations violettes, de l'astre solaire. Toutefois, nous n'avons pas négligé de déterminer, par la comparaison avec un spectre d'absorption donné par la lumière du soleil, l'intensité relative de celui obtenu au moyen de la lampe.

Les spectres correspondants à différentes épaisseurs de la couche absorbante, ou, ce qui est la même chose, à différents degrés de concentration, étaient dessinés au crayon de plombagine sur un papier quadrillé convenablement choisi; on tâchait de rendre aussi fidèlement que possible l'aspect observé dans le spectroscope, et une attention spéciale était accordée à la reproduction exacte de l'intensité relative des bandes d'absorption et de la gradation de leur passage à la pleine lumière. Les résultats obtenus par l'un de nous étaient chaque fois contrôlés et, au besoin, rectifiés par l'autre.

Les esquisses ainsi obtenues ont servi de base à la construction des spectres qu'on voit dans les fig. 1—8 de la Pl. I. Nous y avons dessiné, à l'exemple de M. Müller, la courbe qui sépare la partie obscurcie du spectre de la partie éclairée; pour cela, on a tracé sous forme de lignes droites les portions des abscisses qui se trouvent dans la partie obscurcie du spectre, on a marqué les points extrêmes de ces droites et on a joint ces points par un



trait continu. La première bande dans le rouge, à l'extrémité du spectre compris dans le champ de la lunette, est toujours d'un noir foncé, et des deux côtés on peut aussi toujours observer tous les passages successifs de l'obscurité à la pleine lumière du spectre. En imaginant à travers cet ensemble, dans une direction quelconque, une ligne droite, celle-ci coupera donc tous les degrés de clarté possibles et pourra servir par conséquent comme échelle des intensités. Une pareille échelle peut d'ailleurs aussi s'obtenir facilement, en construisant, comme cela a été fait dans les fig. 4 et 6, pour une abscisse quelconque et pour une ordonnée prise arbitrairement, la courbe des intensités. Qu'on marque maintenant sur chacune des droites tracées les points entre lesquels l'absorption est la plus grande et reste la même, qu'on joigne par une courbe continue les points d'égale intensité, tels qu'ils se déduisent de l'observation, et qu'on conduise cette ligne d'égale clarté, à la manière des courbes de niveau des géodésistes, jusqu'en un point où le noir passe insensiblement à la couleur spectrale, on fera connaître ainsi immédiatement l'intensité relative de la partie la plus obscure de la bande qu'on considère. Lorsque la ligne en question dépasse, dans une partie de son parcours, les limites du dessin spectral, on se contente de joindre par un pointillé les points extrêmes voisins. Par cette méthode il nous a semblé qu'on obtenait un dessin tout aussi expressif qu'au moyen des ombres, avec une exactitude plus grande et avec la possibilité, pour le premier venu, de contrôler l'accord entre les observations et la figure qui a la prétention de les résumer. Sans doute, il n'est pas possible d'éviter tout arbitraire dans un pareil dessin, à moins de multiplier les observations à l'excès; mais, pourvu qu'on soit prévenu, l'inconvénient qui en résulte n'est nullement proportionné à la peine qu'il en coûterait pour atteindre, sans grande utilité, une exactitude parfaite. Rarement aussi, les lignes d'égale intensité dont il y a à tenir compte seront assez nombreuses pour faire tort à la netteté du dessin; le nombre dont on a besoin ne dépasse jamais celui des bandes d'inégale intensité que renferme le spectre.

Les figures 1 et 2 représentent les spectres de deux dissolutions alcooliques de chlorophylle, l'une fraîche, l'autre préparée en 1865. Toutes les deux avaient été retirées des feuilles par infusion dans l'alcool bouillant, la première, des feuilles du *Brassica oleracea*, var. *crispa*, la seconde, de celles du *Tilia europaea*. Si l'on désigne, avec M. Hagenbach, les bandes d'absorption par I, II, III..., la solution fraîche montre, comme toujours, les bandes I à IV; environ à partir de la ligne F de Fraunhofer toute la lumière violette est absorbée. La raie brillante signalée pour la première fois par M. Hagenbach, à droite de la bande V, a été très bien reconnue dans nos observations lorsque la solution était suffisamment étendue. Quant à la bande I, elle s'est montrée à nous, comme à M. Schön, composée de deux bandes distinctes, que nous appellerons I *a* et I *b*. Leur intensité est presque la même, et celle de l'espace qui les sépare n'en diffère aussi que très peu. La fig. 1 fait voir distinctement, toutefois, que cela n'a lieu que pour certains degrés de concentration bien déterminés; dans le cas présent, pour une épaisseur de couche de 21 à 38 mm. Quand la concentration devient plus forte, les deux bandes se confondent en une seule; lorsqu'elle est plus faible, la bande I *a* conserve toute son obscurité, tandis qu'à son côté le plus réfrangible se place une zone dont l'intensité est égale à celle qu'on observe entre I *a* et I *b*. La bande III nous est apparue clairement dans les dissolutions un peu concentrées. On sait que cette bande n'a pas été vue par tous les observateurs; c'est ainsi qu'elle ne se trouve pas dans les spectres d'absorption, donnés par M. Harting <sup>1)</sup>, des solutions alcooliques fournies par les feuilles du *Fraxinus excelsior*, du *Vitis vinifera* et du *Vaucheria clavata*; dans ceux du *Syringa vulgaris* et du *Senecio Doria*, on en découvre des traces. Elle manque

<sup>1)</sup> Poggendorff's *Annalen*, CXLI.

<sup>2)</sup> Poggendorff's *Annalen*, XCVI. p. 21. Les figures qui accompagnent ce travail ne s'accordent toutefois avec celles données par d'autres observateurs et avec les nôtres, qu'à la condition d'admettre que la ligne *a* de Fraunhofer y a été marquée par erreur du signe B.

aussi dans le spectre de la solution éthérée de la chlorophylle des feuilles du *Mercurialis annua*, spectre qui a été étudié par M. Askenasy. Le spectre de la chlorophylle retirée de l'herbe est, d'après le dessin de M. Thudichum <sup>1)</sup>, semblable à celui de la matière modifiée dont il sera question tout à l'heure; la bande III toutefois s'y trouve à l'endroit où elle figure ordinairement dans le spectre de la matière non modifiée.

En présence de ces variations de la bande III, doit on continuer à admettre, comme on le fait généralement, que la chlorophylle est identique dans toutes les plantes? Cette question ne pourra être résolue définitivement que lorsqu'on sera parvenu à obtenir des solutions de concentration exactement comparable, ou, ce qui revient au même, à préparer de la chlorophylle d'une pureté incontestable.

Un spectre semblable à celui de la fig. 1 avait été donné en 1865, dans les limites où l'observation était restée à cette époque, par la chlorophylle fraîchement préparée.

Quand une solution de chlorophylle est abandonnée pendant peu de temps aux rayons solaires ou pendant un temps plus long à la lumière diffuse du jour, sa couleur change, et cette modification est naturellement indiquée par le spectre d'absorption. M. Stokes <sup>2)</sup> a trouvé que ce changement de couleur se produit aussi lorsqu'on redissout dans l'éther le précipité d'une solution alcoolique. Il est très remarquable que la chlorophylle extraite des feuilles par l'alcool bouillant ne soit pas *modifiée* (c'est le mot adopté par M. Stokes), tandis que le précipité redissous dans l'éther montre le changement. Ce n'est pas l'éther qui en est cause, car la chlorophylle extraite par l'éther froid n'est pas modifiée. On ne sait pas encore au juste si cette modification tient à l'oxydation ou à la réduction de la chlorophylle. Cette dernière opinion a été soutenue récemment par M. Timiriaseff <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Thudichum, *Tenth Report of the medical officer of the privy council*, 1827, p. 327.

<sup>2)</sup> Poggendorff's *Annalen*, Supplém. T. V, p. 218

<sup>3)</sup> *Botanische Zeitung*, -XXVII, p. 385.

et nous paraît avoir le plus de probabilité. Du moins, en évaporant au bain de sable, au-dessous du point d'ébullition, une dissolution alcoolique de chlorophylle, — après quoi le résidu vert foncé, redissous dans l'éther, donna le spectre modifié, tandis que la petite quantité de chlorophylle restée dans le liquide brunâtre montrait le spectre non modifié, — nous avons perçu très distinctement l'odeur d'aldéhyde durant l'opération, ce qui prouve que l'alcool a dû subir une oxydation. Traité de la même manière sans addition de chlorophylle, ou avec addition de cire seulement, l'alcool n'exhalait pas cette odeur. Il est d'ailleurs indifférent, quant au résultat, qu'on attribue la formation de l'aldéhyde à de l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau, dont l'hydrogène mis en liberté réduirait alors la chlorophylle, ou bien à de l'oxygène enlevé directement à cette dernière.

Un coup d'œil jeté sur la fig. 2 fait reconnaître que la chlorophylle obtenue en 1865, laquelle avait été conservée dans l'obscurité, n'avait pas éprouvé d'altération ultérieure. Elle ne montrait que le spectre de la chlorophylle modifiée: élargissement de la bande obscure I du côté moins réfrangible du spectre, aspect plus distinct de la bande III et déplacement de cette bande vers l'extrémité plus réfrangible, enfin apparition de la bande V, entre les lignes *b* et *F* de Fraunhofer. La chlorophylle modifiée montrait aussi la bande I dédoublée pour certains degrés de concentration.

Les avis sont partagés jusqu'ici quant à la question de savoir si la chlorophylle montre à l'état solide les mêmes bandes d'absorption qu'à l'état dissous. M. Stokes dit seulement qu'on peut observer facilement les caractères principaux des feuilles, en rapprochant autant que possible de la flamme d'une bougie une feuille verte placée derrière une fente et regardant cette fente à travers un prisme. M. Sachs <sup>1)</sup> et M. Askenasy trouvent que la chlorophylle dans les feuilles vertes donne les mêmes bandes d'absorption que dans la dissolution. M. Hagenbach au contraire,

<sup>1)</sup> *Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissensch. zu Wien*, T. XLIII.

en opérant soit sur les feuilles vertes soit sur la matière colorante solide qui se dépose pendant le refroidissement d'une solution alcoolique chaude, n'a jamais pu observer la fluorescence ni aucune bande, pas plus la bande I dans le rouge que les autres; tandis que M. Schön, outre celle-là, voyait aussi distinctement les autres, lorsque des feuilles vertes, placées entre deux lames de verre devant l'appareil spectral, étaient devenues d'un vert jaunâtre par l'effet de la chaleur émanant de la flamme éclairante.

Nous ne pouvons que confirmer les résultats de MM. Sachs, Askenasy et Schön. Toutes les feuilles fraîches que nous avons placées devant la fente fortement éclairée du spectroscope nous ont laissé apercevoir les bandes. L'intensité toutefois n'était pas constamment la même. C'est ainsi, surtout, que la bande rouge en deçà de I et la bande bleue en deçà de IV (à compter du milieu du spectre) n'étaient pas toujours également apparentes, de sorte que les bandes I et IV parfois ne se distinguaient pas immédiatement. La bande II de la chlorophylle fraîche se voyait presque également bien dans toutes les feuilles. La bande III ne se montrait souvent que comme limite tranchée du jaune; souvent aussi, par exemple dans une feuille de *Plantago lanceolata*, elle était mieux accusée que la bande II. Quand les feuilles se desséchaient sous l'action de la chaleur de la lampe placée derrière elles, les couleurs et les bandes devenaient plus nettes. Nous avons aussi pu observer distinctement les bandes I, II et IV, en mettant devant la fente une lame de verre sur laquelle on avait recueilli la chlorophylle qui se précipite d'une dissolution alcoolique; la seule précaution à prendre était de faire mouvoir la lame à droite et à gauche jusqu'à ce qu'on eût trouvé une place où le dépôt présentât l'épaisseur et l'homogénéité convenables; pour cette observation la largeur du spectre était assez notablement diminuée, au moyen d'une fente horizontale un peu large placée devant la fente verticale du spectroscope.

La chlorophylle solide montre donc les mêmes bandes que la chlorophylle dissoute. La circonstance qu'elles n'ont pas été vues par M. Hagenbach trouve peut-être son explication dans le fait

que les mêmes feuilles, qui à l'état frais nous avaient offert les bandes, ne manifestaient plus ce phénomène quand elles étaient restées pendant vingt-quatre heures dans l'eau. Des recherches récentes ont appris que dans ce cas les feuilles commencent par absorber de l'eau. Par là, il est vrai, leur transparence augmente; mais en même temps, comme la force réfringente des parois cellulaires n'est pas la même que celle de l'eau, les cellules et méats intercellulaires remplis d'eau constituent une foule de petits prismes irréguliers qui dévient la lumière, de sorte que les rayons ne sont plus parallèles en traversant la fente du spectroscopie. Dans ces conditions les bandes faibles s'effacent et la bande I devient plus étroite. Si les feuilles sont sèches, les parois des cellules se rapprochent et forment, surtout lorsque la feuille est pressée entre deux verres, des espèces de lames parallèles, qui n'impriment pas de déviation à la lumière. La netteté des bandes n'augmente en effet que jusqu'à un certain degré, passé lequel la dessiccation ultérieure ne produit plus d'effet. On pourrait rendre compte d'une manière analogue du fait que les bandes ont aussi échappé à M. Hagenbach dans la chlorophylle solide précipitée d'une dissolution. Il paraît l'avoir reçue sur du papier, où elle n'aura pas eu la transparence nécessaire pour l'observation des bandes. L'humectation avec de l'éther faisait alors apparaître le phénomène parce qu'elle augmentait la transparence.

On s'est beaucoup occupé, depuis quelques années, de déterminer la composition chimique de la chlorophylle. En 1860 M. Frémy <sup>1)</sup> publia le résultat de ses recherches, suivant lesquelles la chlorophylle serait composée de deux substances, une jaune et une verte, qu'il nomma phylloxanthine et phyllocyanine. Pour séparer ces deux substances, qui par le mélange de leurs couleurs donneraient lieu au vert de la chlorophylle, M. Frémy traite celle-ci par un mélange de 2 parties d'éther et 1 partie d'acide chlorhydrique un peu étendu d'eau; l'éther dissout alors la matière jaune, l'acide chlorhydrique la matière bleue. M. Askenasy a tou-

<sup>1)</sup> *Comptes rendus*, 1860. — *Annales des sc. nat., Botanique*, 1860.

tefois montré, en 1867, que l'opinion de M. Frémy n'est pas fondée en réalité. M. Schönner arrive même à conclure, qu'aucune séparation ne s'opère dans la chlorophylle. D'après lui, la phylloxanthine ne serait pas autre chose que la chlorophylle proprement dite, et la phyllocyanine serait la même matière, un peu modifiée seulement par un acide. Cette modification aurait pour effet d'enrichir le spectre de la bande III, que M. Schönner n'a jamais observée dans la solution alcoolique de la chlorophylle.

Les expériences que nous avons faites sur les matières en question ont fourni le même résultat, tout en conduisant à apporter quelques changements aux vues énoncées par M. Schönner. Il avait déjà été reconnu antérieurement que la phyllocyanine ne justifie nullement le nom qui lui a été donné: sa solution n'est jamais bleue, mais ordinairement verte ou tout au plus d'un vert bleuâtre. Pour préparer les deux matières colorantes, jaune et verte, nous ajoutons de l'acide chlorhydrique à la solution étherée de la chlorophylle et nous secouons le mélange. Quand l'acide était trop aqueux nous n'obtenions aucune action appréciable. S'il était moins étendu, la coloration verte se prononçait lentement à mesure qu'on ajoutait de l'acide, et en même temps la solution étherée prenait de plus en plus une couleur olive. Lorsqu'on employait de l'acide chlorhydrique concentré, il se colorait immédiatement en vert bleuâtre magnifique, tandis que la solution étherée devenait souvent jaune ou jaunâtre, mais fréquemment aussi restait vert olive. Le spectre de la solution chlorhydrique verte est représenté par la fig. 3; ce spectre était toujours le même, et la solution préparée 5 ans et  $\frac{1}{2}$  auparavant n'offrait aussi aucune différence sous ce rapport. La phyllocyanine paraît donc être réellement un produit artificiel dérivé de la chlorophylle et qui n'éprouve plus de changements ultérieurs. Son spectre est intermédiaire entre celui de la chlorophylle fraîche et celui de la chlorophylle modifiée. La bande I y est aussi étroite que dans le premier de ces deux spectres; elle montre une trace plus claire au milieu, mais si faible que cette particularité n'a pu être convenablement

reproduite dans le dessin. La bande II paraît légèrement déplacée vers le rouge. La bande III est la même que dans le spectre de la chlorophylle fraîche, mais on trouve aussi la bande V de la chlorophylle modifiée. Le spectre de la phylloxanthine préparée en 1865 se voit dans la fig. 4. Il se rapproche beaucoup de celui de la chlorophylle modifiée, si ce n'est que la bande I s'y montre plus distinctement dédoublée; outre les bandes I *a* et  $\pm b$ , qui étaient faciles à observer, une bande très peu foncée I *c* apparaît encore près de la ligne C de Fraunhofer. La phylloxanthine récemment préparée montre le spectre fig. 5. La bande I *b* ne se laisse pour ainsi dire que deviner, comme chez la phyllocyanine, mais la bande I *c* est très distincte. La bande IV montre ici un dédoublement. La bande V est un peu déplacée vers l'extrémité violette, ce qui rapproche ce spectre de celui de la chlorophylle non modifiée. Si l'on néglige les dédoublements, dont le dernier n'est indiqué dans la solution de chlorophylle que par des traces très confuses, et auxquels il ne paraît pas qu'on doive attribuer beaucoup de valeur comme signes distinctifs, on peut dire que la phylloxanthine n'est pas autre chose que de la chlorophylle modifiée, en ajoutant qu'à l'état frais elle montre un remarquable déplacement des bandes II et V dans un sens qui la rapproche de la chlorophylle fraîche.

Les spectres de ces matières ont aussi été étudiés par M. Askenasy pour un degré particulier de concentration. Dans le spectre qu'il donne de la chlorophylle modifiée, la bande III ne se trouve pas indiquée; le spectre d'absorption de la phylloxanthine s'accorde bien avec celui de la chlorophylle modifiée, tel qu'il le représente, sauf que la bande IV est relativement plus intense. Si l'on admet, ce qui semble permis, qu'il y a concordance entre le spectre de la chlorophylle observé par M. Askenasy et ceux étudiés par nous-mêmes, on peut aussi ramener ses autres spectres à ceux que nous avons trouvés. L'accord n'est, il est vrai, pas très satisfaisant pour la phyllocyanine; sa bande II occupe chez M. Askenasy la même position que dans la chlorophylle modifiée et se trouve par conséquent, relativement à la bande de même nom



dans notre spectre de la phyllocyanine, déplacée vers l'extrémité plus réfrangible; il en est de même pour la bande III, et quant à la bande V vue par nous, elle manque entièrement chez M. Askenasy. Nous ne hasarderons aucune hypothèse au sujet de la cause de ces divergences; nous ferons observer seulement que les échantillons de phyllocyanine examinés par nous, en dépit de leur nuance souvent différente, présentaient tous des spectres très analogues.

M. Simmler <sup>1)</sup> a retiré de la chlorophylle, par la méthode de Frémy ainsi que par celle de Kromayer, dont nous parlerons tout à l'heure, la phylloxanthine et la phyllocyanine et en a fait l'étude spectrale. Il est arrivé, il est vrai, au résultat annoncé par M. Frémy; mais ces recherches, exécutées au moyen d'un spectre réel, ne paraissent pas pouvoir prétendre à un grand degré d'exactitude.

C'est ainsi que s'explique aussi la circonstance que M. Simmler n'a pas trouvé de différence dans le spectre de la phyllocyanine et de la phylloxanthine, soit que ces matières eussent été préparées par la méthode de Frémy ou par celle de Kromayer. Ce dernier savant <sup>2)</sup> chauffe le suc exprimé des feuilles avec un peu d'alcool, épuise le coagulum par l'éther, sépare ce liquide par la distillation et traite le résidu par une petite quantité d'alcool froid; de la chlorophylle ainsi obtenue il retire alors un corps jaune et un corps bleu, en la faisant bouillir pendant peu de temps avec une solution alcoolique de potasse et neutralisant ensuite la liqueur au moyen de l'acide chlorhydrique: la matière jaune se précipite, la matière bleue reste en dissolution. Nous avons à notre disposition des échantillons de ces deux matières, préparés en 1865. La fig. 6 donne le spectre d'absorption de la matière bleue, la fig. 7 celui de la matière jaune-brunâtre. Le premier de ces spectres montre, à l'exception de la bande V, toutes les

<sup>1)</sup> Poggendorff's *Annalen*, CXV, p. 593.

<sup>2)</sup> H. Ludwig, dans Bley's *Archiv der Pharmacie*, T. CVI; en extrait dans *Chemisches Centralblatt*, 1861, et dans Kopp und Will, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1861*.

bandes de la chlorophylle modifiée; seulement, elles sont toutes beaucoup moins foncées, et la bande II est un peu déplacée vers l'extrémité rouge du spectre. Dans le second spectre, la bande I se voit fortement dédoublée; la bande II est, comme dans l'autre spectre, un peu plus rapprochée de l'extrémité rouge; à la place de III et IV, et correspondant à peu près à leur milieu, se montre une bande unique, plus large; enfin la bande V existe sans modification. Les deux matières en question doivent être considérées comme des produits artificiels, et il est par conséquent à peine admissible qu'elles subissent des changements avec le temps; nous avons par suite cru inutile de les examiner aussi à l'état de préparations fraîches, d'autant plus qu'elles n'offrent qu'un intérêt secondaire.

On ne peut donc regarder ces dérivés de la chlorophylle comme des corps capables de reconstituer la chlorophylle par leur simple mélange. M. Micheli <sup>1)</sup> a montré qu'il en est de même des deux matières, jaune et bleue, que M. Frémy <sup>2)</sup> a obtenues, en 1865, par une nouvelle méthode. Tout ce qu'on peut dire, c'est que les acides, ajoutés en petite quantité à une solution de chlorophylle, changent sa couleur en jaune, et que, pour une quantité plus grande, cette teinte passe au bleu quand l'acide employé est de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Mais il est impossible de voir dans les matières de M. Frémy, comme le veut ce savant, les principes constituants de la chlorophylle.

Celle-ci n'en paraît pas moins réellement composée de deux corps différents, un vert et un jaune, qui se laissent séparer par une simple opération mécanique, par la filtration à travers le noir d'ivoire. Ce fait a été découvert en 1868 par M. Filhol, qui a trouvé en outre qu'on peut aussi opérer la séparation en traitant la chlorophylle par l'acide oxalique ou par l'acide tartrique. Pour cela, on fait agir un de ces acides sur une solution alcoolique de chlorophylle; le liquide se colore en jaune, et en même

<sup>1)</sup> *Biblioth. univ. de Genève, Arch. des Sc.*, 1867; *Botanische Zeitung*, XXV.

<sup>2)</sup> *Comptes rendus*, LXI.

<sup>3)</sup> *Annales de chimie et de physique*, 4<sup>e</sup> Sér., t. XIV.

temps il se forme un précipité noirâtre. Celui-ci se dissout avec une couleur verte intense dans l'acide chlorhydrique. Si l'on neutralise cette solution avec de la craie, on obtient un précipité brun, qui se dissout facilement dans l'alcool chaud. L'étude spectroscopique de ces deux matières, qui n'avait pas été faite par M. Filhol, nous a donné le spectre d'absorption représenté dans la fig. 8. Il s'accorde exactement avec le spectre de la chlorophylle; seulement, lorsque le degré de concentration augmente, la bande plus ou moins claire entre V et l'extrémité du spectre reste un peu plus longtemps visible que dans le spectre de la chlorophylle modifiée ordinaire. Le liquide jaune filtré, examiné à son tour, montra aussi quelques bandes, mais à condition de rester acide. Après qu'on l'eut neutralisé avec de la craie, il ne produisit plus que l'absorption de l'extrémité violette du spectre et, à un faible degré, celle de l'extrémité rouge; il n'y avait pas trace de dichroïsme. L'absorption des rayons les plus réfrangibles s'étendait sur la partie du spectre indiquée par le ligne pointillée  $\alpha\beta$ . On voit qu'on obtient le spectre de la chlorophylle par la superposition des spectres de la matière verte et de la matière jaune. L'étude des caractères optiques conduit donc à regarder, avec M. Filhol, les matières ainsi préparées comme les véritables principes constituants de la chlorophylle cherchés par M. Frémy.

Sous d'autres rapports encore la matière verte de Filhol se comporte comme la chlorophylle. Quand on évapore sa dissolution alcoolique et qu'on dissout le résidu dans l'éther, ce qui se fait facilement, l'acide chlorhydrique concentré, mis en contact avec cette solution éthérée, devient d'un beau vert émeraude, tout comme avec la solution de la chlorophylle. Seulement, avec celle-ci, la couche d'éther devenue trouble montre une couleur jaune légèrement teintée de verdâtre, tandis qu'avec celle-là elle est d'un vert blanchâtre. Si l'on sépare la couche inférieure verte et qu'on neutralise l'acide par l'ammoniaque, on obtient au fond du vase une dissolution incolore de sel ammoniac, au-dessus de laquelle reste une couche verte, dont la nuance est le vert olive ou le vert d'herbe, suivant que l'acide a été ajouté à la solution de la

chlorophylle ou à celle de la matière verte de Filhol. Ces nuances sont les mêmes que celles des solutions d'où l'on est parti. La neutralisation de l'acide paraît donc reproduire la matière primitive, ce que confirme d'ailleurs l'examen spectroscopique. Les vues de M. Filhol reçoivent ainsi une nouvelle justification.

Elles sont d'accord aussi avec le résultat des recherches de M. Timiriaseff, d'après lesquels les principes constituants immédiats de la chlorophylle seraient la phylloxanthine et la combinaison ammoniacale d'un corps vert foncé, qu'il appelle *chlorophylline*. C'est à ce composé ammoniacal que la chlorophylle devrait ses bandes caractéristiques d'absorption. L'ammoniaque donne lieu toutefois dans la solution alcoolique de la chlorophylle à un précipité vert insoluble. Si on évapore la dissolution, et qu'on traite par l'ammoniaque le résidu attaché au fond du vase sous forme de croûte blanchâtre, cette croûte est désagrégée et en grande partie dissoute, mais il reste en suspension dans le liquide une faible quantité d'une matière verte, qui ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther, mais bien dans l'acide chlorhydrique, exactement comme la matière obtenue en ajoutant de l'ammoniaque à la solution alcoolique. Il est probable que la matière verte de Filhol est identique soit à la chlorophylline, soit à sa combinaison ammoniacale.

La circonstance que le spectre de cette matière ainsi que celui de la phylloxanthine sont conformes à celui de la chlorophylle, semble rendre inadmissible l'hypothèse de M. Askenasy, que la bande I seule appartiendrait à la chlorophylle, tandis que les autres proviendraient de matières étrangères associées: mais il est incontestable que la bande I peut servir, dans les conditions les plus variées, comme signe caractéristique de la chlorophylle ou d'un de ses dérivés, sauf la matière jaune de Filhol. La présence des corps gras associés peut être regardée comme indifférente sous le rapport de la couleur. En effet, les solutions étherées et alcooliques de la chlorophylle donnent le même spectre, bien que l'éther dissolve plus de matières grasses d'un alcool. D'un autre côté, les dissolutions de chlorophylle préparées par les divers observa-

teurs, tantôt en enlevant préalablement les parties grasses, tantôt en négligeant cette précaution, ont toujours fourni le même spectre, la bande III seule ayant présenté les divergences qui ont été rappelées ci-dessus. C'est pour cela que nous avons cru pouvoir nous borner, pour la préparation de la chlorophylle, au simple traitement des feuilles par l'éther ou par l'alcool.

En soumettant à une ébullition prolongée dans l'alcool des feuilles sèches qui, à la fin du mois de décembre, pendaient encore à plusieurs petits pieds de *Fagus silvatica*, nous obtînmes une solution jaune-brunâtre, qui à première vue paraissait identique au dérivé jaune de Filhol. Traitée par l'acide oxalique, elle se comporta toutefois comme une solution de chlorophylle et se laissa, comme celle-ci, scinder en un liquide vert fortement fluorescent et un liquide jaune absolument dépourvu de dichroïsme. Les spectres d'absorption de ces deux liquides répondaient exactement à ceux des dérivés de Filhol, quoique le liquide vert eût une teinte un peu plus jaunâtre que celui provenant d'une dissolution de chlorophylle. Les solutions brunes neutralisées, obtenues de feuilles jaunes et de feuilles vertes, se comportèrent aussi de la même manière. L'acide chlorhydrique et l'ammoniaque n'y produisirent d'abord aucun précipité, mais par l'action de la chaleur le précipité apparut, avec une couleur blanche dans la solution additionnée d'acide chlorhydrique, avec une couleur jaunâtre dans la solution ammoniacale. La solution brune fournie par les feuilles sèches devint seulement un peu plus rougeâtre que l'autre sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

L'examen microscopique des feuilles jaunes montre, à la place des grains de chlorophylle des feuilles vertes, des corpuscules jaunes pâles de la même forme, entre lesquels se voient encore çà et là quelques grains de chlorophylle. Cela s'accorde parfaitement avec le résultat donné par l'observation spectroscopique, si l'on admet que la matière verte disparaît lorsque les feuilles jaunissent, soit qu'elle vienne à être absorbée, soit qu'elle se transforme en la matière jaune.

A l'exception du dérivé jaune de Filhol, toutes les matières

dont il a été parlé nous ont offert, à un degré plus ou moins prononcé, le phénomène de la fluorescence. Par suite de l'insuffisance de la lumière solaire à cette époque de l'année, nous avons dû renoncer à poursuivre nos recherches dans cette direction. Nous nous proposons toutefois de les reprendre plus tard, la question ayant d'autant plus d'intérêt que M. Hagenbach, contrairement aux observateurs antérieurs, n'a pu constater la fluorescence sur la chlorophylle à l'état solide. Si cette propriété importante faisait réellement défaut chez la chlorophylle solide, qui sous tous les autres rapports se comporte exactement comme la chlorophylle liquide, il en résulterait une atteinte assez notable à la théorie de M. A. Mayer <sup>1)</sup> sur l'utilisation par les feuilles vertes de la force vive des rayons solaires lumineux.

En résumé de tout ce qui a été dit, nous croyons pouvoir regarder comme assez bien établis les points suivants :

1°. Non-seulement chez la chlorophylle, mais aussi chez ceux de ses dérivés qui montrent comme elle la bande obscure d'absorption I, cette bande est composée, pour un certain degré de concentration, de deux parties, séparées par un intervalle dont la clarté n'est que peu supérieure.

2°. Une fois modifiée, la chlorophylle n'éprouve plus de changements ultérieurs.

3°. La chlorophylle solide, qu'elle soit renfermée dans le tissu des feuilles ou précipitée d'une solution, montre les mêmes bandes d'absorption que la chlorophylle dissoute.

4°. La phylloxanthine de Frémy paraît être simplement de la chlorophylle modifiée; sa phylloeyanine, un dérivé de la chlorophylle né sous l'influence d'un acide.

5°. Les matières verte et jaune de Filhol paraissent devoir être regardées comme les principes constituants de la chlorophylle, qui doit sa couleur au mélange de celles de ces deux matières.

6°. Les feuilles mortes, de couleur brune, contiennent, avec très peu de chlorophylle demeurée intacte, un grand excès de la matière jaune de Filhol.

<sup>1)</sup> Nobbe, *Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen*, XI, 1869.

Pendant l'impression de ce travail nous recevons la première livraison de la publication, faite par M. Sachs, des travaux de l'Institut botanique de Würzburg. Cette livraison contient deux mémoires de M. Pfeffer, qui s'est aussi occupé du spectre d'absorption de la chlorophylle, mais dont les recherches ont conduit à des résultats un peu différents des nôtres. Il trouve, que le spectre observé par lui de la chlorophylle décolorée concorde, quant au nombre et à la position des bandes d'absorption, avec celui que M. Askenasy a donné de la chlorophylle modifiée, tandis que la figure de M. Askenasy, relative à la solution qui était restée exposée pendant longtemps à la lumière solaire, ne laisse aucun doute que ce savant n'ait observé la bande claire entre les lignes *b* et *F* de Fraunhofer.

Le fait que cette différence importante, à notre avis, a pu échapper à M. Pfeffer, de même que ce qui est dit p. 51 de l'expérience de M. Sachs, — lequel, ayant éclairé une solution de chlorophylle par de la lumière qui avait déjà traversé une autre solution toute semblable, vit sa couleur s'altérer seulement après que cette dernière fut devenue brune, — s'explique par *la confusion* qui existe encore en ce moment *entre la chlorophylle décolorée et la chlorophylle modifiée*, bien que ces deux matières soient tout à fait distinctes. Cette circonstance a engagé l'un de nous à entreprendre quelques nouvelles expériences, dont les résultats, qui seront communiqués sous peu, tendent à effacer les contradictions entre nos observations, d'une part, et les vues généralement admises, ainsi que les résultats de M. Pfeffer, d'autre part.

LEYDE, Février 1871.

## EXPLICATION DES FIGURES.

(Pl. I.)

- Fig. 1. Spectre d'absorption de la chlorophylle fraîche.
- " 2. Spectre d'absorption de la chlorophylle modifiée, d'après une dissolution alcoolique préparée en 1865.
- " 3. Spectre d'absorption de la phyllocyanine de Frémy, d'après un échantillon préparé en 1865.
- " 4. Spectre d'absorption de la phylloxanthine de Frémy, d'après un échantillon préparé en 1865. La figure accessoire donne la courbe d'intensité pour l'abscisse qui correspond à la couche de 64 mm. et pour les ordonnées qu'on trouve par prolongement. La longueur *ab* représente l'intensité maxima des bandes obscures, c'est-à-dire l'absorption complète de la lumière.
- Fig. 5. Spectre d'absorption de la phylloxanthine de Frémy, d'après un échantillon fraîchement préparé. La courbe de clarté dessinée entre les ordonnées 88 et 103 et entre les abscisses 22 et 3 n'a pas été prolongée au-delà, parce que, restant toujours parallèle à la limite de la clarté et de l'obscurité, elle aurait nui à la netteté de la figure.
- " 6. Spectre d'absorption de la phyllocyanine préparée d'après la méthode de Kromayer. La figure accessoire donne la courbe d'intensité correspondant à une couche de 17 mm. d'épaisseur et aux ordonnées entre lesquelles elle est dessinée. La longueur *ab* marque, comme ci-dessus, l'absorption complète. Comme la bande I ne devient pas noire, on a dû utiliser pour la construction de la courbe d'intensité l'extrémité du spectre d'absorption située du côté violet.
- " 7. Spectre d'absorption de la phylloxanthine préparée d'après la méthode de Kromayer.
- " 8. Spectre d'absorption du dérivé vert de Filhol, où la limite du spectre d'absorption du dérivé jaune a été indiquée par la ligne  $\alpha\beta$ .



SUR LA PERMÉABILITÉ  
DU PROTOPLASMA DES BETTERAVES ROUGES,

PAR

HUGO DE VRIES.

---

Le protoplasma des cellules adultes du parenchyme des betteraves rouges forme des vésicules minces, composées d'une matière mucilagineuse, et qui contiennent une solution aqueuse de différentes substances, parmi lesquelles le sucre de canne et une matière colorante rouge se rencontrent surtout en proportion notable. Le protoplasma lui-même est incolore.

Si l'on coupe des morceaux du parenchyme de ces racines, qu'on les lave bien avec de l'eau, pour enlever le contenu des cellules qui ont été divisées par la section, et qu'ensuite on les laisse dans l'eau pendant 15 jours, ou même davantage, on ne trouve dans ce liquide aucune trace de sucre ni de matière colorante <sup>1)</sup>. Il résulte de là que la paroi cellulaire, ou le protoplasma, ou tous les deux à la fois, sont imperméables à ces substances. D'après les recherches de M. Nägeli, la paroi des cellules est perméable à la matière colorante, tandis que le protoplasma ne l'est pas. Si l'on met des fragments de betterave rouge, pendant une couple de jours, dans une dissolution un peu concentrée de sucre de canne, on observe sous le microscope que le protoplasma s'est éloigné, sur tout son pourtour ou seulement en certains points, de la paroi de la cellule: la vacuole entourée par le protoplasma est donc, dans ce cas, plus petite qu'à l'état normal. On peut en conclure que la solution sucrée a

---

<sup>1)</sup> Des fragments de fruits à chair succulente, placés dans l'eau, n'y laissent pas non plus diffuser immédiatement leur sucre et leur matière colorante; mais ici, par suite de la mortification du protoplasma, la diffusion s'observe ordinairement déjà au bout de quelques heures (Hofmeister, *Die Pflanzenzelle*, p. 4).

pénétré à travers la paroi cellulaire et a enlevé de l'eau au protoplasma. Le fait que des fragments de betterave rouge n'abandonnent pas de sucre à l'eau, ne peut donc tenir qu'à l'imperméabilité du protoplasma pour cette substance. Quant à l'eau, le protoplasma la laisse passer très facilement.

Si l'on place une petite rouelle du parenchyme d'une betterave rouge sous le microscope, dans une dissolution concentrée de chlorure de sodium, on voit bientôt, dans toutes les cellules, le protoplasma se retirer de la paroi cellulaire. Là où l'imbibition du sel se fait avec le plus d'activité, il n'est pas rare que le protoplasma se déchire et que, par suite, le contenu coloré de la vacuole s'échappe. Quand l'imbibition est plus lente, le protoplasma forme après peu de temps une sphère parfaite dans chaque cellule; dans un petit nombre de cellules seulement, on observe deux ou plusieurs sphères protoplasmiques, qui enveloppent chacune une portion du contenu coloré. En opérant sur un tissu qui était resté pendant une couple de jours dans une dissolution concentrée de chlorure de sodium, je trouvai le diamètre des sphères protoplasmiques plus petit que la moitié du diamètre moyen de l'espace circonscrit par la paroi de la cellule. Comme conséquence naturelle de cette diminution de volume de la vacuole, sa couleur était devenue plus foncée. Nécessairement, le degré de concentration du liquide sucré s'était aussi accru et la proportion d'eau d'imbibition du protoplasma avait diminué.

Lorsqu'un fragment de parenchyme, qui a séjourné pendant deux fois vingt-quatre heures dans une dissolution concentrée de chlorure de sodium et qui en est par conséquent entièrement imbibé, est porté dans l'eau, la matière colorante ne tarde pas à se répandre dans ce liquide, et après une couple de jours, si l'eau est renouvelée de temps en temps, le tissu est complètement décoloré. En répétant l'expérience sous le microscope, on voit les sphères protoplasmiques augmenter rapidement de volume, jusqu'à ce qu'elles soient exactement appliquées contre la paroi de la cellule; après cela, toutefois, elles continuent encore à perdre de la matière colorante. Quand l'eau pénètre avec une

grande vitesse à travers la paroi cellulaire, on voit parfois le protoplasma se rompre et son contenu s'échapper sous forme d'un nuage rouge. Cette dernière particularité peut surtout être observée si, après avoir coupé un morceau de parenchyme qui a été maintenu pendant un temps suffisant dans la dissolution saline, on isole de quelques-unes des cellules atteintes par la section les sphères intactes du protoplasma; ce qu'on obtient, par exemple, en frappant avec le tissu de petits coups sur une lame de verre humectée de la solution saline. De pareilles sphères montrent sous le microscope le phénomène de la rupture, quand on étend la solution dans laquelle ils se trouvent.

Ce n'est qu'en cas de dilution extrêmement lente du liquide, que des corps protoplasmiques, contractés dans une dissolution de chlorure de sodium, reprennent de l'eau, en augmentant de volume, sans perdre leur imperméabilité pour le sucre et pour la matière colorante.

Des morceaux cubiques de 15 mm. de côté, pris dans une même betterave rouge, furent placés, après avoir été lavés avec de l'eau, dans des solutions de chlorure de sodium à différents degrés de concentration. Au bout de trois jours, on retira de chaque dissolution un des morceaux qui y étaient plongés, pour l'examiner au microscope. Les dissolutions, qui occupaient un volume de 400 centim. cubes, furent ensuite étendues toutes les 24 heures, de manière que leur concentration diminuât chaque fois de 1%<sup>1)</sup>; leur volume fut maintenu constant pendant toute la durée de l'expérience; de temps en temps on soumettait de nouveau à un examen microscopique un des morceaux conservés dans chaque liquide. L'observation microscopique avait pour but de déterminer la longueur moyenne des diamètres des sphères protoplasmiques. Dans une dissolution de 30% cette longueur fut trouvée égale à 0,042 mm.; elle n'avait pas varié d'une manière appréciable au bout de 7 jours, c'est-à-dire lorsque la concentration eut été réduite successivement à 23%. Dans une dissolution de 20% elle

<sup>1)</sup> Les chiffres relatifs aux degrés de concentration indiquent, en poids, le nombre des parties de matière sèche dissoutes dans 100 parties d'eau.

était également de 0,042, et après dilution pendant 7 jours, jusqu'à 13%, 0,053 mm. Dans une dissolution de 10% elle était de 0,059 mm., et après dilution pendant 7 jours, jusqu'à 3%, 0,065 mm. Bien que, dans ces expériences, le degré de concentration ne changeât chaque fois que de 1%, le tissu se décolorait pourtant toujours à la surface des fragments, jusqu'à une profondeur de quelques millimètres <sup>1)</sup>); pour les cellules situées plus à l'intérieur, la variation brusque de la concentration se changeait naturellement en variation graduelle, à cause de la lenteur de la diffusion à travers les couches superficielles.

Des morceaux de parenchyme d'une autre betterave avaient séjourné dans une dissolution de chlorure de sodium de 5% et ne montraient qu'une très faible contraction du protoplasma; le liquide ayant ensuite été dilué très lentement, et la totalité du sel ayant finalement été extraite par lavage, les fragments ne cédèrent de la matière colorante qu'à leur surface; le protoplasma des cellules internes s'était donc de nouveau appliqué directement contre la paroi sans perdre ses propriétés primitives.

Un fragment de parenchyme resta quatre jours dans une dissolution de chlorure de sodium de 5%; le protoplasma s'était écarté de la paroi, mais pas assez pour devenir tout à fait sphérique; le fragment ayant ensuite été placé dans une dissolution de 30%, les corps protoplasmiques prirent la forme de sphères régulières.

Il résulte de ces expériences que le protoplasma, qui s'est contracté dans des dissolutions salines, peut augmenter de volume et se rétablir dans son état primitif si la dilution du liquide se fait avec une lenteur suffisante, tandis qu'il est susceptible d'éprouver une nouvelle diminution de volume lorsque la concentration du liquide devient plus forte. En d'autres termes, au sein de dissolutions salines, le protoplasma conserve pendant long-

---

<sup>1)</sup> Dans les expériences postérieures, faites avec d'autres sels, la décoloration à la surface, aussi bien en cas d'accroissement que de décroissement rapides de la concentration, fut également observée, mais seulement lorsque la concentration initiale ou finale, ou toutes les deux, donnaient lieu à la contraction du protoplasma.

temps la propriété de pouvoir se dilater ou se resserrer, ainsi que celle de se laisser traverser par certaines matières et d'en arrêter d'autres au passage. Les phénomènes observés sur des corps protoplasmiques contractés dans des dissolutions salines, peuvent donc conduire à des conclusions légitimes relativement aux caractères du protoplasma vivant.

Des morceaux de parenchyme de betterave, en cubes de 15 mm. de côté, furent déposés dans une dissolution de chlorure de sodium de 30%. Quelques jours après, un de ces morceaux fut examiné au microscope; d'autres furent étudiés successivement, chaque fois à une semaine d'intervalle, le degré de concentration du liquide restant d'ailleurs invariable; l'expérience fut continuée pendant un mois. Durant tout ce temps le diamètre moyen des sphères protoplasmiques demeura égal à 0,040 mm. Le séjour prolongé dans la dissolution avait tué le protoplasma des cellules les plus éloignées du centre des fragments, de sorte que le sucre et la matière colorante s'en étaient échappés; mais les cellules internes n'avaient encore subi aucune altération au bout du mois. Des morceaux d'une autre betterave rouge furent placés dans une dissolution de chlorure de sodium de 5%, où les corps protoplasmiques se retirèrent un peu de la paroi des cellules: une immersion de 14 jours dans cette dissolution n'amena aucun changement: le volume des sphères protoplasmiques n'avait donc pas varié d'une manière appréciable.

Dans la supposition que le protoplasma soit perméable au chlorure de sodium, la dissolution de sucre de la vacuole, à laquelle de l'eau a été enlevée par la dissolution extérieure, aurait, dans ces expériences, absorbé du chlorure de sodium. D'après les observations rapportées en premier lieu, elle n'a pas pu perdre du sucre; son degré absolu de concentration (c.-à-d. la somme des concentrations de toutes les matières qui s'y trouvent en dissolution) aurait donc augmenté. Le résultat eût été que son pouvoir d'attraction sur l'eau serait devenu plus grand, et que par conséquent elle aurait aussi pris de l'eau à la dissolution ambiante; en d'autres termes, pour chaque molécule de sel passée

à travers le protoplasme, le contenu de la cellule aurait aussi absorbé de l'eau. Le volume des sphères protoplasmiques devrait donc, dans cette hypothèse, augmenter par le séjour dans une dissolution de sel marin d'une concentration constante. Or, comme les expériences précédentes montrent qu'il n'en est pas ainsi, on peut en conclure que le protoplasma, ou bien n'est pas perméable du tout au chlorure de sodium, ou bien ne l'est qu'à un très faible degré.

Pour savoir si le protoplasma des betteraves rouges a aussi pour d'autres sels une perméabilité si restreinte, j'ai procédé de la manière suivante. A l'égard de chacun des sels que je voulais employer, j'ai cherché d'abord quel était le plus faible degré de concentration qui pût encore donner lieu à la contraction du protoplasma des cellules colorées en rouge; ensuite, des fragments de parenchyme de la même betterave furent maintenus pendant longtemps dans des dissolutions salines ayant les degrés (constants) de concentration qui venaient d'être trouvés. Si, par ce contact prolongé, le léger retrait que le protoplasma avait d'abord éprouvé par rapport à la paroi de la cellule disparaissait, si par conséquent le volume du protoplasma augmentait, le raisonnement développé ci-dessus conduisait à admettre que, outre l'eau, du sel avait aussi pénétré dans la vacuole à travers le protoplasma; si, au contraire, le protoplasma restait pendant longtemps éloigné en quelques points de la paroi de la cellule, on pouvait en inférer que son volume ne s'était pas accru d'une manière appréciable et, par suite, qu'il n'avait laissé passer que peu ou point de sel.

Des dissolutions de différents sels, aux plus faibles degrés de concentration où elles peuvent enlever de l'eau au protoplasma, possèdent naturellement des affinités égales pour l'eau. Comme il est probable que ces affinités sont, au moins approximativement, proportionnelles aux vitesses de diffusion des sels, on peut, connaissant la quantité cherchée pour un des sels, calculer sa valeur approchée pour les autres, ce qui abrège les recherches expérimentales.

Une épreuve préliminaire, avec le nitre, m'apprit qu'une dissolution de 4<sup>o</sup>/<sub>0</sub> ne donnait pas lieu à la contraction du protoplasma

des cellules de la betterave soumise à l'examen, mais que cet effet était produit par des dissolutions de 8<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, 12<sup>o</sup>/<sub>o</sub> et au-delà. Pour la suite des expériences, je pris donc des dissolutions de 5, 6 et 7<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, dont les deux premières restèrent inactives, tandis que la troisième détermina la contraction. La concentration limite est donc intermédiaire entre 6 et 7<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Je trouvai de la même manière, pour différents sels, les concentrations limites suivantes, obtenues en opérant sur des fragments de parenchyme d'une même betterave, pour laquelle la limite propre à la dissolution de sucre était entre 27 et 28<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

|                                       |                                   |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Mg SO <sub>4</sub> .....              | 26—28 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..... | 17—18 „                           |
| Na NO <sub>3</sub> .....              | 6—7 „                             |
| K NO <sub>3</sub> .....               | 6—7 „                             |
| K Cl .....                            | 4—5 „                             |
| Na Cl .....                           | 3—4 „ <sup>1)</sup>               |

<sup>1)</sup> Le protoplasma étant, comme on le verra plus loin, imperméable à ces sels, les chiffres du tableau indiquent réellement des degrés de concentration auxquels les sels désignés attirent l'eau avec des forces égales. Bien que ces déterminations, par la nature même de la méthode suivie, ne soient pas susceptibles d'une grande exactitude, elles ont pourtant de l'intérêt, en ce sens que la question n'a pas encore été étudiée par des moyens purement physiques, et que l'existence de membranes propres à cette étude n'est même pas encore tout à fait certaine. (D'après M. Fick, *Pogg. Ann.* 94, p. 82, on pourrait employer peut-être des pellicules de collodion desséché). Il est clair, en tout cas, que pour beaucoup de recherches comparatives sur les dissolutions salines, ce n'est pas l'égalité des poids de sel dissous dans une même quantité de liquide, qui doit servir à la définition de l'égalité de concentration, mais bien l'égalité des pouvoirs attractifs des dissolutions pour l'eau; c'est ainsi, par exemple, qu'une dissolution de MgSO<sub>4</sub> de 28% et une dissolution de NaCl de 4% devraient être regardées comme ayant (à peu près) le même degré de concentration.

Des recherches ultérieures devront décider si les degrés d'affinité pour l'eau, donnés par cette méthode, sont exactement proportionnels aux vitesses spécifiques de diffusion; pour le sucre et MgSO<sub>4</sub> Graham a trouvé des pouvoirs diffusifs égaux, et les expériences ci-dessus leur attribuent aussi des affinités égales pour l'eau; pour KCl et NaCl, au contraire, il paraît y avoir une différence (la vitesse de diffusion de KCl est, d'après Graham, plus grande que celle de NaCl).

Une dissolution concentrée de gypse ne donna pas de contraction.

Des fragments de parenchyme de la même betterave rouge furent placés maintenant, après avoir été lavés avec de l'eau, dans des dissolutions des sels compris au tableau précédent, dissolutions dont la concentration dépassait toujours de 1% le plus élevé des deux chiffres indiqués pour le sel correspondant. Après une couple de jours, le protoplasma, comme on devait s'y attendre, était un peu contracté dans tous les échantillons; 14 jours plus tard il ne s'était pas encore appliqué de nouveau contre la paroi de la cellule, d'où l'on doit conclure qu'il n'avait pas, ou presque pas, absorbé de sel.

Il résulte de ces expériences que *le protoplasma vivant n'est pas perméable, ou ne l'est qu'à un degré excessivement faible, pour un grand nombre de matières solubles dans l'eau.* L'existence de différentes substances à l'état dissous dans la vacuole circonscrite par le protoplasma prouve, d'un autre côté, qu'il y a aussi des matières solubles auxquelles ce protoplasma est perméable, bien que peut-être à un faible degré seulement. Quant à la nature des matières susceptibles de le traverser, on reste dans le doute, vu qu'il est souvent certain, et toujours possible, que les matières contenues dans la vacuole sont dérivées, par voie de métamorphose chimique, de celles qui y ont pénétré réellement; cela est évident, par exemple, pour le sucre et la matière colorante rouge des betteraves.

La seule substance pour laquelle j'aie pu constater, au microscope, la propriété de traverser le protoplasma vivant des betteraves rouges est l'ammoniaque. Une dissolution de la matière colorante rouge des betteraves est décolorée par l'ammoniaque, avec formation de produits humiques, et au microscope cette réaction peut aussi s'observer dans le tissu même. Si la solution ammoniacale est un peu concentrée, elle tue les cellules et, dans l'espace de quelques heures, dissout tout le protoplasma. Mais si elle est très étendue, elle détruit la matière colorante sans endommager le protoplasma. Ayant placé des tranches minces d'une betterave rouge dans une solution étendue (obtenue en ajoutant à un centimètre cube d'eau une seule goutte d'une dissolution con-



centrée d'ammoniaque), je vis la couleur passer d'abord au brun foncé et ensuite au brun-jaunâtre clair; au bout d'une heure la décoloration était complète; les matières humiques qui s'étaient formées n'avaient pas abandonné le tissu, et même 24 heures après on ne trouva aucune apparence de diffusion de ces matières. Quelques-unes des lamelles ainsi traitées furent débarrassées de l'ammoniaque par le lavage, après quoi on les introduisit dans une solution de chlorure de sodium de 10%. Sous l'influence de ce liquide les corps protoplasmiques se contractèrent et prirent bientôt la forme de sphères, qui enveloppaient le contenu coloré en jaune et qui empêchèrent pendant longtemps la sortie des matières humiques. D'autres tranches, dont la matière colorante avait été détruite par un peu d'ammoniaque lorsqu'elles se trouvaient déjà dans la solution de chlorure de sodium de 10%, et dont l'ammoniaque avait ensuite été enlevée par des lavages avec cette même solution de chlorure de sodium, furent conservées dans cette solution pendant plus de trois jours, sans que le protoplasma laissât passer les matières humiques.

La conclusion à tirer de ces expériences, c'est que le protoplasma des betteraves rouges, mis en contact avec des dissolutions ammoniacales faibles mais contenant toutefois assez d'ammoniaque pour décolorer le liquide de la vacuole, peut se laisser traverser osmotiquement par ces dissolutions, sans en éprouver d'effet nuisible pour ses propriétés vitales.

Il est extrêmement probable que la perméabilité du protoplasma d'autres plantes est également très limitée; c'est ainsi que partout où l'on trouve, dans le règne végétal, des cellules immédiatement voisines, dont le contenu liquide, de nature chimique différente, ne se mêle pas de l'une à l'autre, la raison doit en être cherchée uniquement dans l'imperméabilité du protoplasma pour les matières contenues.

Si, d'après cela, le protoplasma forme une couche mucilagineuse entourant la vacuole de l'intérieur de la cellule et peu ou point perméable aux matières qui s'y trouvent à l'état dissous, il s'ensuit que ce contenu liquide de la vacuole, à cause de son

degré plus élevé de concentration, doit chercher incessamment à absorber de l'eau du milieu ambiant, et doit tendre par conséquent à augmenter de volume. Il résulte de là, lorsque le tissu renferme de l'eau en quantité suffisante, une pression sur le protoplasma et sur la paroi de la cellule, pression à laquelle la tension de cette paroi fait équilibre dans les cas ordinaires.

Si l'on introduit un fragment de tissu dans une dissolution suffisamment concentrée de la même matière qui constitue l'élément principal du contenu cellulaire, l'équilibre n'existera que lorsque la concentration du liquide extérieur au protoplasma sera égale à celle du liquide renfermé à son intérieur. Jusqu'à ce que ce point soit atteint, la dissolution la plus étendue cédera de l'eau à l'autre. On a, de cette manière, un moyen de déterminer le degré de concentration du contenu des cellules. En plaçant des fragments du parenchyme d'une betterave rouge dans des dissolutions de sucre de canne de divers degrés de concentration, j'ai trouvé qu'une solution de 27% n'occasionnait aucun changement, tandis que dans une dissolution de 28% le protoplasma de la plupart des cellules rouges s'était un peu éloigné de la paroi. Si l'on n'a égard qu'au sucre de la vacuole, et qu'on néglige le principe colorant et les autres matières dissoutes, le degré de concentration de la dissolution de sucre, dans ces cellules, se trouvait donc entre 27 et 28%. En tenant compte aussi des autres matières, cette concentration était plus faible; mais, si une analyse chimique avait déterminé les proportions relatives de ces matières, et si en outre on connaissait leur affinité pour l'eau, comparée à celle du sucre, on pourrait calculer, d'après le résultat de notre expérience, le degré absolu de concentration de chaque matière dans le contenu des cellules. Cette méthode fournit le moyen de suivre, par exemple, les changements que la concentration éprouve avec les progrès de l'âge, etc. Elle nous apprend immédiatement, entre autres, que le degré de concentration diffère très peu dans la plupart des cellules rouges d'une même betterave, mais qu'il y en a toujours quelques-unes dont la concentration est notablement plus faible que celle des autres.

SUR LE  
MOUVEMENT DE L'OEIL,

PAR

G. F. W. BAEHR.

Communiqué dans la Séance de l'Acad. Royale d'Amsterdam du 24 Déc. 1870.

---

Le globe oculaire, contenu dans l'orbite, et empêché de faire des mouvements de translation quand la tête reste immobile, peut seulement se mouvoir comme un corps solide qui tourne autour d'un point fixe <sup>1)</sup>. Par ce mouvement de rotation la ligne de regard, qui coïncide à peu près avec l'axe optique de l'œil, peut parcourir, du moins entre certaines limites, une surface conique quelconque, dont le sommet est au centre de rotation. Mais il laisse indéterminée la position que prend à chaque instant le globe oculaire, qui pourrait tourner arbitrairement autour de la ligne de regard, tandis que celle-ci se déplace sur cette surface. Or suivant une première loi, énoncée par M. Donders, cette position, indépendante de la volonté de l'observateur, dépend uniquement, pour certaine position de la tête, de la direction de la ligne de regard, quel que soit le chemin qu'ait parcouru cette ligne avant d'arriver dans la direction considérée.

Cette loi est constatée en formant l'image persistante d'une droite, tracée sur un plan placé au-devant de l'œil. Quand la tête reste immobile, et qu'on donne au regard une autre direction, cette image, projetée sur une autre partie du plan, prend toujours la

<sup>1)</sup> Voir H. Helmholtz, *Handbuch der Physiologische Optik*, pag. 457 et suiv., § 27: Die Augenbewegungen.

même position, de quelque manière qu'on ait amené le regard dans sa nouvelle direction. Il s'en suit que le plan fixe dans l'œil, qui passe par le centre de rotation et l'image persistante, et avec lui le globe oculaire, reprend toujours la même position.

Une seconde loi, celle de M. Listing, détermine entièrement cette position. Suivant elle la position du globe oculaire, pour une direction quelconque de la ligne de regard, est la même que celle que prendrait ce globe, en partant de certaine position *normale* ou *primaire*, pour venir immédiatement dans sa nouvelle position, par une rotation unique autour d'un axe fixe, perpendiculaire à la ligne de regard dans sa direction primaire et dans sa nouvelle direction.

Pour définir cette position primaire, d'après les faits constatés par les expériences, supposons qu'au-devant de l'œil  $o$ , fig. I, soit placé un plan PQ parallèle à la droite  $oo'$ , qui joint les centres de rotation des deux yeux, de sorte que le plan médian, qui passe perpendiculairement par le milieu de  $oo'$  et divise la tête en deux parties symétriques, soit perpendiculaire à PQ. Alors, donnant à la tête une position convenable, sans que la droite  $oo'$  et le plan médian se déplacent, et la retenant immobile dans cette position, parmi toutes les parallèles à  $oo'$  sur PQ, on en trouvera seulement une,  $ab$ , dont l'image persistante se déplace :

1°. parallèlement à elle-même, de  $ab$  en  $a'b'$ , quand l'extrémité  $x$  de la ligne de regard  $ox$  se meut dans la direction  $cd$  perpendiculaire à  $ab$ , et

2°. dans sa propre direction, de  $ab$  en  $\alpha\beta$ , quand le regard se meut dans cette direction  $ab\alpha\beta$ .

Le plan  $ao'b$ , qui pendant l'expérience reste invariable dans l'œil, étant venu dans la position  $a'o'b'$ , il faut que le globe oculaire ait tourné autour de l'intersection  $oo'$  de ces deux positions successives du même plan. La ligne  $ox$  décrit alors autour de  $oo'$  un cône droit, dont  $xoo'$  est le demi-angle au sommet; mais l'intersection de ce cône avec le plan PQ étant une droite  $cd$ , il faut que ce cône se réduise à un plan, et par conséquent que  $xoo'$  soit un angle droit. Donc, le plan  $doc$ , qui contient la

direction particulière  $ox$  de la ligne de regard, sera perpendiculaire à  $ab$ , et par suite à  $PQ$ .

De ce que l'image de  $ab$  se déplace suivant sa longueur, quand le point  $x$  se meut dans la direction  $ab$ , on peut seulement conclure que l'œil tourne autour d'un axe fixe  $of$ , perpendiculaire au plan  $ao b$ , et rencontrant  $PQ$  dans un point  $f$  de  $cd$ . Dans ce cas le prolongement de l'image persistante de  $cd$  passerait toujours par le point  $f$ , quand  $x$  se meut suivant  $ab$ . Mais l'expérience montre que cette image se déplace parallèlement à elle même, de  $cd$  en  $c'd'$ , quand celle de  $ab$  se déplace suivant  $ab$ ; il faut donc que le plan  $dco f$  tourne autour de la parallèle  $oz$  à  $cd$ , et que les deux lignes  $of$  et  $oz$  se confondent, c'est-à-dire, que le plan  $ao b$  soit perpendiculaire à  $oz$ , et par suite à  $PQ$ .

La direction  $ox$ , perpendiculaire à  $PQ$ , ainsi trouvée, est la *direction primaire* de la ligne de regard, et la position correspondante du globe oculaire la *position primaire* de ce globe. Ainsi on trouvera la position du globe oculaire, quand la ligne de regard est arrêtée dans une direction quelconque  $o\xi$ , quel que soit le chemin qu'elle ait parcouru tandis que la tête reste immobile, en ramenant ce globe à sa position primaire, et le faisant ensuite tourner autour d'un axe fixe  $oA$ , perpendiculaire au plan  $xo\xi$ , jusqu'à ce que  $ox$  soit venue dans la direction  $o\xi$ .

Pour vérifier la loi de Listing on forme, l'œil étant dans sa position primaire, des images persistantes linéaires,  $ab$  et  $cd$ , et l'on dirige le regard sur un autre point du plan  $PQ$ . Les directions des images projetées feront alors connaître les positions des plans  $ao b$  et  $doc$ , qui sont fixes dans l'œil mais mobiles avec lui autour du point  $o$ , et par suite aussi la position du globe oculaire.

Le premier de ces plans,  $ao b$ , qui passe par la droite  $oo'$  des centres de rotation des deux yeux et la direction primaire  $ox$  de la ligne de regard, est appelé par Helmholtz „l'*horizon rétinien*;" le second, qui est perpendiculaire à  $oo'$  et qui passe par le centre de rotation  $o$ , „le *méridien primaire*." Le plan  $o'o\xi$ , qui passe à

chaque instant par la droite fixe dans l'espace  $oo'$  et la direction variable de la ligne de regard  $o\xi$ , est appelé „le plan de regard.”

Quand l'extrémité de la ligne de regard se meut sur  $PQ$ , soit dans la direction  $cd$ , soit dans la direction  $ab$ , l'horizon rétinien et le plan de regard continuent à coïncider. Dans le premier cas la trace du méridien primaire sur le plan  $PQ$  reste invariable; dans le second, elle se déplace parallèlement à elle-même, et le plan du méridien primaire reste perpendiculaire au plan de regard.

Ceci n'a plus lieu quand le regard est dirigé sur un point de  $PQ$  en dehors des directions de  $ab$  ou  $cd$ . Désignant par „en haut” la direction qui va du centre de rotation au sommet de la tête, et supposant que  $oz$  soit cette direction, les expériences font voir, fig. 2:

1° que si le regard est dirigé à droite et en haut, sur le point  $\xi$ , l'image persistante de  $ab$  se projette suivant  $a'b'$ , celle de  $cd$  suivant  $c'd'$ . L'horizon rétinien paraît donc dévié négativement, de droite à gauche; le méridien primaire en sens contraire, positivement ou de gauche à droite.

Pour les deux plans les déviations sont les mêmes lorsque le regard est dirigé à gauche et en bas, sur le point  $\xi$ .

2°. que si le regard est dirigé à gauche et en haut, sur le point  $\xi$ , l'horizon rétinien  $a''b''$  est dévié positivement, le méridien primaire  $c''d''$  en sens contraire.

Les déviations sont les mêmes lorsque le regard est dirigé à droite et en bas, sur le point  $\xi$ .

De plus on a mesuré les angles de déviation, ou les angles entre les directions des images déplacées et des lignes parallèles à leurs directions primaires, et l'accord des résultats avec les formules, entre les limites des erreurs de l'observation, a confirmé l'hypothèse ou la loi de Listing.

Soit, pour trouver les formules pour les déviations suivant l'hypothèse citée, fig. 3, le centre de rotation  $o$ , quand l'œil est dans sa position primaire, l'origine de trois axes rectangulaires  $ox$ ,  $oy$ ,  $oz$ , fixes par rapport à la tête;  $ox$  la direction primaire de la ligne de regard,  $oy$  la droite passant par les centres de

rotation des deux yeux, et  $oz$  dirigé vers le sommet de la tête. Soit aussi  $o$  l'origine de trois axes rectangulaires  $o\xi$ ,  $o\eta$ ,  $o\zeta$ , invariables dans l'œil, mais mobiles avec lui autour du point  $o$ , et qui coïncident avec les axes fixes quand l'œil est dans sa position primaire; de sorte que  $o\xi$  est la ligne de regard, et que  $o\eta$  et  $o\zeta$  sont les droites dans l'œil, qui primairement se confondaient avec les axes fixes  $oy$  et  $oz$ . Les plans  $\xi\eta$  et  $\xi\zeta$  sont les positions variables dans l'espace de l'horizon et du méridien primaire, fixes dans l'œil.

Il est évident que l'on peut d'une infinité de manières amener la ligne de regard de la direction  $ox$  dans la direction  $o\xi$ , tandis que les direction des axes  $o\eta$  et  $o\zeta$  restent indéterminées dans un plan perpendiculaire à  $o\xi$ . Par une rotation unique  $ox$  viendra sur  $o\xi$  si l'on fait tourner l'œil, ou le système des axes  $o\xi$ ,  $o\eta$ ,  $o\zeta$ , autour d'une droite quelconque menée par  $o$  dans le plan passant par la bissectrice de l'angle  $xo\xi$  perpendiculairement au plan  $xo\xi$ . L'angle de rotation sera un minimum si, suivant la loi de Listing, on prend pour axe de rotation la perpendiculaire au plan  $xo\xi$ , et qui par conséquent est située dans le plan fixe  $yz$ .

Soit  $oA$  cet axe; l'angle qu'il fait avec  $oz$ ,  $zoA = \theta$ ; l'angle  $xo\xi = \varphi$ , et  $o$  le centre d'une sphère qui passe par  $A$ . Prenant sur le grand cercle par  $A$ , et qui dans le sens de la rotation fait un angle  $\varphi$  avec le grand cercle  $Azy$ ,

$$A\zeta = \theta, A\eta = \theta + \frac{1}{2}\pi,$$

les droites  $o\zeta$ ,  $o\eta$ , et la perpendiculaire  $o\xi$  au plan  $A\zeta\eta o$ , seront les directions des axes mobiles après une rotation  $\varphi$  du système  $\xi\eta$  autour de  $AO$ .

Si du point  $\zeta$  comme pôle on décrit le grand cercle  $\eta H$ ,  $oH$  sera l'intersection de l'horizon rétinien avec le plan  $yz$ , et le point  $H$  tombera nécessairement entre  $A$  et  $y$ , parce que dans le triangle  $A\zeta H$  on doit avoir

$$AH < A\zeta + \zeta H, \text{ ou } AH < \theta + \frac{1}{2}\pi,$$

done

$$AH < Ay.$$

Pareillement, si du point  $\eta$  comme pôle on décrit le grand

cercle  $\zeta M$ ,  $o M$  sera l'intersection du méridien primaire  $\zeta \xi$  avec le plan  $yz$ , et le point  $M$  sera plus éloigné de  $A$  que le point  $z$ , parce que dans le triangle  $\eta MA$  on doit avoir,

$$\eta M + MA > \eta A, \text{ ou } \frac{1}{2} \pi + MA > \frac{1}{2} \pi + \theta,$$

donc

$$MA > Az.$$

On obtient les intersections de l'horizon rétinien et du méridien primaire avec le plan  $PQ$ , placé au-devant de l'œil perpendiculairement à la direction primaire de la ligne de regard, laquelle dans sa nouvelle direction rencontre ce plan au point  $\xi$ , en menant par  $\xi$  les lignes  $\xi b'$  et  $\xi d'$  parallèles à  $oH$  et  $oM$ . Vus du point  $o$ , le premier  $\xi b'$  est dévié de droite à gauche, le second en sens contraire, de gauche à droite, ce qui s'accorde avec les expériences, fig. 2 au point  $\xi$ .

Dans la figure on a supposé que le regard était dirigé à droite et en haut; quand il est dirigé à gauche et en haut, l'axe de rotation  $AO$  tombe de l'autre côté de  $oz$ , entre  $oz$  et  $oy$ , de sorte que la figure pour ce cas serait symétrique par rapport au plan  $xz$  avec la figure 3, et les intersections des plans de l'œil avec le plan  $PQ$  symétriques par rapport à  $xP$  avec  $\xi b'$  et  $\xi d'$ . Ceci s'accorde de même avec les expériences, fig. 2, au point  $\xi_{\mu}$  où  $a' b'$  et  $c' d'$  sont symétriques par rapport à  $xP$  avec  $a' b'$  et  $c' d'$ .

Si le regard est dirigé en bas, le prolongement de  $AO$  sera l'axe de rotation, dont le sens positif est de gauche à droite. Par suite, les figures pour ces cas seront placées par rapport à  $ox$  et les prolongements de  $oy$  et de  $oz$  de la même manière que les figures, pour les cas où le regard est dirigé en haut, sont placées par rapport à  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$ . On voit en effet, dans la figure 2, que les déviations aux points  $\xi_i$  et  $\xi_{iii}$  sont, par rapport aux directions  $xy'$  et  $xz'$ , dans le même sens que les déviations aux points  $\xi$  et  $\xi_{\mu}$  par rapport à  $xy$  et  $xz$ .

Si du point  $y$ , fig. 3, comme pôle on décrit le grand cercle  $zm$ , la droite  $om$  du plan  $\eta \zeta$  sera perpendiculaire à  $o\xi$  et  $oy$ , et par conséquent au plan de regard  $\xi oy$ , de sorte que l'angle



$\xi o m$ , entre les droites  $o \xi$  et  $o m$ , est égal à l'angle entre les plans  $\xi o \eta$  et  $\xi o y$ , perpendiculaires à ces droites. Les triangles  $A m z$  et  $A M \xi$ , rectangles en  $z$  et  $\xi$ , ont l'angle  $A$  commun et  $A z = A \xi$ , donc  $A m = A M$ , et par conséquent  $A m - A \xi = A M - A z$ , ou

$$m \xi = M z.$$

De la même manière, si du point  $z$  comme pôle on décrit le grand cercle  $y h o'$ , la droite  $o h$  du plan  $\eta \xi$  sera perpendiculaire à  $o \xi$  et  $o z$ , et par conséquent au plan  $\xi o z$ , qui coupe P Q suivant  $\xi e$  parallèle à  $x P$ , de sorte que l'angle  $\eta o h$  entre les droites  $o \eta$  et  $o h$  est égal à l'angle entre les plans  $\xi o \xi$  et  $\xi o z$ , perpendiculaires à ces droites.

Les triangles  $A H \eta$  et  $A h y$  ont l'angle  $A$  commun, et  $A \eta = A y$ , donc  $A H = A h$ , et par conséquent, parce que  $A y = A \eta$ ,  
 $y H = \eta h$ .

On trouve donc la propriété remarquable, que *la déviation du méridien primaire, l'angle  $z o M$  ou  $e \xi d'$ , est égale à l'angle  $\xi o m$  entre l'horizon rétinien et le plan de regard*, et réciproquement, que *la déviation de l'horizon rétinien, l'angle  $y o H$  ou  $b \xi b'$ , est égale à l'angle  $\eta o h$  entre le méridien primaire et le plan  $z o \xi e$ .*

On peut montrer que les rotations composantes de l'horizon rétinien et du méridien primaire autour de la ligne de regard  $o \xi$  sont égales et dans le même sens, quoique leurs déviations sur le plan P Q soient inégales et en sens contraires. Soit  $o P$  la projection de  $o \xi$  sur le plan  $x z$ , ou l'intersection de ce plan avec le plan de regard  $y o \xi$ , et faisons tourner le système  $\xi \eta \zeta$  de sa position primaire autour de  $o y$ , jusqu'à ce que la ligne de regard de sa direction primaire  $o x$  vienne sur  $o P$ , alors  $o \zeta$ , qui primièrement était sur  $o z$ , tombera sur  $o m$ , tandis que  $o \eta$  coïncide encore avec  $o y$ . Si ensuite on fait tourner le système autour de  $o m$ , jusqu'à ce que  $o P$  vienne sur  $o \xi$ ,  $o \eta$  viendra dans la direction  $o \eta'$ , telle que l'arc  $m \eta'$  soit un quart de cercle, et  $\eta \eta' = m \eta' - m \eta = \xi \eta - m \eta = m \xi$ . La ligne de regard est maintenant dans la nouvelle direction  $o \xi$ , mais la position de l'œil, ou du système  $\xi \eta \zeta$ , ne satisfait pas encore à la loi de Listing.

Il faudra lui donner encore une rotation autour de  $o\xi$ , tellement que  $o\eta'$  vienne sur  $o\eta$ , mais alors  $om$  viendra en même temps sur  $o\xi$ . Les rotations de l'horizon rétinien  $\xi o\eta$  et du méridien primaire  $\xi om$  autour de la ligne de regard  $o\xi$  sont donc égales et de même sens, et positives ou de gauche à droite si on les regarde de  $\xi$  vers  $o$ . On peut encore remarquer que l'intersection du plan  $mo\xi$  avec  $PQ$  tombe entre  $\xi b$  et  $\xi d'$ , de sorte que par rapport à cette ligne la déviation du méridien primaire est de même sens que la déviation de l'horizon rétinien par rapport à  $\xi b$ .

Soit  $k$  l'angle entre l'horizon rétinien et le plan de regard, et  $k_1$  celui entre le méridien primaire et le plan  $zo\xi$ , ou fig. 3 :

$$mo\xi = Moz = d'\xi e = k,$$

$$\eta oh = y o H = b'\xi b = k_1;$$

on aura 1° dans le triangle  $Azm$  rectangle en  $z$ ,

$$\cos A = \text{tang } Az \cot Am,$$

d'où

$$\text{tang } Am = \frac{\text{tang } \theta}{\cos \varphi},$$

et par conséquent

$$\text{tang } k = \text{tang } (Am - \theta) = \frac{\sin \theta \cos \theta (1 - \cos \varphi)}{\sin^2 \theta + \cos^2 \theta \cos \varphi};$$

2° dans le triangle  $Ayh$  rectangle en  $y$ ,

$$\cos A = \text{tang } Ay \cot Ah,$$

d'où

$$\text{tang } Ah = \frac{-\cot \theta}{\cos \varphi},$$

et par conséquent

$$\text{tang } k_1 = \text{tang } (\frac{1}{2}\pi + \theta - Ah) = \frac{\sin \theta \cos \theta (1 - \cos \varphi)}{\sin^2 \theta \cos \varphi + \cos^2 \theta}.$$

Si la direction de la ligne de regard est donnée par l'angle ascensionnel du regard, ou l'angle  $xoP$  que sa projection sur le plan  $xoz$ , parallèle au plan médian et passant par le centre de rotation  $o$ , fait avec sa direction primaire  $ox$ , et par l'angle de déplacement latéral ou l'angle  $\xi oP$  qu'elle fait avec sa projection, et posant

$$xoP = \lambda, \xi oP = \mu,$$

on a dans la figure 3:

$$\begin{aligned}\xi f &= P x = o x \operatorname{tang} \lambda, \\ x f &= P \xi = o P \operatorname{tang} \mu = o x \frac{\operatorname{tang} \mu}{\cos \lambda}, \\ o \xi &= \frac{o P}{\cos \mu} = \frac{o x}{\cos \lambda \cos \mu};\end{aligned}$$

donc

$$\operatorname{tang} \theta = \frac{\xi f}{x f} = \sin \lambda \cot \mu, \quad \cos \varphi = \frac{o x}{o \xi} = \cos \lambda \cos \mu,$$

de sorte que l'on trouve, après réduction:

$$\begin{aligned}\operatorname{tang} k &= \frac{\sin \lambda \sin \mu}{\cos \lambda + \cos \mu}, \\ \operatorname{tang} k_1 &= \frac{\sin \lambda \sin \mu \cos \mu}{(\cos \lambda + \cos \mu) \cos \lambda + \sin^2 \lambda \sin^2 \mu}.\end{aligned}$$

Si la direction de  $o \xi$  est donnée par la longitude,  $x o f = l$ , ou l'angle que sa projection sur le plan  $x y$  fait avec l'axe  $o x$ , et la latitude,  $f o \xi = m$ , ou l'angle qu'elle fait avec sa projection, on a:

$$\begin{aligned}x f &= o x \operatorname{tang} l, \\ \xi f &= o f \operatorname{tang} m = o x \frac{\operatorname{tg} m}{\cos l}, \\ o \xi &= \frac{o f}{\cos m} = \frac{o x}{\cos l \cos m};\end{aligned}$$

d'où,

$$\operatorname{tang} \theta = \frac{\operatorname{tang} m}{\sin l}, \quad \cos \varphi = \cos l \cos m$$

et, par conséquent

$$\begin{aligned}\operatorname{tang} k &= \frac{\sin l \sin m \cos m}{(\cos l + \cos m) \cos m + \sin^2 l \sin^2 m}, \\ \operatorname{tang} k_1 &= \frac{\sin l \sin m}{\cos l + \cos m}.\end{aligned}$$

Par la méthode de la géométrie descriptive on peut aisément construire sur le plan  $P Q$  les déviations pour une direction donnée de la ligne de regard.

Soient, fig. 4, le plan  $P Q$  et le plan  $x y$  les plans de pro-

jection;  $o$  le centre de rotation et  $\xi$  le point donné où  $o\xi$  rencontre  $PQ$ .

Alors,  $\xi f$  étant perpendiculaire à l'axe de projection  $xQ$ ,  $x\xi$  et  $of$  sont les projections de  $o\xi$ , et  $\xi x o$  est le plan qui contient la direction primaire  $ox$  et la nouvelle direction  $o\xi$  de la ligne de regard. Suivant la loi de Listing l'axe de rotation doit être perpendiculaire à ce plan; donc  $oA'$  et  $xA$  perpendiculaires aux traces  $ox$  et  $x\xi$  seront les projections de cet axe, et  $nxh = \frac{1}{2}\pi - \theta$ ,  $nxz = \theta$ , les angles qu'il fait avec les axes  $oy$  et  $oz$ . Menant  $oh$  perpendiculaire à  $of$ , et  $hi$  perpendiculaire à  $x\xi$  ou parallèle à  $xA$ , le plan  $ohi$ , perpendiculaire à  $(of, x\xi)$ , contiendra les axes  $o\zeta$  et  $o\eta$  après la rotation qui amène  $ox$  sur  $o\xi$ , et ces axes rencontreront  $PQ$  en des points de la trace  $hi$ . Il s'agit donc de mener dans le plan  $ohi$ , par le point  $(o, x)$ , deux droites, dont l'une fasse à gauche un angle égal à  $nxh$ , et l'autre à droite un angle égal  $nxz$ , avec la droite  $(oA', xA)$  dans ce plan. A cet effet on rabat  $ih o$  autour de  $ih$  sur  $PQ$ ; en menant  $iq$  perpendiculaire à la trace  $ih$ , et prenant  $pn = ox$ , puis  $iq = in$ , la droite  $(oA', xA)$  viendra sur  $qr$  parallèle à  $ih$ , et le point  $(o, x)$  en  $r$ , de sorte que les parallèles  $rs$  et  $rs'$  à  $xh$  et  $xo$ , sont les directions rabattues des axes  $o\eta$  et  $o\zeta$  après la rotation. Ainsi,  $o\eta$  et  $o\zeta$  rencontrent  $PQ$  aux points  $s$  et  $s'$ , et par conséquent,  $s\xi b'$  est la trace de l'horizon rétinien,  $s'\xi d'$  celle du méridien primaire sur  $PQ$ ; le premier est dévié de droite à gauche, le second en sens contraire, et, d'après ce qui précède, on aura  $b\xi b' = k_1$ , et  $e\xi d' = k$ .

Par la comparaison des figures 3 et 4, on verra que, posant  $ox = 1$ , on a  $\xi f = \tan \lambda$ ,  $xf = \sec \lambda \tan \mu$ ; donc, si  $\xi xf = \alpha$ ,  $\tan \alpha = \sin \lambda \cot \mu$ , et calculant successivement:  $xh = \frac{ox^2}{xf} = \frac{1}{xf}$ ,  $ip = \frac{ox^2}{xf} = \frac{1}{xf}$ ,  $ip = \frac{ox^2}{xf}$ ,  $in = \sqrt{(ip^2 + ox^2)}$ ,  $xr = in - ip$ ,  $st = ru = xr \sin \alpha$ , on trouvera:

$$\xi f - st = \frac{\sin \lambda}{(1 + \cos \lambda \cos \mu) \cos \lambda};$$

ensuite,  $th = st \tan \alpha$  et  $tf = th + hx + xf$  étant exprimées

en  $\lambda$  et  $\mu$ , on obtiendra, par la substitution de leurs valeurs dans

$$\text{tang } \xi s r = \frac{\xi f - s t}{t f} = \text{tang } b' \xi b,$$

la même formule que celle trouvée précédemment pour  $\text{tang } k_1$ . Pareillement, on trouvera:

$$u f = x f - x r \cos \alpha = \frac{\sin \mu}{(1 + \cos \lambda \cos \mu) \cos \lambda \cos \mu},$$

$$u s' + \xi f = h u \cot \alpha + \xi f = \frac{\cos \lambda + \cos \mu}{(1 + \cos \lambda \cos \mu) \sin \lambda \cos \lambda \cos \mu},$$

ce qui donnera, par la substitution dans

$$\text{tang } \xi s' u = \frac{u f}{u s' + \xi f} = \text{tang } e \xi d',$$

la même formule que celle trouvée précédemment pour  $\text{tang } k$ .

Dans la figure 4, les projections des axes  $o\xi$ ,  $o\eta$  et  $o\zeta$  sur PQ sont  $x\xi$ ,  $x_s$ , et le prolongement de  $s'x$ , tandis que  $of$ ,  $ot$ ,  $ou$  sont les projections de ces axes sur le plan  $xy$ .

Pour montrer que la position du globe oculaire, ou du système  $\xi\eta\zeta$ , ne peut satisfaire aux formules pour les déviations, et par conséquent, puisque ces formules ont été confirmées par les expériences, à la loi de Listing, qu'en tournant de sa position primaire autour d'un axe situé dans le plan  $yz$ , supposons que l'on donne à ce système une rotation  $\varphi$ , autour d'un axe  $oz'$ , fig. 5, qui fait des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  avec  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$ , et cherchons les directions que prendront alors les axes  $o\xi$ ,  $o\eta$ ,  $o\zeta$ .

Prenons, avant d'effectuer la rotation, pour nouveaux axes de coordonnées la droite  $oz'$ , la perpendiculaire  $ox'$  à  $oz'$  dans le plan  $zoz'$ , et la perpendiculaire  $oy'$  au plan  $zoz'$ . Soit  $oA$  la trace de  $zoz'$  sur  $xy$ , et joignons par des arcs de grands cercles les points où les droites dans la figure rencontrent une surface sphérique dont le centre est en  $o$ .

Les triangles  $CAB$  et  $CAD$  rectangles en  $A$ , donneront:

$$\cos AB = \frac{\cos \alpha}{\sin \gamma}, \cos AD = \frac{\cos \beta}{\sin \gamma};$$

on aura donc, pour les angles  $d, e, f$ , que  $ox'$  fait avec les axes primitifs:

$$\cos d = \cos AB \cos AE = \cos \alpha \cot \gamma,$$

$$\cos e = \cos AD \cos AE = \cos \beta \cot \gamma,$$

$$\cos f = \cos \left( \frac{1}{2} \pi + \gamma \right) = -\sin \gamma;$$

pour les angles  $d', e', f'$ , que  $oy'$ , qui est dans le plan  $xy$ , fait avec ces axes:

$$\cos d' = \cos (\pi - AD) = -\frac{\cos \beta}{\sin \gamma},$$

$$\cos e' = \cos AB = \frac{\cos \alpha}{\sin \gamma},$$

$$\cos f' = 0;$$

et pour les angles  $d'', e'', f''$ , que  $oz'$  fait avec ces axes:

$$\cos d'' = \cos \alpha, \quad \cos e'' = \cos \beta, \quad \cos f'' = \cos \gamma.$$

Par conséquent, les coordonnées d'un point  $x = \xi, y = \eta, z = \zeta$ , seront par rapport aux nouveaux axes:

$$x' = \xi \cos d + \eta \cos e + \zeta \cos f,$$

$$y' = \xi \cos d' + \eta \cos e' + \zeta \cos f',$$

$$z' = \xi \cos d'' + \eta \cos e'' + \zeta \cos f'';$$

après une rotation  $\varphi$  autour de  $oz'$ , les coordonnées d'un point, lesquelles étaient  $x' y' z'$  dans le système  $x' y' z'$ , deviennent dans le même système:

$$x'' = x' \cos \varphi - y' \sin \varphi,$$

$$y'' = x' \sin \varphi + y' \cos \varphi,$$

$$z'' = z';$$

par suite elles sont par rapport au système primitif  $xyz$ :

$$x = x'' \cos d + y'' \cos d' + z'' \cos d'',$$

$$y = x'' \cos e + y'' \cos e' + z'' \cos e'',$$

$$z = x'' \cos f + y'' \cos f' + z'' \cos f''.$$

Si l'on substitue pour  $x'', y'', z''$ , leurs valeurs en  $x', y', z'$ , et pour celles-ci leurs valeurs en  $\xi, \eta, \zeta$ , les dernières formules deviendront

$$x = a \xi + a' \eta + a'' \zeta,$$

$$y = b \xi + b' \eta + b'' \zeta,$$

$$z = c \xi + c' \eta + c'' \zeta,$$

dans lesquelles :

$$\begin{aligned} a &= \sin^2 \alpha \cos \varphi + \cos^2 \alpha, & a' &= \cos \alpha \cos \beta (1 - \cos \varphi) - \cos \gamma \sin \varphi, \\ b &= \cos \alpha \cos \beta (1 - \cos \varphi) + \cos \gamma \sin \varphi, & b' &= \sin^2 \beta \cos \varphi + \cos^2 \beta, \\ c &= \cos \alpha \cos \gamma (1 - \cos \varphi) - \cos \beta \sin \varphi; & c' &= \cos \beta \cos \gamma (1 - \cos \varphi) + \cos \alpha \sin \varphi; \\ & & a'' &= \cos \alpha \cos \gamma (1 - \cos \varphi) + \cos \beta \sin \varphi, \\ & & b'' &= \cos \beta \cos \gamma (1 - \cos \varphi) - \cos \alpha \sin \varphi, \\ & & c'' &= \sin^2 \gamma \cos \varphi + \cos^2 \gamma. \end{aligned}$$

Mais après la rotation les coordonnées du point sont restées  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , par rapport au système mobile, tandis qu'elles sont par rapport au système primitif les valeurs précédentes de  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ; il faut donc que les coefficients de  $\xi$  soient les cosinus des angles que l'axe  $o\xi$  fait avec les axes des  $x$ ,  $y$  et  $z$ , et ainsi des autres axes  $o\eta$  et  $o\zeta$ .

Réciproquement un point qui dans l'espace a pour coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , aura pour coordonnées dans l'œil, ou par rapport au système  $\xi\eta\zeta$ ,

$$\begin{aligned} \xi &= a x + b y + c z, \\ \eta &= a' x + b' y + c' z, \\ \zeta &= a'' x + b'' y + c'' z. \end{aligned}$$

Ainsi l'équation de l'horizon rétinien, dont l'équation dans l'œil est

$$\zeta = 0,$$

est par rapport aux axes fixes :

$$0 = a'' x + b'' y + c'' z,$$

et celle de sa trace sur un plan PQ perpendiculaire à la direction primaire  $ox$  de la ligne de regard

$$b'' y + c'' z = \text{const.}$$

on a donc, pour l'angle  $k_1$ , entre cette trace et une parallèle à l'axe des  $y$ ,

$$\text{tang } k_1 = -\frac{b''}{c''} = -\frac{\cos \beta \cos \gamma (1 - \cos \varphi) - \cos \alpha \sin \varphi}{\sin^2 \gamma \cos \varphi + \cos^2 \gamma}.$$

Si cette formule doit être identique avec celle trouvée précédemment, savoir

$$\text{tang } k_1 = \frac{\sin \theta \cos \theta (1 - \cos \varphi)}{\sin^2 \theta \cos \varphi + \cos^2 \theta},$$

et cela pour une valeur quelconque de  $\varphi$ , il faudra d'abord

$$\cos \alpha = 0,$$

c'est-à-dire, que l'axe de rotation  $oz'$  soit situé dans le plan  $yz$ , et ensuite  $\gamma = \theta$  et  $\beta = \theta + \frac{1}{2}\pi$  où  $\gamma = \pi - \theta$  et  $\beta = \frac{1}{2}\pi - \theta$ . Si l'on substitue les premières de ces valeurs dans les formules pour les cosinus, on obtient pour les cosinus des angles que chacun des axes  $ox, oy, oz$  fait avec les axes fixes, après une rotation  $\varphi$  suivant la loi de Listing:

$a = \cos \varphi, \quad a' = -\cos \theta \sin \varphi, \quad a'' = -\sin \theta \sin \varphi,$   
 $b = \cos \theta \sin \varphi, \quad b' = \cos^2 \theta \cos \varphi + \sin^2 \theta, \quad b'' = -\sin \theta \cos \theta (1 - \cos \varphi),$   
 $c = \sin \theta \sin \varphi; \quad c' = -\sin \theta \cos \theta (1 - \cos \varphi); \quad c'' = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \varphi;$   
 ou, substituant pour  $\theta$  et  $\varphi$  leurs valeurs trouvées plus haut en  $\lambda$  et  $\mu$ ,

$$a = \cos \lambda \cos \mu, \quad a' = -\sin \mu, \quad a'' = -\sin \lambda \cos \mu,$$

$$b = \sin \mu, \quad b' = \frac{(\cos \lambda + \cos \mu) \cos \mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}, \quad b'' = -\frac{\sin \lambda \sin \mu \cos \mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu},$$

$$c = \sin \lambda \cos \mu; \quad c' = -\frac{\sin \lambda \sin \mu \cos \mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}; \quad c'' = \frac{(\cos \lambda + \cos \mu) \cos \lambda + \sin^2 \lambda \sin^2 \mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}.$$

A l'aide de ces formules on trouve facilement la déviation sur PQ d'une image persistante linéaire dont la direction primaire est quelconque. Soit  $\omega$  l'angle que cette direction fait primairement avec la ligne  $xf$  sur PQ, ou l'angle entre l'horizon rétinien et le plan qui passe par cette direction et le centre de l'œil, alors

$$\zeta = \eta \tan \omega,$$

ou

$$\eta \sin \omega - \zeta \cos \omega = 0$$

est l'équation de ce plan dans l'œil, et par conséquent, après une rotation  $\varphi$ ,

$$(a'x + b'y + c'z) \sin \omega - (a''x + b''y + c''z) \cos \omega = 0$$

son équation par rapport aux axes fixes, d'où l'on a, pour l'angle  $K$ , entre sa trace sur PQ, ou  $x = \text{const}$ , et l'axe des coordonnées  $xf$ ,

$$\tan K_1 = -\frac{b' \sin \omega - b'' \cos \omega}{c' \sin \omega - c'' \cos \omega},$$



de sorte que l'on trouve pour sa déviation  $K_1 - \omega$ , ou l'angle entre la direction de l'image déplacée et sa direction primaire, par la formule

$$\text{tang}(K_1 - \omega) = \frac{\text{tang } K_1 - \text{tang } \omega}{1 + \text{tang } K_1 \text{ tang } \omega},$$

et substituant pour  $b'$ ,  $c'$ , etc. les valeurs trouvées plus haut, après quelques réductions,

$$\text{tang}(K_1 - \omega) = \frac{\sin(\theta - \omega) \cos(\theta - \omega) (1 - \cos \varphi)}{\sin^2(\theta - \omega) \cos \varphi + \cos^2(\theta - \omega)}.$$

Cette formule, en y faisant  $\omega = 0$ , s'accorde avec celle pour  $k_1$ , et montre que la déviation sera nulle lorsque  $\theta = \omega$  ou  $\theta = \omega + \frac{1}{2}\pi$ , c'est-à-dire, lorsque l'axe de rotation est perpendiculaire au plan passant par le centre de l'œil et l'image persistante, ou dans ce plan. Dans le premier cas l'image se déplace dans sa propre direction, dans le second parallèlement à elle-même. La formule montre encore que les déviations pour différentes valeurs de  $\omega$  seront égales si  $\theta - \omega$  est constante, ou lorsque les axes de rotation font des angles égaux avec les différentes directions primaires de l'image persistante.

On peut encore au moyen des formules précédentes, et sans savoir comment se fait le mouvement continu de l'œil, trouver la courbe que l'extrémité de la ligne de regard doit parcourir sur le plan PQ, pour qu'une image linéaire persistante quelconque se déplace tangentiellement à cette courbe.

Son équation différentielle est :

$$\frac{dz}{dy} = \text{tang } K_1,$$

où  $y$  et  $z$  sont les coordonnées  $xf$  et  $\xi f$ , fig. 3, du point de regard  $\xi$  sur le plan PQ, dont la distance à l'origine est  $ox = a$ , de sorte que l'on aura :

$$y = xf = a \text{ tang } \varphi \cos \theta, \quad z = \xi f = a \text{ tang } \varphi \sin \theta,$$

d'où

$$\cos \varphi = \frac{a}{\sqrt{(a^2 + y^2 + z^2)}}, \quad \cos \theta = \frac{y}{\sqrt{(y^2 + z^2)}},$$

et, substituant ces valeurs dans la formule pour  $\text{tang } K_1$ ,

$$\frac{dz}{dy} = \frac{ay(z - y \text{ tang } \omega) - z(y + z \text{ tang } \omega) \sqrt{a^2 + y^2 + z^2}}{az(z - y \text{ tang } \omega) - y(y + z \text{ tang } \omega) \sqrt{a^2 + y^2 + z^2}}.$$

Pour intégrer cette équation, on l'écrit sous la forme

$$(y + z \text{ tang } \omega) (y dz - z dy) \sqrt{a^2 + y^2 + z^2} = -a(z - y \text{ tang } \omega) (y dy + z dz),$$

et posant

$$z = y \text{ tang } v, \quad a^2 + y^2 \sec^2 v = u^2,$$

d'où

$$y dz - z dy = y^2 \sec^2 v dv,$$

elle devient

$$\frac{\cos(\omega - v)}{\sin(\omega - v)} dv = \frac{a du}{u^2 - a^2},$$

dont l'intégrale est

$$\frac{-c}{a \sin(\omega - v)} = \sqrt{\frac{u - a}{u + a}},$$

où  $c$  est une constante arbitraire.

On aura donc

$$-c(u + a) = a \sin(\omega - v) \sqrt{u^2 - a^2},$$

ou

$$a + \sqrt{a^2 + y^2 + z^2} = -\frac{a}{c} (y \sin \omega - z \cos \omega).$$

Remplaçant dans celle-ci

$$y \text{ par } y \cos \omega - z \sin \omega,$$

$$z \text{ par } y \sin \omega + z \cos \omega,$$

ce qui revient à faire tourner les axes des coordonnées d'un angle  $\omega$  autour de l'axe  $ox$ , elle devient

$$a + \sqrt{a^2 + y^2 + z^2} = \frac{az}{c} \dots \dots \dots (\alpha),$$

comme si l'on y eût posé  $\omega = 0$ .

Pour les points  $\xi$  où la ligne de regard, et non son prolongement, rencontre PQ, le radical dans  $(\alpha)$  doit être pris positivement; car pour ces points l'angle de rotation  $\varphi$  est moindre qu'un angle droit, et par conséquent,  $\cos \varphi$ , dont le signe est le même que celui de ce radical, positif. La constante  $c$  doit être prise positive ou négative selon que la courbe doit passer

par un point du côté des  $z$  positifs ou négatifs, mais sa valeur absolue est moindre que  $a$ , parce que le premier membre de ( $\alpha$ ) a une valeur plus grande que  $z$ .

L'équation ( $\alpha$ ) se réduit à

$$c^2 y^2 - z^2 (a^2 - c^2) + 2 a^2 c z = 0,$$

ou

$$\left( z - \frac{a^2 c}{a^2 - c^2} \right)^2 - \frac{y^2}{\frac{a^4}{(a^2 - c^2)^2}} = 1,$$

laquelle, à cause de  $c^2 < a^2$ , représente une hyperbole qui passe par l'origine, et dont l'axe réel est l'axe des  $z$ .

On obtiendrait les points de la branche qui passe par l'origine en prenant dans ( $\alpha$ ) le radical négativement, parce qu'il faut que pour cette branche le premier membre puisse devenir zéro; elle contient donc les points de regard pour lesquels  $\cos \varphi$  serait négatif, ou les points où le prolongement de la ligne de regard rencontrerait PQ, si l'œil tournait de plus d'un angle droit suivant la loi de Listing.

Si dans ( $\alpha$ ), avec le radical positif, on devait avoir  $z = 0$  pour  $y = 0$ , la constante serait zéro, et l'équation se réduirait à  $z = 0$ , qui représente l'axe des  $y$ , ou une hyperbole dont l'axe réel est zéro.

L'équation ( $\alpha$ ), avec le radical pris positivement, représente donc toutes les branches d'hyperboles, suivant lesquelles peuvent se déplacer tangentiellement des images persistantes linéaires quelconques. Il suit du changement des coordonnées qui a été introduit plus haut, que l'on obtiendra le système de ces courbes pour une valeur arbitraire de  $\omega$ , en faisant tourner d'un angle  $\omega$  le système de ces courbes pour  $\omega = 0$ . Ce dernier est représenté fig. 6, où  $AB, A'B' \dots$  représentent des branches d'hyperboles dont les autres branches passent toutes par le point de regard primaire  $x$ .

Désignant par  $X, Y, Z$ , des coordonnées courantes, parallèles aux axes fixes dont l'origine est en  $o$ , et par  $y$  et  $z$  les coor-

données du point de regard sur PQ, les équations de la ligne de regard sont :

$$\frac{X}{a} = \frac{Y}{y} = \frac{Z}{z},$$

et l'on obtiendra la surface conique, que décrit cette ligne quand son extrémité parcourt la courbe ( $\alpha$ ), en éliminant  $y$  et  $z$  entre ces équations et celle de la courbe, ce qui donne le cône

$$X + \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} = \frac{aZ}{c},$$

lequel est circulaire droit, parce que son intersection avec la sphère

$$X^2 + Y^2 + Z^2 = r^2$$

est le plan

$$c(X + r) - aZ = 0,$$

qui est perpendiculaire au plan  $xz$ , et passe par le point  $-r, 0, 0$ . Ce point est situé au fond de l'œil, où la ligne de regard perce le globe oculaire, quand on considère celui-ci comme une sphère de rayon  $r$ , décrite autour du centre de rotation. Il est appelé par Helmholtz „*point occipital*”, la surface de la sphère „*champ de regard sphérique*”, et les cercles de cette surface passant par le point occipital: „*cercles de direction*.”

La courbe ( $\alpha$ ) est donc une des branches de l'hyperbole, suivant laquelle le plan PQ coupe le cône circulaire droit décrit par la ligne de regard. Pendant que le point de regard se déplace sur cette courbe, le plan passant par le centre de l'œil et l'image persistante, ou par le sommet du cône et la tangente à la directrice, reste constamment tangente à ce cône. Par conséquent ce plan, et avec lui le globe oculaire, dans lequel il est fixe, tourne alors autour de l'axe fixe du cône. Ce cas particulier du mouvement continu de l'œil, pendant lequel l'extrémité de la ligne de regard parcourt sur le champ de regard sphérique un cercle de direction quelconque, doit donc convenir avec la loi de Listing.

Pour construire la courbe quand pour  $y=0$ , fig. 7, on connaît  $z=xE$ , on prend sur la perpendiculaire  $xC$  à  $xE$ ,  $xO=a$  la distance du centre de l'œil au plan PQ. Alors  $OE$  et  $OC$  sont les deux génératrices du cône dans le plan perpendiculaire à

PQ, et rabattues sur le plan de construction; de sorte que  $x E$  est l'axe réel, et le point de contact  $F$  du cercle inscrit à  $C O E Z$  avec  $E Z$ , un des foyers de l'hyperbole.

Si un point  $\xi$  de la courbe est donné, on trouve, d'après la construction de la fig. 4, la direction de la tangente  $b' \xi B$  dans ce point. Désignant par  $\alpha$  et  $\gamma$  les axes de l'hyperbole, son équation est

$$z + \gamma = \frac{\gamma}{\beta} \sqrt{\beta^2 + y^2},$$

d'où l'on trouve pour la sous-tangente  $P B$ :

$$P B = \frac{z^2 - 2 z \gamma}{z - \gamma},$$

et par suite

$$\gamma = \frac{z(z - P B)}{2 z - P B};$$

donc, si  $O'$  est le centre cherché, et faisant  $x P' = x P = z$ ,

$$x O' = \frac{x P \times x B}{P' B}$$

et

$$B O' = B x - x O' = \frac{B x^2}{P' B};$$

par conséquent, décrivant sur  $P' B$  un demi-cercle, et prenant la corde  $B D = B x$ , la perpendiculaire abaissée de  $D$  sur  $P' B$  donnera le centre et la direction de l'axe imaginaire.

La sous-tangente  $G H$  étant

$$G H = \frac{\beta^2 + y^2}{y},$$

on a

$$O' H = G H - y = \frac{\beta^2}{y}$$

et l'axe imaginaire sera donc

$$\beta = \sphericalangle O' H \times O' G.$$

Recherchons maintenant comment se fait, suivant la loi de Listing, le mouvement continu de l'œil. Soient, à un instant quelconque,  $\lambda$  l'angle ascensionnel,  $\mu$  l'angle de déplacement

latéral de la ligne de regard, et  $k$  l'angle entre le plan de regard et l'horizon rétinien. Ces grandeurs s'augmenteront dans l'instant suivant des quantités infiniment petites  $d\lambda$ ,  $d\mu$  et  $dk$ , dont la dernière dépend des deux premières en vertu de la formule

$$\operatorname{tang} k = \frac{\sin \lambda \sin \mu}{\cos \lambda + \cos \mu},$$

d'où

$$dk = \frac{\sin \mu d\lambda + \sin \lambda d\mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}.$$

Il est clair, fig. 8, que la ligne de regard viendra de  $o\xi$  dans sa direction successive, si l'on donne au globe oculaire, ou au système  $\xi\eta z$ , d'abord une rotation positive,  $+d\mu$ , — de gauche à droite, si on la regarde de l'extrémité  $m$  de son axe — autour de la perpendiculaire  $om$  au plan de regard, ce qui ne change pas  $\lambda$ , tandis que  $\mu$  devient  $\mu + d\mu$ ; et puis, une rotation  $-d\lambda$  autour de la droite qui coïncide avec l'axe  $oy$ , ce qui change  $\lambda$  en  $\lambda + d\lambda$ . Après ces rotations l'angle entre le plan de regard et l'horizon rétinien est resté  $k$ , de sorte que la position de l'œil ne satisfait pas encore à la loi de Listing, et qu'il faudra lui donner encore une rotation  $+dk$ , autour de  $o\xi$ . Remarquant que les rotations sont infiniment petites, on peut décomposer  $dk$  en deux autres,  $dk \cos \mu$  autour de  $oP$ , et  $dk \sin \mu$  autour de  $oy$ .

Le globe oculaire viendra donc d'une position dans la position successive par trois rotations infiniment petites autour d'axes, qui font avec les axes fixes des angles dont les cosinus sont comme il est indiqué dans les colonnes du tableau ci-dessous :

|      | $\frac{dk \cos \mu}{\cos \lambda}$ | $\frac{-d\lambda + dk \sin \mu}{1}$ | $\frac{d\mu}{-\sin \lambda}$ |
|------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| $ox$ | $\cos \lambda$                     | $0$                                 | $-\sin \lambda$              |
| $oy$ | $0$                                | $1$                                 | $0$                          |
| $oz$ | $\sin \lambda$                     | $0$                                 | $\cos \lambda$ ;             |

par conséquent, si l'on réduit ces rotations à trois rotations  $p$ ,  $q$ ,  $r$ , autour des droites de l'œil qui à chaque instant se confondent avec les axes fixes  $ox$ ,  $oy$ ,  $oz$ , on aura :

$$p = \cos \lambda \cos \mu dk - \sin \lambda d\mu,$$

$$q = -d\lambda + \sin \mu dk,$$

$$r = \sin \lambda \cos \mu dk + \cos \lambda d\mu,$$

ou, substituant pour  $dk$  sa valeur en  $d\lambda$  et  $d\mu$ ,

$$p = \frac{\cos \lambda \sin \mu \cos \mu d\lambda - \sin \lambda d\mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}$$

$$q = -\frac{(\cos \lambda + \cos \mu) \cos \mu d\lambda - \sin \lambda \sin \mu d\mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}$$

$$r = \frac{\sin \lambda \sin \mu \cos \mu d\lambda + (\cos \lambda + \cos \mu) d\mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}.$$

Les cosinus des angles entre  $om$ , ou l'axe de la rotation  $d\mu$ , et les axes fixes sont

$$-\sin \lambda, \quad 0, \quad \cos \lambda;$$

calculant avec ces valeurs et celles données plus haut pour les cosinus des angles entre chacun des axes  $o\xi$ ,  $o\eta$ ,  $o\zeta$  et les axes fixes, les cosinus des angles entre  $om$  et les axes  $o\xi$ ,  $o\eta$ ,  $o\zeta$ , et se rappelant que l'axe de la rotation  $-d\lambda$  est  $oy$ , celui de  $dk$  l'axe  $o\xi$ , on verra que les rotations  $d\mu$ ,  $-d\lambda$  et  $dk$  ont lieu autour d'axes, faisant avec les axes mobiles des angles dont les cosinus sont comme il est indiqué dans les colonnes ci-dessous :

|          | $d\mu$  | $-d\lambda$  | $dk$ |
|----------|---|--|------|
| $o\xi$   | 0   | $\sin \mu$   | 1    |
| $o\eta$  | $\frac{\sin \lambda \sin \mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}$   | $\frac{(\cos \lambda + \cos \mu) \cos \mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}$ | 0    |
| $o\zeta$ | $\frac{\cos \lambda + \cos \mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}$ | $-\frac{\sin \lambda \sin \mu \cos \mu}{1 + \cos \lambda \cos \mu}$    | 0    |

de sorte que si l'on réduit ces rotations à trois autres,  $p'$ ,  $q'$ ,  $r'$ , autour des axes mobiles  $o\xi$ ,  $o\eta$ ,  $o\zeta$ , et qu'on substitue pour  $dk$  sa valeur en  $d\lambda$  et  $d\mu$ , on trouvera

$$p' = -\sin \mu d\lambda + dk = -p,$$

$$q' = q,$$

$$r' = r.$$

Par conséquent les équations de l'axe instantané sont, par rapport aux axes fixes,

$$\frac{x}{p} = \frac{y}{q} = \frac{z}{r} \dots \dots \dots (\beta)$$

et, par rapport aux axes mobiles,

$$\frac{\xi}{-p} = \frac{\eta}{q} = \frac{\zeta}{r} \dots \dots \dots (\beta')$$

Il suit de ce résultat remarquable, que si l'on ramène le système  $\xi \eta \zeta$  à sa position primaire, où le plan  $\eta \zeta$  se confond avec le plan  $yz$ , l'axe instantané prend une direction qui, par rapport à ce plan, est symétrique avec la direction qu'elle avait dans l'espace.

Si la ligne de regard doit parcourir une surface conique donnée, il en résultera une relation

$$F(\lambda, \mu) = 0 \dots \dots \dots (\gamma)$$

entre les variables  $\lambda$  et  $\mu$  qui déterminent sa direction.

L'élimination de ces variables entre cette relation ( $\gamma$ ) et les équations ( $\beta$ ) donnera la surface conique que décrit l'axe instantané par rapport aux axes fixes, ou dans l'espace; tandis que l'élimination de ces variables entre ( $\gamma$ ) et ( $\beta'$ ) donnera la surface conique qu'elle décrit par rapport aux axes mobiles, ou dans l'œil.

Il est évident que si la première élimination donne

$$x = \psi(y, z),$$

la seconde donnera

$$-\xi = \psi(\eta, \zeta), \text{ ou } \xi = -\psi(\eta, \zeta).$$

Donc les deux cônes sont semblables et égaux, et symétriquement placés par rapport au plan commun  $yz$  ou  $\eta \zeta$ , si le système mobile est ramené à sa position primaire. Si dans cette position on mène à chacun des cônes, un plan tangent passant par des génératrices symétriquement placées, ces plans tangents seront eux-mêmes symétriquement placés par rapport au plan commun  $yz$  ou  $\eta \zeta$ , de sorte que les deux cônes auront chacun la même position par rapport à leur plan tangent. Par conséquent, si l'on replace le système mobile dans la position qu'il occupait, de sorte que l'axe instantané reprend la position qu'elle avait dans l'espace, le plan tangent au cône mobile se confondra avec le plan tangent au cône fixe, et les deux cônes seront



symétriquement placés par rapport au plan tangent commun.

Ainsi le mouvement continu de l'œil se fait, de la même manière qu'en général le mouvement de rotation autour d'un point fixe, comme si une surface conique, ayant son sommet au centre de rotation et à laquelle le globe oculaire serait invariablement lié, roulait sans glisser sur une autre surface conique ayant le même sommet et gardant une position fixe par rapport à la tête. Le cône fixe est immédiatement déterminé par la surface conique que la ligne de regard doit parcourir, et le caractère particulier du mouvement de l'œil est, que *les deux cônes sont égaux et semblables*, et de plus, *qu'ils conservent pendant le mouvement une position symétrique par rapport au plan tangent commun*.

Si l'on écrit les équations ( $\beta$ ), où par la relation ( $i$ ) une des quantités  $\lambda$  ou  $\mu$  est une fonction de l'autre, sous la forme

$$\frac{x}{\cos \lambda \sin \mu \cos \mu - \sin \lambda \frac{d\mu}{d\lambda}} = \frac{-y}{(\cos \lambda + \cos \mu) \cos \mu - \sin \lambda \sin \mu \frac{d\mu}{d\lambda}}$$

$$= \frac{z}{\sin \lambda \sin \mu \cos \mu + (\cos \lambda + \cos \mu) \frac{d\mu}{d\lambda}},$$

on obtient, éliminant l'inconnue  $\frac{d\mu}{d\lambda}$ , qui dépend de ( $i$ ), après quelques réductions,

$x(1 + \cos \lambda \cos \mu) + y \sin \mu + z \sin \lambda \cos \mu = 0, \dots (\delta)$   
 qui représente un plan, dont la position dépend seulement de  $\lambda$  et  $\mu$ , ou de la direction instantanée de la ligne de regard, quelle que soit ( $i$ ), et dans lequel est à chaque instant situé l'axe instantané de rotation. La normale à ce plan fait avec l'axe  $ox$  un angle dont le cosinus est

$$\sqrt{\frac{1 + \cos \lambda \cos \mu}{2}} = \sqrt{\frac{1 + \cos \varphi}{2}} = \cos \frac{1}{2} \varphi,$$

tandis que l'on a la même valeur pour le cosinus de l'angle entre ce plan et le plan perpendiculaire à la ligne de regard, ou

$$x \cos \lambda \cos \mu + y \sin \mu + z \sin \lambda \cos \mu = 0.$$

Cette normale fait donc des angles égaux avec l'axe  $ox$  et avec la ligne de regard, et comme chacun de ces angles est la moitié de l'angle  $\varphi$  entre ces deux dernières droites, elle est située dans leur plan. On en conclut que, si l'œil se meut suivant la loi de Listing, l'axe instantané de rotation doit toujours être une des droites du plan perpendiculaire à la bissectrice de l'angle entre la direction primaire et la direction instantanée de la ligne de regard. Cette bissectrice, autour de laquelle la rotation instantanée est zéro, est appelée par Helmholtz, „*ligne atrope instantanée*.”

L'œil tournera autour d'un axe fixe, si l'on a

$p = C_1 \varphi(\lambda, \mu)$ ,  $q = C_2 \varphi(\lambda, \mu)$ ,  $r = C_3 \varphi(\lambda, \mu)$ , . . . ( $\epsilon$ )  
où  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  sont des constantes et  $\varphi(\lambda, \mu)$  une fonction quelconque, parce qu'alors les équations ( $\beta$ ) deviennent

$$\frac{x}{C_1} = \frac{y}{C_2} = \frac{z}{C_3},$$

celles d'une droite fixe, et il en est de même de ( $\beta'$ ).

Éliminant  $\varphi(\lambda, \mu)$  entre ( $\epsilon$ ) on obtient, en réduisant,

$$(C_1 \sin \lambda \sin \mu + C_2 \sin \lambda) \frac{d\mu}{d\lambda} = C_1 (\cos \lambda + \cos \mu) \cos \mu + C_2 \cos \lambda \sin \mu \cos \mu$$

$$(C_1 (\cos \lambda + \cos \mu) + C_3 \sin \lambda) \frac{d\mu}{d\lambda} = -C_1 \sin \lambda \sin \mu \cos \mu + C_3 \cos \lambda \sin \mu \cos \mu,$$

d'où, en éliminant  $\frac{d\mu}{d\lambda}$ , on trouve

$C_1 (1 + \cos \lambda \cos \mu) + C_2 \sin \mu + C_3 \sin \lambda \cos \mu = 0$  . . . ( $\gamma'$ )  
pour la relation ( $i$ ) qui détermine la surface conique que la ligne de regard doit alors parcourir.

Les équations de cette ligne sont

$$\frac{x}{\sin \lambda \cos \mu} = \frac{y}{\sin \mu} = \frac{z}{\sin \lambda \cos \mu}$$

et, par conséquent, les coordonnées du point où elle perce la sphère de rayon  $r$ , décrite autour du centre de rotation, ou les coordonnées du point de regard dans le champ de regard sphérique, sont

$$x = r \cos \lambda \cos \mu, \quad y = r \sin \mu, \quad z = r \sin \lambda \cos \mu,$$

ce qui, substitué dans ( $\gamma'$ ), donne

$$C_1 (r + x) + C_2 y + C_3 z = 0,$$

l'équation d'un plan passant par le point —  $r, 0, 0$ , ou le point occipital. Donc l'œil tourne autour d'un axe fixe si le point de regard parcourt sur le champ de regard sphérique un cercle de direction, ce qui s'accorde avec ce qu'on a trouvé précédemment par la considération seule des courbes, tangentiellement auxquelles peuvent se déplacer des images persistantes linéaires.

On peut démontrer par des considérations géométriques les deux derniers résultats de l'analyse.

Si le plan de la figure, fig. 9, tourne d'un angle  $B A B'$  autour du point  $A$ , et ensuite d'un angle  $A C A'$  autour d'un de ses points  $C$ , on pourra réduire ces deux rotations successives à une seule. Avant la première rotation le point  $C$  était en  $C'$ , tel que  $C A C'$  est égal à l'angle de rotation  $B A B'$  et  $A C' = A C$ ;  $C A'$  est donc la position de  $C' A$  après la dernière rotation, et l'on voit que  $C' A$  viendra dans la position  $C A'$  par une seule rotation autour du point d'intersection  $O$  des bissectrices des angles de rotation  $C A C'$  et  $A C A'$ ; car  $O A = O A'$ ,  $O C = O C'$  et  $A O A' = C' O C$ , comme restes des angles égaux  $A O C'$  et  $A' O C$  diminués de l'angle commun  $A' O C'$ . Si la seconde rotation doit être telle que le centre de la rotation résultante tombe sur une ligne fixe donnée  $A D$ , passant par  $A$ , le centre  $C$  de cette rotation doit être nécessairement un point de la direction  $A E$ , qui avant la première rotation faisait avec la direction donnée  $A D$  un angle  $D A E'$  égal à la moitié de celui de la première rotation. Ces considérations sont immédiatement applicables à une surface sphérique qui doit tourner successivement autour de deux diamètres dont  $A$  et  $C$  sont les pôles, en remplaçant les lignes droites par des arcs de grands cercles.

Supposons donc que le globe oculaire, fig. 10, après une première rotation  $x o \xi = \varphi$  autour de  $O A$  dans le plan  $y z$ , doive tourner autour d'un autre axe; il faudra que l'axe de la rotation résultante tombe dans le plan  $A z y$ , perpendiculaire à la direction primaire de la ligne de regard, sans quoi la position de ce globe après la seconde rotation ne satisferait pas à la loi de

Listing. L'axe de la seconde rotation doit donc être une ligne quelconque  $OC$  dans le plan du grand cercle  $AE$ , qui avant la première rotation avait la position  $AE$ , tel que l'angle de rotation  $EA E' = \varphi$  est divisé en deux parties égales par le plan  $yzA$ . On voit facilement que la droite  $OT$ , qui divise l'angle  $xy\xi$  en deux parties égales, est perpendiculaire au plan  $EAO$ , et par conséquent aussi à une droite quelconque  $OC$  dans ce plan, de sorte que cette droite  $OT$  est la ligne atrope instantanée.

Si le globe oculaire continue à tourner autour de l'axe  $OC$ , sa position continuera de même à satisfaire à la loi de Listing, parce que toujours l'axe de la rotation résultante tombera dans le plan  $yzA$ , quel que soit l'angle de la rotation autour de  $OC$ .

De plus, l'arc  $C\xi$  est le supplément de l'arc  $Cx$ , parce que les triangles sphériques  $\xi CT$  et  $xCT$ , où  $\xi T = xT$ ,  $CT = \frac{1}{2}\pi$ , sont supplémentaires l'un de l'autre; donc l'angle  $CO\xi$  est égal à l'angle que  $CO$  fait avec le prolongement  $ox'$  de  $xo$ . Par conséquent, l'extrémité  $\xi$  de la ligne de regard parcourt, pendant que le globe tourne autour de l'axe fixe  $CO$ , un cercle qui passe par le point occipital.

L'axe de rotation étant à chaque instant dans le plan  $(\delta)$ , le cône fixe est l'enveloppe de ce plan variable, et on obtiendra son équation en éliminant  $\lambda$  et  $\mu$  entre l'équation  $(\delta)$ , sa dérivée, ou

$$-x \left( \sin \lambda \cos \mu + \cos \lambda \sin \mu \frac{d\mu}{d\lambda} \right) + y \cos \mu \frac{d\mu}{d\lambda} \dots$$

$$+ z \left( \cos \lambda \cos \mu - \sin \lambda \sin \mu \frac{d\mu}{d\lambda} \right) = 0 \dots (d\delta)$$

et la relation  $(i)$

$$F(\lambda, \mu) = 0.$$

Eliminant entre  $(\delta)$  en  $(d\delta)$  tour à tour une des coordonnées  $x$ ,  $y$  ou  $z$ , on obtient en effet les équations  $(\beta)$  des génératrices du cône.

L'équation  $(d\delta)$  représente un plan variable qui passe par la ligne de regard, parce qu'elle est satisfaite par les équations de cette ligne. De plus, ce plan est perpendiculaire à la tangente

à la courbe que l'extrémité de la ligne de regard doit parcourir sur P Q. Car, soit  $\alpha$  l'angle entre cette tangente et une parallèle à l'axe  $oy$ ;  $l, m, n$ , les angles de la ligne de regard avec les axes fixes; on trouve pour l'équation d'un tel plan

$$x \cos l (\cos m + \cos n \tan \alpha) - y (\sin^2 m - \cos m \cos n \tan \alpha) \dots \\ + z (\cos m \cos n - \sin^2 n \tan \alpha) = 0;$$

mais, si le plan P Q est à la distance  $a$  de l'origine,

$$y = a \frac{\tan \mu}{\cos \lambda}, \quad z = a \tan \lambda,$$

sont les coordonnées du point où il est rencontré par la ligne de regard, de sorte que

$$\tan \alpha = \frac{dz}{dy} = \frac{\cos^2 \mu d\lambda}{\cos \lambda d\mu + \sin \lambda \sin \mu \cos \mu d\lambda};$$

en substituant cette valeur, et

$$\cos l = \cos \lambda \cos \mu, \quad \cos m = \sin \mu, \quad \cos n = \sin \lambda \cos \mu,$$

dans l'équation précédente, on trouve, après réduction, l'équation (d  $\delta$ ).

Appliquant la théorie générale qui précède à quelques cas particuliers, il est à peine nécessaire de traiter le cas où l'extrémité de la ligne de regard doit parcourir sur P Q une droite de direction quelconque, et passant par le point de regard primaire; parce qu'on a déjà vu qu'alors le globe oculaire tourne autour d'un axe fixe, perpendiculaire au plan que décrit la ligne de regard. Cependant, pour montrer l'accord des formules, soit

$$z = m y$$

l'équation de cette droite; alors la relation ( $\gamma$ ) devient, en substituant pour  $y$  et  $z$  leurs valeurs en  $\lambda$  et  $\mu$  données ci-dessus,

$$\sin \lambda = m \tan \mu \dots \dots \dots (\gamma)$$

d'où

$$\cos \lambda \cos^2 \mu d\lambda = m d\mu,$$

ou

$$\cos \lambda \sin \mu \cos \mu d\lambda = \sin \lambda d\mu,$$

et l'on obtient:

$$p = 0, \quad q = -\cos^2 \mu d\lambda, \quad r = \frac{\sin \mu \cos \mu}{\sin \lambda} d\lambda,$$

ce qui montre déjà que l'axe de rotation est perpendiculaire à la direction primaire  $ox$  de la ligne de regard, tandis que les équations ( $\beta$ ) deviennent:

$$-\frac{y}{\cos \mu} = \frac{z \sin \lambda}{\sin \mu},$$

ou, en vertu de ( $\gamma$ )

$$y = -mz;$$

donc le cône se réduit dans ce cas à une droite unique dans le plan  $yz$ , et perpendiculaire à la direction  $z = my$ , c'est-à-dire, à cause que les plans  $yz$  et  $PQ$  sont parallèles, perpendiculaire au plan parcouru par la ligne de regard.

Supposons que le point de regard parcoure sur  $PQ$  une droite quelconque parallèle à l'axe des  $y$ , ou à la droite qui passe par les centres de rotation des deux yeux, et par suite une droite horizontale si cette dernière est horizontale.

Alors la relation ( $i$ ) est l'équation du plan parcouru par la ligne de regard, ou

$$\lambda = \text{const.} \quad \text{d'où} \quad d\lambda = 0,$$

et les équations ( $\beta$ ) deviennent :

$$-\frac{x}{\sin \lambda} = \frac{y}{\sin \lambda \sin \mu} = \frac{z}{\cos \lambda + \cos \mu},$$

ou

$$x \sin \mu = -y, \quad x \cos \mu = -x \cos \lambda - z \sin \lambda$$

dans lesquelles  $\mu$  est le seul paramètre variable à éliminer, de sorte que

$$x^2 = y^2 + (x \cos \lambda + z \sin \lambda)^2$$

est l'équation du cône fixe. Si l'on y substitue

$$x = x_1 \cos \varphi - z_1 \sin \varphi,$$

$$y = x_1 \sin \varphi + z_1 \cos \varphi,$$

ce qui revient à faire tourner les axes des coordonnées d'un angle  $\varphi$  de droite à gauche autour de l'axe des  $y$ , et prenant  $\varphi = 45^\circ + \frac{1}{2} \lambda$ , elle devient

$$x_1^2 \sin \lambda + y^2 - z_1^2 \sin \lambda = 0;$$

donc les nouveaux axes sont les axes principaux du cône du

second degré, et les sections perpendiculaires à l'axe des  $z$ , sont des ellipses.

Soit, fig. 11, dans le plan  $xz$ , l'angle  $xoA \equiv \lambda$ ; le prolongement  $OC$  de la bissectrice de cet angle, et la perpendiculaire  $OB$  à  $OC$ , seront les intersections du cône avec le plan  $xz$ ; et  $Oz$ , qui divise l'angle droit  $COB$  en deux parties égales, sera l'axe conjugué aux sections elliptiques, en sorte que la perpendiculaire  $ox$ , à  $oz$ , est l'axe des  $x$ , car l'angle  $z, ox'$  étant égal à  $45^\circ - \frac{1}{2}\lambda$ , son complément, ou  $xox$ , sera  $45^\circ + \frac{1}{2}\lambda$ .

Le cône fixe étant ainsi déterminé, on trouvera le cône mobile, en se rappelant qu'il est symétriquement placé par rapport au plan  $yz$ , quand le système mobile est ramené à sa position primaire. Donc, si dans le plan  $xz$  on mène de l'autre côté de l'axe  $oz$  deux droites, qui fassent avec l'axe  $ox$  et  $oz$  un angle de gauche à droite égal à  $\frac{1}{2}\lambda$ , ces droites seront alors son intersection avec le plan  $xz$  ou  $\xi z$ ; faisant tourner ce cône, de droite à gauche, d'un angle  $\lambda$  autour de l'axe des  $y$ , la ligne de regard viendra de  $ox$  dans la direction  $O\xi A$ , et le cône mobile deviendra tangent au cône fixe suivant la génératrice  $OB$ . Si l'on fait ensuite rouler le cône mobile  $BOC'$  sur le cône fixé  $BOC$ , l'extrémité de la ligne de regard  $o\xi$ , ligne qui est fixé dans le cône mobile et entraînée avec lui dans son mouvement, décrira sur  $PQ$  une parallèle  $AE$  à l'axe  $oy$ .

Soit la droite, que le point de regard doit parcourir sur  $PQ$ , parallèle à l'axe  $oz$ , donc verticale si cet axe est vertical.

Son équation est  $y = \text{const.}$ , et la relation ( $\gamma$ ) devient

$$\frac{\tan \mu}{\cos \lambda} = \tan \mu_0,$$

où  $\mu_0$  est l'angle de déplacement latéral pour  $\lambda = 0$ . Cette relation donne

$$\cos \lambda d\mu = -\sin \mu \cos \mu \sin \lambda d\lambda,$$

et les équations ( $\beta$ ) deviennent après réduction,

$$\frac{x}{\sin \mu} = \frac{-y}{\sin^2 \mu + \cos \lambda \cos \mu (1 + \cos \lambda \cos \mu)} = \frac{-z}{\sin \lambda \sin \mu \cos \mu},$$

d'où l'on déduit facilement, remarquant que la relation donnée s'écrit sous la forme :

$$\sin \mu = \operatorname{tang} \mu_0 \cos \lambda \cos \mu,$$

en éliminant tour à tour  $z$  et  $y$ ,

$$x \sin \mu = -\sin \mu_0 (x \cos \mu_0 + y \sin \mu_0),$$

$$x^2 \cos^2 \mu = x^2 \cos^2 \mu_0 + z^2 \sin^2 \mu_0;$$

de sorte que

$$x^2 = \sin^2 \mu_0 (x \cos \mu_0 + y \sin \mu_0)^2 + x^2 \cos^2 \mu_0 + z^2 \sin^2 \mu_0,$$

ou

$$x^2 = (x \cos \mu_0 + y \sin \mu_0)^2 + z^2$$

est l'équation du cône fixe.

Elle est de la même forme que celle trouvée dans le cas précédent; faisant tourner de gauche à droite les axes des coordonnées d'un angle  $45^\circ + \frac{1}{2} \mu_0$  autour de l'axe des  $z$ , elle devient:

$$x_1^2 \sin \mu_0 - y_1^2 \sin \mu_0 + z^2 = 0,$$

de sorte que les sections perpendiculaires à l'axe principal des  $y_1$ , sont des ellipses.

Soit, fig. 12, l'angle  $x o A$  dans le plan  $x y$  égal à la constante  $\mu_0$ ; le prolongement  $O C$  de la bissectrice de cet angle, et la perpendiculaire  $O B$  à  $O C$  seront les intersections du cône avec le plan  $x y$ , et  $o y$ , qui divise l'angle droit  $B O C$  en deux parties égales, sera l'axe conjugué aux sections elliptiques, en sorte que la perpendiculaire  $o x$ , à  $o y$ , est l'axe des  $x_1$ , car  $y_1 o x'$  étant  $45^\circ - \frac{1}{2} \mu_0$ , son complément  $x o x_1$  sera  $45^\circ + \frac{1}{2} \mu_0$ . Si dans le plan  $x y$  on mène, de l'autre côté de l'axe  $o y$ , deux droites, qui fassent avec l'axe  $o x$  et  $o y$  un angle de droite à gauche égal à  $\frac{1}{2} \mu_0$ , ces droites seront l'intersection du cône mobile avec le plan  $\xi \eta$ , quand le système  $\xi \eta$  est ramené à sa position primaire. Faisant tourner ce cône, de gauche à droite, d'un angle  $\mu_0$  autour de l'axe  $o z$ , la ligne de regard viendra de sa direction primaire  $o x$  dans la direction  $O A$ , et le cône mobile deviendra tangent au cône fixe suivant la génératrice  $O B$ . Quand on fait ensuite rouler le cône mobile  $B O C$ , l'extrémité de la ligne de



regard, qui est entraînée avec lui dans son mouvement, décrira sur P Q une parallèle  $AE$  à l'axe  $oz$ .

Supposons plus généralement que la ligne de regard, dont les équations sont

$$\frac{x}{\cos \lambda \cos \mu} = \frac{y}{\sin \mu} = \frac{z}{\sin \lambda \cos \mu},$$

doive décrire un cône droit autour d'un axe qui fait des angles  $\alpha, \beta, \gamma$ , avec les axes fixes, alors

$$\cos \lambda \cos \mu \cos \alpha + \sin \mu \cos \beta + \sin \lambda \cos \mu \cos \gamma = \cos \psi, \dots (\gamma')$$

où  $\psi$  est le demi-angle au sommet du cône donné, est l'équation du cône ou la relation  $(\gamma)$ , et elle donne :

$$\frac{d\mu}{d\lambda} = - \frac{\cos \mu (\cos \alpha \sin \lambda - \cos \gamma \cos \lambda)}{\cos \lambda \sin \mu \cos \alpha - \cos \mu \cos \beta + \sin \lambda \sin \mu \cos \gamma}.$$

Substituant cette valeur dans  $p, q$  et  $r$ , on trouve, ayant égard à la relation  $(\gamma')$  et après quelques réductions, pour les équations  $(\beta)$  de l'axe instantané par rapport aux axes fixes,

$$\begin{aligned} \frac{x}{\cos \alpha - \cos \lambda \cos \mu \cos \psi} &= \frac{-y}{(\cos \alpha + \cos \psi) \sin \mu - (1 + \cos \lambda \cos \mu) \cos \beta} \\ &= \frac{-z}{(\cos \alpha + \cos \psi) \sin \lambda \cos \mu - (1 + \cos \lambda \cos \mu) \cos \gamma} \dots (a) \end{aligned}$$

On vérifie que ces équations satisfont en effet à l'équation générale trouvée plus haut :

$$(1 + \cos \lambda \cos \mu) x + y \sin \mu + z \sin \lambda \sin \mu = 0, \dots (d)$$

qui facilitera l'élimination des variables  $\lambda$  et  $\mu$ .

On voit que les équations  $(a)$  donnent  $\sin \mu$  et  $\sin \lambda \cos \mu$  en fonction de  $\cos \lambda \cos \mu$ , savoir :

$$\sin \mu = \frac{(x \cos \beta - y \cos \alpha) + (x \cos \beta + y \cos \psi) \cos \lambda \cos \mu}{x (\cos \alpha + \cos \psi)},$$

$$\sin \lambda \cos \mu = \frac{(x \cos \gamma - z \cos \alpha) + (x \cos \gamma + z \cos \psi) \cos \lambda \cos \mu}{x (\cos \alpha + \cos \psi)};$$

et, substituant ces valeurs dans  $(d)$ , on obtient en réduisant,

$$\cos \lambda \cos \mu = - \frac{x^2(\cos \alpha + \cos \psi) + x(y \cos \beta + z \cos \gamma) - (y^2 + z^2) \cos \alpha}{x^2(\cos \alpha + \cos \psi) + x(y \cos \beta + z \cos \gamma) + (y^2 + z^2) \cos \psi},$$

de sorte qu'après la substitution de cette valeur dans  $\sin \mu$  et  $\sin \lambda \cos n$ , l'élimination s'achèverait en égalant à l'unité la somme des carrés de ces trois expressions. Mais il sera plus facile de chercher une seconde expression pour  $\cos \lambda \cos n$ , employant au lieu de ( $\delta$ ) la relation ( $\gamma'$ ), ce qui donne :

$$\cos \lambda \cos \mu = - \frac{x \{ \sin^2 \psi - \cos \alpha (\cos \alpha + \cos \psi) \} - (y \cos \beta + z \cos \gamma) \cos \alpha}{x(1 + \cos \alpha \cos \psi) + (y \cos \beta + z \cos \gamma) \cos \psi}.$$

Egalant les deux expressions pour  $\cos \lambda \cos \mu$ , on trouve, après des réductions, une équation divisible par  $x(\cos \alpha + \cos \psi)$ , et qui, après la division par ce facteur, peut être écrite sous la forme :

$$\{ x(\cos \alpha + \cos \psi) + y \cos \beta + z \cos \gamma \}^2 - (y^2 + z^2) \sin^2 \psi = 0.$$

Le cône fixe est donc encore du second degré, et ses intersections avec des plans

$$x(\cos \alpha + \cos \psi) + y \cos \beta + z \cos \gamma = \text{const.} :$$

ont des cercles pour projections sur le plan  $yz$ .

On prévoit aisément, fig. 13, que le plan passant par l'axe  $OI$  du cône que doit décrire la ligne de regard et la direction primaire  $ox$  de cette ligne sera un plan principal du cône fixe. Prenant la perpendiculaire  $oy$ , à ce plan, du côté de l'axe  $oy$ , pour axe des  $y$ , et la bissectrice  $ox$ , de l'angle  $Iox = \alpha$  pour axe des  $x$ , on peut facilement calculer les cosinus des angles que chacun des nouveaux axes  $ox$ ,  $oy$ ,  $oz$ , fait avec les axes fixes. Car, dans le triangle sphérique  $xIy$ , qu'on voit dans la figure, on connaît les trois côtés,  $xI = \alpha$ ,  $Iy = \beta$  et  $xy = 90^\circ$ , ce qui donne

$$\cos yIx = - \frac{\cos \beta \cos \alpha}{\sin \beta \sin \alpha};$$

et par conséquent le cosinus de  $x,y$  dans le triangle  $yIx$ , où l'on connaît les deux côtés  $yI = \beta$ ,  $Iz = \frac{1}{2}\alpha$  et le cosinus de l'angle compris  $yIx$ ; pareillement le triangle  $zIx$  donne :

$$\cos zIx = - \frac{\cos \gamma \cos \alpha}{\sin \gamma \sin \alpha},$$

et puis le triangle  $zIx$ , le cosinus de  $zx$ . Dans le triangle  $Izy$ , on a:  $Iz = 90^\circ - \frac{1}{2}\alpha$ ,  $Iy = \beta$ , et l'angle  $z, Iy = 180^\circ - yIx$ , on aura donc le cosinus de  $zy$ ; et celui de  $z, z$  dans le triangle  $z, Iz$ , où l'angle  $z, Iz = 180^\circ - zIx$ . Le cosinus de  $yz = zL$  est donné par le triangle  $zIL$ , où  $LI = 90^\circ - \alpha$  et l'angle  $zLI$  est droit; et celui de  $yz = 180^\circ - yL$  par le triangle  $yLI$ .

On obtiendra ainsi les valeurs de ces cosinus comme il est indiqué dans les colonnes ci-dessous:

|       | $ox$                      | $oy$  | $oz$   |
|-------|---------------------------|---|--|
| $ox,$ | $\cos \frac{1}{2}\alpha$  | $\frac{\cos \beta}{2 \cos \frac{1}{2}\alpha}$ | $\frac{\cos \gamma}{2 \cos \frac{1}{2}\alpha}$ |
| $oy,$ | $0$                       | $\frac{\cos \gamma}{\sin \alpha}$             | $-\frac{\cos \beta}{\sin \alpha}$              |
| $oz,$ | $-\sin \frac{1}{2}\alpha$ | $\frac{\cos \beta}{2 \sin \frac{1}{2}\alpha}$ | $\frac{\cos \gamma}{2 \sin \frac{1}{2}\alpha}$ |

Donc si l'on substitue dans l'équation du cône fixe

$$\begin{aligned} x &= x, \cos \frac{1}{2}\alpha - z, \sin \frac{1}{2}\alpha, \\ y &= x, \frac{\cos \beta}{2 \cos \frac{1}{2}\alpha} + y, \frac{\cos \gamma}{\sin \alpha} + z, \frac{\cos \beta}{2 \sin \frac{1}{2}\alpha}, \\ z &= x, \frac{\cos \gamma}{2 \cos \frac{1}{2}\alpha} - y, \frac{\cos \beta}{\sin \alpha} + z, \frac{\cos \gamma}{2 \sin \frac{1}{2}\alpha}, \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} x(\cos \alpha + \cos \psi) + y \cos \beta + z \cos \gamma &= x(1 + \cos \psi) \cos \frac{1}{2}\alpha + z(1 - \cos \psi) \sin \frac{1}{2}\alpha, \\ y^2 + z^2 &= x^2 \sin^2 \frac{1}{2}\alpha + y^2 + z^2 \cos^2 \frac{1}{2}\alpha + xz \sin \alpha, \end{aligned}$$

on obtient pour l'équation de ce cône par rapport aux nouveaux axes:

$$\frac{x^2}{1 - \cos \psi} - \frac{y^2}{\cos \alpha + \cos \psi} - \frac{z^2}{1 + \cos \psi} = 0,$$

de sorte que les sections elliptiques sont perpendiculaires à l'axe des  $x$ , ou des  $z$ , selon que le dénominateur de  $y^2$  est positif ou négatif.

Supposons ce dénominateur positif, et soit, fig. 14:  $xoLx$ , le plan passant par la direction primaire  $ox$  de la ligne de regard

et l'axe  $OI$  du cône qu'elle doit décrire;  $LL'$  l'intersection de ce plan avec le plan fixe  $yz$ . La bissectrice  $ox'$ , de l'angle  $Iox = \alpha$  sera l'axe des  $x$ ;  $z, z''$  perpendiculaire dans ce plan à  $ox'$ , l'axe des  $z$ ; de sorte que, prenant les angles  $z, oB$  et  $z'', oC$  égaux à  $\frac{1}{2}\psi$ ,  $OB$  et  $OC$  seront les intersections du cône fixe avec le plan  $x, z$ ; car l'équation du cône donne, en y faisant  $y, = 0$ :

$$z' = \pm x, \cos \frac{1}{2}\psi.$$

Le système  $\xi \eta \zeta$  étant ramené dans sa position primaire, le cône mobile doit être placé symétriquement avec le cône fixe par rapport au plan  $yz$ , qui est le même que le plan  $LOy'$ ,  $y'$  étant la perpendiculaire au plan  $x o L$ . Donc, si l'on mène par  $O$  des droites, qui de l'autre côté de  $OL$  et  $OL'$  fassent avec ces directions des angles égaux à  $LOB = \frac{1}{2}(\alpha + \psi)$  et  $L'OC = \frac{1}{2}(\alpha - \psi)$ , on aura les intersections du cône mobile avec le plan  $x, z$ ; faisant ensuite tourner ce cône de droite à gauche, autour de l'axe  $oy'$ , d'un angle  $\alpha - \psi$ , la ligne de regard viendra de  $ox$  dans la direction  $o\xi$ , telle que l'angle  $IO\xi$  est égal à  $\psi$ , et le cône mobile deviendra tangent au cône fixe suivant la génératrice  $OC$ . Si ensuite on fait rouler le cône mobile  $B'OC$  sur le cône fixe  $BOC$ , la ligne de regard décrira un cône droit autour de  $OI$  et son extrémité parcourra sur le champ de regard un cercle quelconque.

On peut vérifier ce résultat, ainsi que ceux des deux cas précédents, lesquels sont compris dans celui-ci, en faisant  $\psi = 90^\circ$  et  $\alpha = 90 + \lambda$ , ou  $\alpha = 90^\circ + \mu_0$ .

Chacun des angles  $CO\xi$  et  $COx'$  étant égal à  $45^\circ + \frac{1}{2}(\alpha - \psi)$ , la droite  $o\xi$  restera pendant le roulement placée symétriquement avec  $ox'$  par rapport au plan tangent commun aux deux cônes, d'où il suit déjà que le mouvement de l'œil se fera suivant la loi de Listing, car dans la fig. 10, la droite variable  $o\xi$  est placée symétriquement avec la droite fixe  $ox'$  par rapport au plan  $oACE$ , qui est perpendiculaire à la ligne atrope  $oT$ , et dont l'enveloppe est le cône fixe.

L'équation du plan tangent au cône est

$$\frac{x, X}{1 - \cos \psi} - \frac{y, Y}{\cos \alpha + \cos \psi} - \frac{z, Z}{1 + \cos \psi} = 0$$

où  $X, Y, Z$ , sont les coordonnées courantes, et  $x, y, z$ , celles d'un point de contact; les coordonnées du point  $x'$ , si l'on prend sur le prolongement de  $x, o, ox'$  égal à l'unité, sont: —  $\cos \frac{1}{2} \alpha, o, \sin \frac{1}{2} \alpha$ ; les équations de la perpendiculaire abaissée de  $x'$  sur le plan tangent seront donc

$$\frac{(X + \cos \frac{1}{2} \alpha)(1 - \cos \psi)}{x,} = \frac{Y(\cos \alpha + \cos \psi)}{-y,} = \frac{(Z - \sin \frac{1}{2} \alpha)(1 + \cos \psi)}{-z,};$$

cette perpendiculaire, d'après ce qui précède, passera par le point pris sur  $o\xi$  à l'unité de distance du point  $o$ , et dont les coordonnées sont par suite  $\cos p, \cos q, \cos r$ , si  $p, q, r$ , sont les angles variables que la ligne mobile  $o\xi$  fait avec les axes  $ox, oy, oz$ , de sorte qu'on a entre les coordonnées d'un point de contact et ces angles, en vertu des dernières équations, les relations:

$$\frac{(\cos p + \cos \frac{1}{2} \alpha)(1 - \cos \psi)}{x,} = \frac{\cos q(\cos \alpha + \cos \psi)}{-y,} = \frac{(\cos r - \sin \frac{1}{2} \alpha)(1 + \cos \psi)}{-z,};$$

où  $x, y, z$ , doivent satisfaire à l'équation du cône fixe, ce qui donne

$$(\cos p + \cos \frac{1}{2} \alpha)^2 (1 - \cos \psi) - \cos^2 q (\cos \alpha + \cos \psi) - (\cos r - \sin \frac{1}{2} \alpha)^2 (1 + \cos \psi) = 0;$$

le coefficient de  $\cos \psi$  dans celle-ci est

$$2(1 + \cos p \cos \frac{1}{2} \alpha - \cos r \sin \frac{1}{2} \alpha),$$

et après le développement on trouve qu'elle est divisible par ce coefficient, en sorte qu'elle se réduit à

$$\cos p \cos \frac{1}{2} \alpha + \cos r \sin \frac{1}{2} \alpha = \cos \psi;$$

ce qui montre que l'angle entre la droite fixe  $OI$ , qui fait avec les nouveaux axes les angles  $\frac{1}{2} \alpha, \frac{1}{2} \pi$  et  $\frac{1}{2} \pi - \frac{1}{2} \alpha$ , et la ligne mobile  $o\xi$ , est pendant le roulement constamment égal à  $\psi$ ; donc la dernière décrit en effet un cône droit autour de la première.

DELFT, Décembre 1870.

# SUR L'OLIVINE DU FER MÉTÉORIQUE DE PALLAS,

PAR

E. H. VON BAUMHAUER.

Dans l'analyse des météorites appartenant à la classe des *Chondrites*, la partie qui se dissout dans l'acide chlorhydrique, après que le fer nickelifère a été extrait par l'aimant, est regardée comme de l'olivine, c'est-à-dire, comme un monosilicate de protoxyde de fer et de magnésie:  $\frac{\text{MgO}}{\text{FeO}} \cdot \text{SiO}_2$ ; l'analyse, il est vrai, y indique constamment de petites quantités d'alumine, de chaux, de protoxydes de manganèse et de nickel, ainsi que des traces d'alcalis; mais, à l'exception du protoxyde de nickel, dont la présence est attribuée à une séparation incomplète du fer nickelifère par l'action de l'aimant, ces diverses matières sont généralement considérées comme provenant du ou des silicates insolubles dans l'acide chlorhydrique, lesquels, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, surtout à chaud, éprouveraient un commencement de décomposition. Dans plusieurs olivines telluriques, toutefois, le protoxyde de nickel a été rencontré; c'est ainsi que M. Rammelsberg en a trouvé jusqu'à 2,35 p.c. dans l'olivine du basalte de Petschau en Bohême, que M. Genth l'a reconnu dans de l'olivine du Thjorsalava de l'Hécla, M. Sartorius von Waltershausen dans de l'olivine cristallisée du Fiumara de Mascali près de l'Etna, et beaucoup d'autres savants dans l'olivine d'autres localités. Cette circonstance m'a engagé à entreprendre quelques recherches pour constater, par les moyens les plus délicats, la présence ou l'absence du protoxyde de nickel

dans les olivines cosmiques, spécialement dans une pierre météorique des Indes orientales, dont j'avais à ma disposition une quantité assez considérable.

Ainsi que je l'ai dit dans une communication précédente, nous possédons dans le sublimé corrosif, dont l'emploi a été indiqué par M. Rammelsberg, un excellent moyen de séparer des silicates le fer nickelifère métallique. Mais le sublimé ne dissout pas la partie du fer nickelifère que l'oxydation a transformée en oxyde ou hydrate d'oxyde de fer et en oxyde de nickel; pour celle-là, comme je l'ai conseillé, la poudre traitée par le sublimé, puis séchée, doit être calcinée légèrement dans un courant d'hydrogène sec, et ensuite chauffée de nouveau avec la solution de sublimé, toujours au sein d'un courant d'hydrogène; cette opération doit être répétée une couple de fois.

J'ai appliqué cette méthode à environ deux grammes de la pierre météorique des Indes orientales, après en avoir séparé tout ce qui voulait suivre l'aimant; la réduction dans l'hydrogène et le traitement par le sublimé ont été recommencés cinq fois. La poudre ainsi préparée a été chauffée dans une capsule de platine avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce qui a donné lieu à un dégagement très appréciable d'hydrogène sulfuré, preuve que les traitements réitérés antérieurs n'avaient pas encore dissous la totalité du sulfure de fer. La solution chlorhydrique, séparée par la filtration de l'acide silicique et du silicate non dissous, puis additionnée d'acide nitrique, a été évaporée à sec; le résidu bien séché a été redissous dans l'acide chlorhydrique étendu. Au moyen de l'ammoniaque liquide on précipita de cette dissolution l'hydrate de peroxyde de fer, qui ensuite, comme je l'ai indiqué dans ma dernière communication, fut redissous trois fois dans l'acide chlorhydrique et précipité chaque fois de nouveau par l'ammoniaque. L'oxyde de fer ayant été pesé, on en calcina une partie, réduite en poudre très fine, avec de l'hydrate de soude; la solution de cette masse donna un liquide vert, qui, lorsqu'on l'étendit d'eau, se décolora, en laissant déposer une quantité non pondérable d'hydrate d'oxyde de manganèse; dans cette solution

sodique on dosa l'alumine. Après que les diverses liqueurs ammoniacales eurent été évaporées à sec, les résidus furent chauffés dans un creuset de porcelaine, pour chasser le chlorure d'ammonium; le résidu ainsi obtenu, qui se composait presque exclusivement de magnésie, fut humecté d'eau, puis dissous dans l'acide sulfurique pur et étendu; ce liquide fut d'abord évaporé au bain-marie, après quoi l'excès d'acide sulfurique fut chassé par la chaleur. La dissolution de ce nouveau résidu ayant été débarrassée par la filtration d'un peu de sulfate de chaux qui s'en était séparé, on la traita par le sulfhydrate de sulfure d'ammonium, qui la colora en brun; après que le liquide, placé dans un flacon bouché, eut été abandonné à lui-même pendant 24 heures, à une douce chaleur, il s'était déposé au fond du flacon un précipité noir, dont la quantité était extrêmement faible, mais pourtant suffisante pour permettre l'examen au chalumeau avec le borax et le sel de phosphore. Au feu d'oxydation la perle de borax était violette à chaud et devenait d'un brun rougeâtre par le refroidissement, sans mélange de teinte bleue annonçant la présence du cobalt; au feu de réduction la perle devenait trouble. Le verre de sel de phosphore était brun rougeâtre à chaud, jaune orangé clair à froid. Une trace de la poudre noire fut traitée par l'eau régale; après évaporation de l'acide, l'ammoniaque donna lieu à une coloration bleue. Il y avait donc décidément du nickel, qui, après le traitement décrit, pouvait difficilement être attribué à du fer nickelifère souillant encore le silicate. Une parcelle de la poudre noire, chauffée avec de l'hydrate de soude, fit apparaître le bord vert caractéristique de la présence du manganèse.

La célèbre masse de fer de *Krasnojarsk*, appelée ordinairement, d'après le savant illustre qui l'a découverte, *fer météorique de Pallas*, se compose, comme l'on sait, d'une éponge de fer nickelifère (contenant environ 11 p. c. de nickel), dont les cavités sont occupées par des grains limpides d'olivine, variant en couleur du jaune au brun jaunâtre. On trouve ici l'olivine cosmique à l'état de pureté, non mélangée avec d'autres minéraux; bien qu'elle ait déjà été plusieurs fois soumise à l'analyse, j'ai cru



qu'il y aurait de l'intérêt à s'assurer par une recherche spéciale, si cette olivine, complètement enveloppée d'un fer très riche en nickel, contient ou ne contient pas ce dernier métal.

Berzelius <sup>1)</sup> dit à ce sujet: „Stromeyer, qui a rencontré du nickel dans d'autres olivines, a trouvé, contre toute attente, que l'olivine de Pallas était exempte de ce métal, bien que Howard ait annoncé qu'elle renferme jusqu'à 1 p. c. d'oxyde de nickel. Pas plus que M. Stromeyer je n'ai pu y découvrir aucune trace de nickel.”

Un morceau de fer de Pallas de ma collection m'a fourni quelques grains d'olivine, dont la plupart étaient couverts à la surface, où ils se trouvaient en contact avec le fer nickelifère, de rouille de fer, laquelle naturellement contenait du nickel. Ces grains furent concassés grossièrement dans un mortier d'agate, et les fragments limpides et parfaitement exempts de rouille, séparés par un triage attentif, furent réduits en poudre très fine. J'obtins de cette manière, après dessiccation complète à une faible chaleur rouge, 0,353 gramme de poudre d'un jaune pur, qui, placée dans un petit creuset de porcelaine à couvercle percé, y fut calcinée pendant une bonne demi-heure au milieu d'un courant d'hydrogène; après ce traitement, la poudre, bien que devenue un peu plus foncée, n'avait rien perdu de son poids, ce qui prouve que l'olivine n'est pas décomposée par une calcination modérée dans un courant d'hydrogène. Cette poudre fut traitée dans une capsule de platine, à la chaleur du bain-marie, par de l'acide chlorhydrique concentré, opération dans laquelle l'acide silicique se sépara en partie à l'état gélatineux, en partie à l'état grenu; après qu'on eut ajouté une couple de fois de nouvel acide chlorhydrique, le liquide fut évaporé au bain-marie jusqu'à siccité, et le résidu épuisé par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide silicique non dissous fut recueilli, lavé et calciné; il donna en poids 0,1438 gr. Cet acide fut chauffé au bain-marie, dans une capsule de platine, avec une dissolution de fluorure d'ammonium pur; la dissolution fut évaporée à sec et le résidu calciné. Cette opération ne laissa que 0,5 milligr. de matière, de sorte que l'acide silicique pouvait être regardé

<sup>1)</sup> Poggendorff's *Annal.*, T. XXXIII, p. 133.

comme ayant été séparé à l'état de pureté; je n'ai pas pu rechercher si ce demi-milligramme de matière était de l'oxyde d'étain. La dissolution chlorhydrique fut évaporée avec de l'acide nitrique, et le résidu dissous dans l'eau; de cette dissolution on précipita par l'ammoniaque l'hydrate d'oxyde de fer, qui ensuite fut encore redissous deux fois dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par l'ammoniaque, suivant le procédé que j'ai indiqué précédemment.

Le liquide de la troisième précipitation laissa, après évaporation et calcination pour chasser le chlorure d'ammonium, un résidu de 0,002 gr.; le liquide de la deuxième précipitation laissa, y compris le résidu de la troisième, 0,0135 gr., et celui de la première, y compris le résidu des deux précédentes, 0,1755 gr. Comme ce résidu, outre la magnésie, contenait encore du chlorure de magnésium non décomposé, il fut humecté avec de l'eau et ensuite avec de l'acide sulfurique étendu, qui en amena la dissolution complète, à une trace non pondérable près; cette dissolution fut évaporée dans le creuset de porcelaine au bain-marie, et le résidu calciné légèrement pour chasser l'excès d'acide sulfurique; on obtint en sulfate de magnésie 0,497 gr. Ce résidu fut dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, après quoi on ajouta de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation commençante; dans ce liquide apparut, sous l'action du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, une faible coloration brune et, après un long repos dans un vase fermé, un précipité noir en quantité extrêmement petite, qui n'était pas susceptible de détermination pondérale.

Après avoir été séparé avec précaution du liquide, ce précipité fut examiné au chalumeau avec le borax; dans la flamme d'oxydation le globule était brun rougeâtre à chaud, devenant brun jaunâtre à froid, sans teinte rouge ou violette; il existe donc positivement du nickel dans cette olivine, bien qu'en quantité excessivement faible et que la balance ne saurait accuser.

L'oxyde de fer fut pesé après calcination; il s'élevait à 0,049 gr. Il fut alors redissous dans l'acide chlorhydrique, ce qui donna encore un léger résidu d'acide silicique, pesant 0,0015 gr. Il a

done été trouvé en acide silicique 0,1433—0,0005 + 0,0015 ou 0,1443 gr., et en peroxyde de fer 0,049—0,0015 ou 0,0475 gr., faisant en protoxyde de fer 0,04275 gr.

La solution du fer fut évaporée à siccité et le résidu calciné avec de l'hydrate de soude; l'apparition d'une coloration verte au bord de la masse calcinée démontra la présence d'une petite quantité de manganèse.

En comparant mes résultats avec ceux de mes devanciers :

|                        | Klaproth. | Stromeyer.  | Walmstedt. | Berzelius. | v. Baumhauer. |
|------------------------|-----------|-------------|------------|------------|---------------|
| Acide silicique . .    | 41,0      | 38,48 38,25 | 40,83      | 40,86      | 40,87         |
| Protoxyde de fer. .    | 16,6      | 11,19 11,75 | 11,53      | 11,72      | 12,11         |
| Magnésie . . . . .     | 38,5      | 48,42 49,68 | 47,74      | 47,35      | 46,93         |
| Protoxyde de manganèse |           | 0,34 0,11   | 0,29       | 0,43       | traces        |
| Protoxyde de nickel    |           | —           | —          | —          | traces        |
| Oxyde d'étain . .      |           | —           | —          | 0,17       | —             |
| Alumine. . . . .       |           | 0,18        | —          | —          | —             |

on voit qu'il ne peut exister aucun doute sur la composition de l'olivine du fer météorique de Pallas; cette composition est représentée par la formule  $\text{Fe Mg}_7 \text{Si}_4 \text{O}_{16}$  ou  $\text{Fe}^2 \ddot{\text{Si}} + 7 \text{Mg}^2 \ddot{\text{Si}}$ , donnant en centièmes :

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| Acide silicique . . . . . | 40,70 |
| Protoxyde de fer . . .    | 12,13 |
| Magnésie . . . . .        | 47,17 |

La quantité très minime de nickel, que j'ai trouvée, appartient-elle à l'olivine ou bien à du fer nickelifère oxydé qui, en dépit des précautions prises, serait resté adhérent ou inclus? C'est là un point que je m'abstiens de décider.

# ENUMERATIO PIPERACEARUM

IN BRASILIA A DOCT. REGNELL  
DETECTARUM, QUAE NUNC IN MUSEO BOTANICO HOLMIENSI  
ASSERVANTUR,

AUCTORE

F. A. GUIL. MIQUEL.

---

## PEPEROMIA R. P.

1. *Peperomia arifolia* Miq. *Syst. Pip.* p. 72. *Illustr. tab.* IV.

Ad Caldas prov. Minarum: *Regnell* III. n. 1101. Folia 6 cent. longa et lata; amenta 10 centim. Caulis brevis alternifolius.

*Adnot.* Huic affinis est species in hortis botanicis culta, foliis longius petiolatis peltatis et non peltatis, nervorum numero majore, diversa: *P. argyreia* Ed. Morr. *Belg. Hort.* 1867. p. 2 cum icone, 1869. p. 68 cum icone varietatis variegatae (*P. arifolia* var. *argyreia* Hook. *Bot. Magaz. tab.* 5634; *P. Sandersii* Decand. *jun.* in *Prodr.* XVI. 1. p. 400). — Haec non confundenda cum *P. marmorata* Hook. *Bot. Magaz. tab.* 5568, quae subacaulis, foliis brevi-petiolatis rosulatis e basi cordato lanceolato-ovatis 5-nerviis distincta; pedunculi simplices vel interdum bifidi et distachyi; flores distantes; stigma terminale penicillatum. — Exemplaria culta valde ludunt magnitudine foliorumque coloribus variegatis.

2. *Peperonima hispidula* Sweet. *Piper.* Swartz *Prodr. tab.* IV. *P. tenera* Miq. in *Mart. Fl. brasil.* p. 19, *tab.* I, *fig.* 1. *Acrocarpidium hispidulum* et *A. Sellovianum* Miq. *Syst.* p. 54, 55.

In prov. Minarum ad Caldas: *Regnell* III. n. 1106, exemplaria normalia aliaque foliis duplo majoribus. Stigma convexum, pilos teneros cito dejiciens. — In exemplaribus in sp. vini servatis folia trinervia et e nervo medio paucivenosa; pili patentés pluriarticulati; bractee pedicellatae; ovaria oblonga apice styli specie contracta, stigmatē terminali convexo fusco; baccae brevistipitatae rostellatae.

3. *Peperomia rotundifolia* H. B. K. *Piper rotundifolium* Linn. *Peperomia nummularifolia* H. B. K., Miq. in Mart. *Fl. brasil.* p. 18. *Acrocarpidium* *Syst.* p. 52 (quae praesertim formam pubescentem spectat). Amenta in vivo  $1\frac{1}{2}$  millim. crassa hyalina; antherae loculi angusti appositi.

In prov. Minarum ad Caldas: *Regnell* III. n. 1108.

4. *Peperomia exilis* Miq. sub *Acrocarpidio* olim (cujus sp. omnes ad *Peperomiam* diu reduxi in Mart. *Fl. brasil.* p. 18 et in *Versl. en Med. K. Academie van Wet.*). — Baccae ellipsoideae brevi-stipitatae, apice mucronato-apiculatae, glabrae laeves fuscae; antherae pallidae majusculae. Folia in vivo carnosā.

Eodem loco ac praecedens: *idem* III. n. 1107 ad arbores.

5. *Peperomia cireinata* Link., Miq. in Mart. *Fl. brasil.* p. 21. *Acrocarpidium rotundifolium* Miq. *Syst.* p. 62.

Folia in vivo supra concava, subtus convexa; ramuli pedunculique brevissime patule puberi; flores spiraliter dispositi; bractee orbiculares centrifixae subsessiles carnosae ovarium conicum fere obtegentes; stigma terminale fuscum. — Prostat glabrior et pilosior.

In prov. Minarum ad Janutiga prope Caldas m. Oct. 1869: Henschen in herb. *Regnell* III. 1656.

6. *Peperomia hederacea* Miq. in Mart. *Fl. brasil.* p. 20. *Acrocarpidium majus* Miq. *Syst.* p. 60.

Baccae immaturae in vivo patentissimae ellipsoideo-cylindricae fuscae in rostrum longum pallidum basi stigma punctiforme gerens terminatae.

Brasilia prope Rio Janeiro: Widgren; in prov. Minarum ad Caldas: *Regnell* III. n. 1102.

7. *Peperomia diaphana* Miq. *n. sp.* Succulenta humilis decumbens parce ramosa, radicans, ramulis novellis patenti-puberis; folia alterna petiolata ovata vel elliptico-ovata acuta vel acutiuscula, basi rotundata vel lato subcuneata, supra sparse decidueque in margine praesertim versus apicem ciliatim pubescentia, subtus pallida laevigata trinervia, epunctata; amenta superne axillaria cum terminali pedunculis glabris, distantiflora folia superantia; bracteae brevi-pedicellatae suborbiculares; ovarium ovoideum patens, stigmatibus terminali brevissime pubero.

Planta siccata tenera valde membranacea, in spiritu vini servata valde tenera; tota spithamea, in terra decumbens, radicans, inferne aphylla, sursum foliosa; petioli antice profunde canaliculati parce piliferi vel prorsus glabri 5—7 millim. longi; folia majora basi rotundata, minora obtuso-subcuneata, in sicco transparentimembranacea, supra saturate viridia subtus valde pallida et laevigata quasi polita nervis colore distinctis, medio ad apicem ducto, lateralibus ad  $\frac{3}{4}$  alt., immerse reticulatis, majora folia nervulo imo exilo basali accedente sub-5-nervia nervuloque marginem sequenti passim munito, magnitudine valde disparia, v. c. 6 cent. longa, 3 lata, minora 4—2 $\frac{3}{4}$  cent. longa, 2 $\frac{1}{3}$ —2—1 $\frac{1}{2}$  lata. Pedunculi 2 cent. circiter longi; amenta in vivo 2 millim. circiter crassa, gracilia 5—6 cent. longa; bracteae brevi-pedicellatae orbiculares ovarium et stamina partim obtegentes; ovarium patens ovoideum apice contracto stigmatiferum. Stamina parva.

In prov. Minarum ad Caldas ad terram 16 Maji 1868 Henschen in herb. *Regnell* III. n. 1109.

8. *Peperomia pterocaulis* Miq. *Syst. p.* 86. *Mart. Fl. brasil. p.* 11.

Baccae in amentis in spiritu vini servatis non immersae globoso-ovoideae fuscae apice contracto stigmatiferae, bractea brevissime pedicellata suffultae.

In prov. Minarum ad Caldas, ad terram et in ligno putrido 18 Jun. 1868: Henschen in herb. *Regnell* III. n. 1553.

9. *Peperomia Velloziana* Miq. *Syst. p.* 88. *Mart. Fl. brasil. p.* 11.

In prov. Minarum formam normalem legit Widgren. — *Var. subnovemplinervia*, foliis elliptico-lanceolatis subacuminatis, nervis lateralibus utrinque 3—4, infra vel usque ad  $\frac{1}{2}$  alt. exortis; amentis paniculatis, 7—12 cent. longis: ad Caldas: *Regnell* III. n. 1431. — Flores in hac specie per spiras subannuliformes dispositi; ovaria ovoidea apice stigmatifera.

10. *Peperomia estrellensis* Decand. *jun.* in *Prodr.* XVI. p. 421. *P. myrtifolia* m. *Syst.* p. 93 (an excl. syn.); *var. distans* m., foliis dissitis ellipticis vel ovatis brevi-petiolatis (2—3 mill.), cum caulibus et pedunculis glabris,  $1\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{2}$  cent. longis 3-nervulis subaveniis; pedunculis longis amenta fere aequantibus; baccis semiimmersis. — Folia 2 suprema in hac specie opposita. — Varietates meae in *Fl. brasil.* et in *Linnaea* XX. p. 122 enumeratae forsitan excludendae.

Prope Rio Janeiro leg. Widgren.

11. *Peperomia augescens* Miq. *n. sp.* Caules radicanter, ramis erectis foliosis monostachyis; folia alterna, infima multo minora e basi acuta obovato-elliptica, reliqua lanceolato-ovatove-oblonga attenuato-vel subacuminato-acuta, basi acuta vel obtusa, subcoriacea, supra (cicatriculis pilorum?) puncticulata, apice ciliolata, subtus valde pallida, tenerrime nigro-puncticulata, trinervia, nervis lateralibus obtectis; amenta filiformia recta elongata breviter pedunculata subspiraliter distantiflora; ovarium ovoideum, stigmate subterminali parvo convexo.

Prope P. trinervem locum habet. Ramorum 8—12 cent. longorum intermedia subbrevia subaequilonga; petioli antice canaliculati epunctati glabri vel uno alterove pilo muniti 2—5 mm. longi; folia patula vel recurvata,  $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$  cent. longa,  $1$ — $1\frac{1}{3}$  lata; pedunculi glabri  $\frac{1}{2}$ —3 cent., amenta 9—13 cent. longa; bractee centrifixae suborbiculares; antherarum loculi subsemicirculares. — Nodi subcontinui; folia siccata supra sordide viridula.

Prope Caldas in prov. Minarum 16 Maji-1862. *Regnell* III. n. 1432.

12. *Peperomia atropunctata* Miq. *n. sp.* Stricta, parce ramosa, radicans glabra ubicunque dense atropunctata, internodiis brevibus

obtusotetragonis; folia alterna longiusecule petiolata, e basi lato-acuta lato- vel ovali-elliptica, inaequimagna, acuta vel obtusa, carnosa, trinervia avenia; amenta superne axillaria, solitaria, saepe in pedunculo communi gemina, singula pedicellata, subdissitiflora, floribus subannulatum dispositis; bracteae oblongo-rotundatae, centrefixae; ovarium exile subimmersum ellipsoideum acuto apice discoolor leviterque compresso antice foveola exili (stigmatē?) instructo.

Herba scandens, radicans e nodis foliosis; petioli antice canaliculati  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  cent. longi. Folia mox inferiora mox superiora majora, haec 3 cent. longa, 2 lata, illa 1 cent. longa, nervis lateralibus satis alte productis subimmersis, medio subtus prominente, supra nigrescentia, subtus pallida. Pedunculus communis  $1$ — $\frac{3}{4}$  cent. longus, apice ubi partiales  $\frac{1}{2}$ —1 cent. longi exeunt phyllo exili deciduo munitus. Amenta 3—6 cent. longa, atropunctata; bracteae carnosae nigrescentes; filamenta brevissima; antherae peltiformi-planae; ovarium atropunctatum.

Prope Rio Janeiro legit Widgren 1844.

13. *Peperomia Laugsdorffii* Miq. *Syst.* p. 116. *Linnaea* XX. p. 124. *Fl. brasil.* p. 13. Forma foliis superioribus ellipticis oppositis, inferioribus passim ternis minoribus obovato-oblongis. Caules usque pedales dense patentipilosi. — Baccae in sp. vini elliptico-ovoideae fuscae papillosae.

Ad Caldas prov. Minarum leg. Henschen, in herb. *Regnell* III. n. 1430.

Var.  $\beta$  *increscens* Miq. in *Linnaea* l. c. *Fl. brasil.* p. 13. Amenta in spiritu vini 2—4 mm. crassa distantiflora; baccae extuberantiis rhacheos parvulis innixae, nunc non papillosae, sed in sp. sicco amenta 7—10 cent. longa, bracteis persistentibus, baccae ovoideo-globosae granulato-papillosae.

Ad Caldas leg. *Regnell* III. n. 1429.

14. *Peperomia galioides* H. B. K., Miq. *Syst.* p. 156. *Fl. brasil.* p. 15, tab. II, fig. II. Var. *polymorpha* Miq., foliis infimis minutissimis reflexis ellipticis, superioribus multoties longioribus elliptico-lanceolatis. — Folia in sp. vini carnosa; baccae basi immersae erectopatulae ovoideae uno latere convexiores, ad rhachin planiusculae.

Ad Caldas m. Martii 1865; *Regnell* III. n. 1103.



15. *Peperomia Regnelliana* Miq. n. sp. Radicans, ramis erectis tetragonis; foliis verticillatis 4<sup>nis</sup>—5<sup>nis</sup> brevipetiolatis e basi subcuneata rhombeo-lanceolatis plerumque longe rostrato-acuminatis apice extremo obtusiusculo, vel minora quaedam subovata, crasso-succulenta, obscure trinervia, cum ramulis petiolisque glabra; pedunculi terminales solitarii vel gemini glabri, infra medium phyllis 2 deciduis muniti; amenta iis circiter duplo longiora stricta densiflora; ovaria vel baccae (immaturae) semiemersae ellipsoideae apice contracto minute stigmatosae.

Ex caractere scripto *P. galioidi* similior, quam ipsis exemplaribus comparata. Siccata nigrescit, rigescit, in vivo certe succulenta est. Rami simplices vel subsimplices 6—12 cent. longi, glabri, internodiis inferioribus elongatis; petioli glabri canaliculati 2—4 millim. longi; folia majora 2½ cent. longa, 6—8 mill. medio lata, minora 1—¾ cent. longa; obscure trinervia, nervis lateralibus alte perductis. Pedunculi si gemini quasi duo ramuli ex foliorum verticillo medio bifolialiolati, 2—1½ cent. longi; amenta florentia 1½—3 cent.; bracteae orbiculares peltatae; antherae ellipticae. — In exemplaribus in sp. vini servatis ovaria et baccae partim immersae.

Ad Caldas, m. Octobris 1868: *Regnell* III. n. 1551.

16. *Peperomia loxensis* H. B. K., Miq. *Syst. p.* 158. *Flor. brasil. p.* 16. Baccae abrupte rostellatae.

Prope Caldas: *Regnell* III. n. 1428.

17. *Peperomia Martiana* Miq. *Syst. Piper. p.* 189. *Fl. brasil. p.* 23, *tab. I, fig. III.* Forma foliis magis obovatis subtus perquam pallidis. *Ibid.* 16 Maji 1858. *Regnell* I. n. 413.

Ejusdem forma foliis magis ellipticis. Haec in sp. vini carnosa trinervula, immerse reticulata; ovaria patula subcylindrica, stigmate terminali; baccae ovoideae attenuatae, patule erectae.

Ad truncos arborum *ibid.* 29 Jul.: *Regnell* III. n. 1110.

18. *Peperomia Selloviana* Miq. l. c. Mart. *Fl. brasil. p.* 16, *tab. II, fig. IV.*

Ad truncos arborum *ibid.*: Henschen III. n. 1550.

19. *Peperomia quadrifolia* H. B. K., Miq. *Syst.* p. 158.

Ad Caldas: *Regnell* III. n. 1105.

20. *Peperomia trineura* Miq. *Syst.* p. 175. *Fl. brasil.* p. 18, tab. II, fig. VI. Amenta in sp. vini 2½ mill. crassa; baccae dissitae foveolis leviter innixae, patentes obliquae ovoideae, stigmati terminali; ovarium magis appressum bractea tectum.

Ad arbores prope Caldas: *Regnell* III. n. 1104.

21. *Peperomia reflexa* Dietr., Miq. *Syst.* p. 173. *Var. tenera*, caulibus petiolis pedunculis patule curvuleque puberulis, foliis 4<sup>nis</sup> 4—8 mm. longis subpuberis.

Prope Caldas vulgaris, sine numero. Ab hac vix differt III. n. 1631, prope Caldas ad truncos arborum lecta foliis latioribus magis obovato-ellipticis. In spiritu vini exstat herb. II. 259.

#### POTHOMORPHE MIQ.

1. *Pothomorphe umbellata* Miq. *Comment. phyt.* p. 36. Mart. *Fl. brasil.* p. 26.

Folia 33 cent. longa et lata, tenuia glabriusecula, in nervis puberula, nervo medio bis bifido. „Caulis 6—8 p.”

In prov. Minarum prope Caldas: *Regnell* III. n. 1111.

2. *Pothomorphe sidaefolia* Miq. *l. c.* *Fl. brasil.* p. 25.

Eodem loco: *Regnell* III. n. 1111.

#### ARTANTHE MIQ.

1. *Artanthe Regnellii* Miq. in. Mart. *Flor. bras.* p. 34, tab. VI, fig. II.

Folia usque 13-plinervia. „Caulis simplex 4-pedalis.”

Ad Caldas prov. Minarum: *Regnell* II. n. 256.

2. *Artanthe Mikaniana* Miq. *Syst.* p. 383 et *l. c.*

Ibidem, „Capoeira” i. e. sylvae nova dictae: II. 256\*.

3. *Artanthe xylostoides* Miq. *Syst.* p. 422. *Fl. brasil.* p. 42, tab. XIII, fig. I. — *Var. angustata*, foliis angustioribus usque lanceolatis,

nervis uti in specie; amentis longioribus usque 7 cent. longis. Prope Caldas, 4—6-pedalis. II. n. 257.

4. *Artanthe mollicoma* Miq. *Syst. p.* 438. *Fl. brasil. p.* 45. Forma tomentosa Miq. *l. c.* — Prope Caldas: III. n. 1112\*. Forma latifolia Miq. *l. c.* — *Ibid* III. n. 1113\*.

5. *Artanthe Caldasiana* Miq. *n. sp.* Ramulis obtuso-subtetragonis valde nodosis adultis asperulis, junioribus scabriuscule pubescentibus; foliis brevissime petiolatis e basi inaequali, hinc rotundata, illinc resecta oblique elliptico-lanceolatis inaequilateris acuminatis chartaceo-membranaceis, supra pube caduca asperulis, subtus glanduloso-punctulatis costulis hic 5 hic 4 (infima brevissima basali) usque ad  $\frac{1}{2}$  alt. circiter alt. exortis, suprema ad acumen continuata, transverseque reticulato-venosis, in nervis venisque scabriuscule puberis; paraphyllo caduco lanceolata convoluto brevi pubescente; pedunculo petiolum superante, pubescente; amentis juvenilibus curvatis, adultis rectis folio brevioribus; floribus subannulatim dispositis; bracteis vertice triangulari fimbriato-villosis.

A sp. praecedente inter alia differt foliis longioribus et angustioribus. Frutex. Rami ramosi nodosi pallidi. Petioli pubescentes antice canaliculati 3—4 millim. raro 1 cent. longi. Folia pleraque basi inaequalia, perraro infima ramuli basi aequali acuta donata, nervis subtus satis perspicuis donata, 11—17 cent. longa,  $3\frac{3}{4}$ — $5\frac{3}{4}$  lata. Pedunculi  $1\frac{1}{2}$  cent. longi. Amenta florentia  $6\frac{1}{2}$  cent. longa; stamina bracteas paullo superantia; antheris sordide flavidis loculis discretis. — „Frutex ramosus orgyalis;” prope Caldas m. Maji 1865: *Regnell* III. n. 1112.

6. *Artanthe Kunthiana* Miq. *Syst. p.* 453. *Fl. brasil. p.* 47.

Prope Caldas: III. n. 1113. Alterum ejusdem numeri specimen ad *A. Vellozianam* paullo accedit.

7. *Artanthe Cambessedei* Miq. in *Mart. Fl. brasil. p.* 51, *tab.* XVII.

Suppetentia specimina ab iis antea descriptis non nisi foliis paullo minoribus differunt. Differt ab *A. glabrata* m. *l. c.* costulis inferioribus haud adeo alte marginique parallelis adscendentibus.

In sylvis primaevae ad Caldas I. n. 412 (immixta *A. mollicoma*)  
m. April. 1846 et Julio 1861.

8. *Artanthe ampla* Miq. *Syst. p.* 501. *Fl. brasil. p.* 55, *tab.* XX.  
Prope Caldas: *Regnell III. n.* 1115.

9. *Artanthe colubrina* Miq. *Syst. p.* 512. *Fl. brasil. p.* 56. *Var.*  
*diversifolia*, foliis aliis lato-oblongis aliis ellipticis, nunc basi  
acutis, nunc rotundatis; amentis breviusculis.

Prope Caldas 18 Jul. et 13 Sept. 1865: *Regnell III. n.* 1114. —  
„Frutex orgyalis ad medium simplex.”

10. *Artanthe Guilleminiana* Miq. *Syst. p.* 409. *Peltabryon* in Mart.  
*Fl. brasil. p.* 30

Folia majora quam quae olim descripsi; inferiora lato-avato  
abrupte breviter acuminata usque 13-plinervia.

Prope Caldas: I. 412\*\*.

11. *Artanthe exserens* Miq. in *Linnaea XX. p.* 148. *Fl. brasil.*  
*p.* 31, *tab.* V, *fig.* II.

„Caulis ad medium simplex.”

Prope Caldas I. n. 412. I. n. 412\*. III. n. 1112.

#### ENCKEA KUNTH.

1. *Enckea ceanothifolia* Kunth. in *Linnaea XIII. p.* 597. Miq. in  
*Fl. brasil. p.* 29, *tab.* III. *fig.* II.

Differunt exemplaria foliis paullo angustioribus; baccae ovoideae  
non adeo acutae, 3—4 angulatae.

Frutex biorgyalis; ad Caldas: III. 1115\*.

SUR LA  
COMPOSITION DE QUELQUES ESPÈCES DE VERRES  
EMPLOYÉS À DES USAGES OPTIQUES,

PAR

P. J. VAN KERCKHOFF.

---

J'ai reçu de M. van der Willigen, avec prière de les soumettre à une analyse chimique, quelques morceaux de crown-glass et de flint-glass provenant des mêmes espèces de verre dont il a déterminé la réfraction et la dispersion. <sup>1)</sup>

L'étude de relations qui existent sans doute entre ces propriétés physiques et la nature chimique des verres reste naturellement réservée à M. van der Willigen, qui, en s'adressant à moi, avait précisément cette étude en vue, et auquel d'ailleurs elle sera si bien confiée. Je me bornerai donc à considérer les résultats de l'analyse en eux-mêmes.

Les verres dont des fragments m'ont été remis étaient les suivants :

1. Crown-glass Merz N<sup>o</sup>. IV.
2. Crown-glass Steinheil N<sup>o</sup>. III.
3. Flint-glass lourd Merz N<sup>o</sup>. I.
4. Flint-glass Merz N<sup>o</sup>. V.
5. Flint-glass Steinheil N<sup>o</sup>. II.
6. Flint-glass lourd Hofmann N<sup>o</sup>. I.

---

<sup>1)</sup> Les recherches de M. van der Willigen, en ce qui concerne le flint-glass Merz N<sup>o</sup>. I et le flint-glass Steinheil N<sup>o</sup>. II, ont déjà trouvé place dans ces *Archives* (V. T. II, p. 453, et T. III, p. 439); on donnera plus loin, à la suite du travail de M. van Kerckhoff, les tableaux des indices de réfraction relatifs aux autres espèces de verres analysés dans ce travail.

De chacun de ces échantillons il a été fait une seule analyse, sauf du premier, qui a donné lieu à deux analyses différentes. L'accord très satisfaisant qui existe entre les résultats témoigne du soin avec lequel les déterminations ont été exécutées, sous ma surveillance, par M. van der Star, aide au laboratoire chimique de l'Université d'Utrecht.

Les déterminations quantitatives ont été faites de la manière suivante :

Le verre, réduit en poudre fine dans un mortier d'agate et séché à une température déterminée, était fondu dans un creuset de platine avec un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse purs. Après refroidissement, la masse était traitée par l'eau distillée et ensuite par l'acide nitrique, puis évaporée à siccité et reprise par l'acide nitrique et par l'eau ; l'acide silicique mis en liberté était séparé par filtration et lavé à différentes reprises avec de l'eau chaude.

Dans le liquide filtré on faisait passer, jusqu'à sursaturation, un courant de gaz sulfhydrique ; le sulfure de plomb précipité était recueilli sur un filtre, lavé, puis traité dans un creuset de porcelaine par l'acide nitrique et l'acide sulfurique, et soumis à la calcination, jusqu'à ce que la masse fût devenue blanche et que le poids demeurât constant.

Le liquide, débarrassé du sulfure de plomb, était chauffé pour chasser l'acide sulfhydrique, sursaturé par l'ammoniaque et filtré à l'abri du contact de l'air ; le précipité était redissous dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution précipitée par un excès de soude caustique. L'oxyde de fer étant séparé par le filtre, la solution était acidifiée par l'acide chlorhydrique et précipitée de nouveau par l'ammoniaque. Après lavage et calcination, on prenait le poids des précipités formés.

Le liquide privé d'oxyde de fer et d'alumine était chauffé, puis précipité par l'oxalate d'ammoniaque ; le précipité était lavé, séché, calciné, chauffé de nouveau avec du carbonate d'ammoniaque et pesé ; quant au liquide provenant de la filtration, on y ajoutait du phosphate de soude et de l'ammoniaque, et le

précipité résultant de ce mélange était lavé, séché et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Une autre portion de la poudre séchée du verre était exposée dans une capsule de platine, placée dans un vase de plomb, à l'action prolongée de l'acide fluorhydrique que dégageait un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique; cette opération était ensuite répétée, après humectation avec un peu d'eau, sous l'influence d'une douce chaleur. La masse était alors mouillée d'acide sulfurique, l'excès d'acide chassé avec précaution, le résidu calciné légèrement et traité par l'eau.

Le liquide provenant de la filtration et du lavage du sulfate de plomb non dissous était débarrassé par l'acide sulfhydrique gazeux du sel de plomb qu'il pouvait contenir, et le sulfure de plomb obtenu était transformé en sulfate.

Au liquide filtré et exempt de plomb on ajoutait du chlorure de barium pour éloigner l'acide sulfurique, après quoi on en séparait la baryte, la chaux, l'oxyde de fer et l'alumine par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque et puis la magnésie par le phosphate d'ammoniaque. L'ammoniaque ayant été chassée du liquide filtré, on précipitait l'acide phosphorique par l'acétate de plomb et, après une nouvelle filtration, on se débarrassait du plomb par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque. Le liquide obtenu était alors évaporé, et le résidu calciné légèrement et pesé, pour la détermination des chlorures alcalins. Ceux-ci étaient dissous dans l'eau, additionnés de bichlorure de platine, évaporés à siccité et débarrassés de la partie soluble par un mélange d'alcool et d'éther, après quoi le résidu était séché à 100°, puis pesé.

Pour l'appréciation des chiffres auxquels l'analyse a conduit, je pense qu'il y a quelque intérêt à se poser les questions suivantes.

Quel est le rapport entre le silicium, l'oxygène et les métaux, quand on calcule ces derniers en fonction d'un seul d'entre eux ou (ce qui revient au même) en fonction de l'hydrogène?

Ce rapport diffère-t-il pour chacun des verres, ou bien est-il le même pour quelques-uns d'entre eux, abstraction faite des différences qui peuvent exister dans la nature des métaux?

Ces rapports peuvent-ils être exprimés par des formules chimiques simples? Pour résoudre ces questions, j'ai déduit des analyses le rapport des quantités d'oxygène qu'il est permis de regarder comme unies à chacun des métaux et au silicium, après quoi j'ai comparé la somme des quantités d'oxygène de toutes les bases avec la quantité d'oxygène de l'acide silicique.

De cette manière, j'ai obtenu pour la quantité d'oxygène les nombres suivants:

|  | 1                 | 2                 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Acide silicique.   | 31,57             | 38,02             | 15,73             | 22,87             | 29,22             | 22,03             |
| Oxyde de plomb.  | 0,62              | 0,61              | 4,33              | 2,97              | 2,65              | 3,86              |
| Chaux . . . . .  | 1,86              | 0,77              | 0,14              | 0,14              | 0,17              | 0,06              |
| Magnésie . . . .   | 0,16              | 0,16              | 0,16              | 0,12              | 0,08              | 0,04              |
| Oxyde de fer . .   | 0,21              | 0,33              | 0,21              | 0,30              | 0,21              | 0,18              |
| Alumine . . . .  | 0,14              | 0,14              | 0,42              | 0,32              | 0,19              | 0,32              |
| Potasse . . . . .  | 3,57              | 2,56              | 1,04              | 1,63              | 0,98              | 0,59              |
| Soude . . . . .  | 0,83              | 0,34              | 0,44              | 0,98              | 0,21              | 0,08              |
| Somme de l'oxygène de toutes les bases . . .                     | 7,39              | 4,91              | 6,74              | 6,46              | 4,49              | 5,13              |
| Rapport entre l'oxygène de l'acide silicique et celui des bases. | $\frac{2}{0,468}$ | $\frac{2}{0,247}$ | $\frac{2}{0,857}$ | $\frac{2}{0,565}$ | $\frac{2}{0,307}$ | $\frac{2}{0,465}$ |

Dans l'expression de ces rapports, la quantité d'oxygène de l'acide silicique a été posée égale à 2, attendu qu'on peut regarder comme définitivement établi que le silicium est quadrivalent et que, par conséquent, la formule de l'acide silicique est  $\text{Si O}_2$ . Les derniers chiffres proportionnels obtenus doivent maintenant être multipliés par un coefficient tel, que la quantité d'oxygène de l'ensemble des bases devienne à peu près égale à 1 ou à un multiple de l'unité. En exécutant ce calcul, on obtient les rapports suivants:



| 1.        | 2.        | 3.         | 4.         | 5.        | 6.        |
|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| 4 : 0,936 | 8 : 0,988 | 14 : 5,999 | 10 : 2,825 | 6 : 0,921 | 4 : 0,930 |

qui reviennent approximativement à ceux-ci :

|       |       |        |        |       |       |
|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| 4 : 1 | 8 : 1 | 14 : 6 | 10 : 3 | 6 : 1 | 4 : 1 |
|-------|-------|--------|--------|-------|-------|

Ces rapports conduisent aux formules suivantes, dans lesquelles M représente un atome d'un métal univalent ou une quantité équivalente d'un métal multivalent :

|         |   | dualistique                             | typique  |
|---------|---|---|--|
| 1 . . . | M <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ou    | M <sub>2</sub> O, 2 Si O <sub>2</sub>   | $\left. \begin{matrix} \text{Si}_2 \\ \text{M}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_5$         |
| 2 . . . | M <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub> „     | M <sub>2</sub> O, 4 Si O <sub>2</sub>   | $\left. \begin{matrix} \text{Si}_4 \\ \text{M}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_9$         |
| 3 . . . | M <sub>1,2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>2,0</sub> „ | 6 M <sub>2</sub> O, 7 Si O <sub>2</sub> | $\left. \begin{matrix} \text{Si}_7 \\ \text{M}_{1,2} \end{matrix} \right\} \text{O}_{2,0}$ |
| 4 . . . | M <sub>6</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>1,3</sub> „   | 3 M <sub>2</sub> O, 5 Si O <sub>2</sub> | $\left. \begin{matrix} \text{Si}_5 \\ \text{M}_6 \end{matrix} \right\} \text{O}_{1,3}$     |
| 6 . . . | M <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub> „     | M <sub>2</sub> O, 3 Si O <sub>2</sub>   | $\left. \begin{matrix} \text{Si}_3 \\ \text{M}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_7$         |
| 6 . . . | M <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> „     | M <sub>2</sub> O, 2 Si O <sub>2</sub>   | $\left. \begin{matrix} \text{Si}_2 \\ \text{M}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_5$         |

Pour contrôler ces formules il faut comparer entre elles la composition calculée et la composition trouvée; voici les résultats de cette comparaison :

N<sup>o</sup>. 1.

|                      | Calculé d'après la formule  |       | Trouvé. |
|----------------------|---|-------|---------|
|                      | $(\text{Pb. Ca. Mg. Fe}_2. \text{Al}_2. \text{K}_2. \text{Na}_2) \left. \vphantom{\text{Pb. Ca. Mg. Fe}_2. \text{Al}_2. \text{K}_2. \text{Na}_2} \right\} \text{O}_5$ |       |         |
| Acide silicique..... | 120,—   | 57,7  | 59,1    |
| Oxyde de plomb.....  | 18,82   | 9,0   | 8,6     |
| Chaux.....           | 14,10   | 6,8   | 6,5     |
| Magnésie.....        | 0,82  | 0,4   | 0,4     |
| Oxyde de fer.....    | 1,53  | 0,7   | 0,7     |
| Alumine.....         | 0,64  | 0,3   | 0,3     |
| Potasse.....         | 45,41   | 21,8  | 21,0    |
| Soude.....           | 6,97  | 3,3   | 3,2     |
|                      | 208,29  | 100,— | 99,8    |

N<sup>o</sup>. 2.

|                      | Calculé d'après la formule   |       | Trouvé. |
|----------------------|--|-------|---------|
|                      | (Pb. Ca. Mg. Fe <sub>2</sub> . Al <sub>2</sub> . K <sub>2</sub> . Na <sub>2</sub> ) <sup>Si<sub>2</sub></sup> } O <sub>9</sub> |       |         |
| Acide silicique..... | 240,—  | 71,5  | 71,3    |
| Oxyde de plomb.....  | 27,74  | 8,8   | 8,5     |
| Chaux.....           | 8,78   | 2,6   | 2,7     |
| Magnésie.....        | 1,30   | 0,4   | 0,4     |
| Oxyde de fer.....    | 3,57   | 1,0   | 1,1     |
| Alumine.....         | 0,99   | 0,3   | 0,3     |
| Potasse.....         | 48,99  | 14,6  | 15,1    |
| Soude.....           | 4,30   | 1,3   | 1,3     |
|                      | 335,67   | 100,— | 100,7   |

N<sup>o</sup>. 3.

|                      | Calculé d'après la formule  |       | Trouvé. |
|----------------------|---|-------|---------|
|                      | (Pb. Ca. Mg. Fe <sub>2</sub> . Al <sub>2</sub> . K <sub>2</sub> . Na <sub>2</sub> ) <sup>Si<sub>7</sub></sup> XII } O <sub>20</sub> |       |         |
| Acide silicique..... | 420,—   | 29,5  | 29,5    |
| Oxyde de plomb.....  | 858,5   | 60,2  | 60,4    |
| Chaux.....           | 7,0   | 0,5   | 0,5     |
| Magnésie.....        | 5,7   | 0,4   | 0,4     |
| Oxyde de fer.....    | 9,7   | 0,7   | 0,7     |
| Alumine.....         | 12,9  | 0,9   | 0,9     |
| Potasse.....         | 87,5  | 6,1   | 6,1     |
| Soude.....           | 24,4  | 1,7   | 1,7     |
|                      | 1425,7  | 100,— | 100,2   |

N<sup>o</sup>. 4.

|                      | Calculé d'après la formule   |       | Trouvé. |
|----------------------|--|-------|---------|
|                      | (Pb. Ca. Mg. Fe <sub>2</sub> . Al <sub>2</sub> . K <sub>2</sub> . Na <sub>2</sub> ) <sup>Si<sub>5</sub></sup> VI } O <sub>13</sub> |       |         |
| Acide silicique..... | 300,—  | 41,3  | 42,9    |
| Oxyde de plomb.....  | 307,60   | 42,4  | 41,5    |
| Chaux.....           | 3,64   | 0,5   | 0,5     |
| Magnésie.....        | 2,25   | 0,3   | 0,3     |
| Oxyde de fer.....    | 7,43   | 1,0   | 1,0     |
| Alumine.....         | 5,04   | 0,7   | 0,7     |
| Potasse.....         | 71,26  | 9,9   | 9,6     |
| Soude.....           | 28,21  | 3,9   | 3,8     |
|                      | 725,43   | 100,— | 100,3   |

N<sup>o</sup>. 5.

|                      | Calculé d'après la formule  |       | Trouvé. |
|----------------------|---|-------|---------|
|                      | (Pb. Ca. Mg. Fe <sub>2</sub> . Al <sub>2</sub> . K <sub>2</sub> . Na <sub>2</sub> ) " $\left\{ \begin{matrix} Si_3 \\ O_7 \end{matrix} \right.$ |       |         |
| Acide silicique..... | 180,—   | 52,6  | 54,8    |
| Oxyde de plomb.....  | 132,41  | 38,6  | 37,0    |
| Chaux.....           | 2,10  | 0,6   | 0,6     |
| Magnésie.....        | 0,70  | 0,2   | 0,2     |
| Oxyde de fer.....    | 2,43  | 0,7   | 0,7     |
| Alumine.....         | 1,77  | 0,5   | 0,4     |
| Potasse.....         | 20,50   | 6,0   | 5,8     |
| Soude.....           | 2,83  | 0,8   | 0,8     |
|                      | 342,74  | 100,— | 100,3   |

N<sup>o</sup>. 6.

|                      | Calculé d'après la formule  |       | Trouvé. |
|----------------------|---|-------|---------|
|                      | (Pb. Ca. Mg. Fe <sub>2</sub> . Al <sub>2</sub> . K <sub>2</sub> . Na <sub>2</sub> ) " $\left\{ \begin{matrix} Si_2 \\ O_2 \end{matrix} \right.$ |       |         |
| Acide silicique..... | 120,—   | 39,4  | 41,3    |
| Oxyde de plomb.....  | 167,95  | 55,1  | 53,9    |
| Chaux.....           | 0,63  | 0,2   | 0,2     |
| Magnésie.....        | 0,30  | 0,1   | 0,1     |
| Oxyde de fer.....    | 1,83  | 0,6   | 0,6     |
| Alumine.....         | 2,15  | 0,7   | 0,7     |
| Potasse.....         | 10,93   | 3,6   | 3,5     |
| Soude.....           | 0,93  | 0,3   | 0,3     |
|                      | 304,72  | 100,— | 100,6   |

Pour les échantillons de verre N<sup>o</sup>. 2 et 3, l'accord entre la composition calculée d'après les formules et celle qui a été trouvée directement, offre un degré d'exactitude qu'on n'obtient que rarement avec les silicates. Dans les autres N<sup>os</sup>. on observe des écarts plus ou moins grands. Parmi les différentes formules qui se laissent déduire d'une manière approchée de l'analyse, j'ai cru devoir donner la préférence à celles qui indiquent un peu moins d'acide silicique qu'on n'en a trouvé réellement, et cela pour la raison très simple que, dans une masse fondue de silicates, le sel qui existe comme élément essentiel, peut très facilement se charger mécaniquement d'une faible quantité d'un silicate plus acide. Par

suite de cette circonstance, on remarque dans les tableaux comparatifs précédents, que la silice trouvée est en proportion un peu plus forte que la silice calculée, tandis que le contraire a lieu pour les bases.

Si l'on compare entre elles les formules données, on trouve que le silicate le moins acide (ou le plus basique) est le N<sup>o</sup>. 3; vient ensuite le N<sup>o</sup>. 4; puis les N<sup>os</sup>. 1 et 6, dont la basicité est égale; le N<sup>o</sup>. 5, qui est beaucoup plus acide; et enfin le N<sup>o</sup>. 2, le plus acide de tous.

Les N<sup>os</sup>. 1 et 6 sont au fond constitués par un seul et même silicate, c'est-à-dire, que l'ensemble des métaux y a la même valeur par rapport au silicium et à l'oxygène, et qu'ils ne diffèrent entre eux que par la proportion relative des métaux. Par cela même ils paraissent très propres à résoudre la question de savoir quelles sont les modifications physiques qui résultent, pour une même constitution chimique, du remplacement d'un élément métallique par un autre élément métallique.

Pour faciliter la comparaison entre les qualités physiques de ces verres et leur composition chimique, il ne sera pas inutile, me semble-t-il, de calculer encore le rapport qui existe entre les éléments essentiels, savoir entre l'acide silicique, l'oxyde de plomb et les bases alcalines.

Si l'on regarde les petites quantités d'oxyde de fer, d'alumine et de magnésie comme des impuretés pouvant être négligées, et si l'on compare alors la proportion d'oxygène de l'acide silicique, de l'oxyde de plomb et des alcalis, la chaux étant comprise dans ces derniers, on arrive aux rapports suivants:

*Quantité d'oxygène de*

|                   | 1.    | 2.    | 3.    | 4.    | 5.    | 6.    |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Acide silicique.  | 31,57 | 38,02 | 15,73 | 22,87 | 29,22 | 22,03 |
| Oxyde de plomb.   | 0,62  | 0,61  | 4,33  | 2,97  | 2,65  | 3,86  |
| Alcalis et Chaux. | 6,26  | 3,67  | 1,62  | 2,75  | 1,36  | 0,73  |

*rapports qui reviennent à ceux-ci:*

|      |      |     |     |      |      |
|------|------|-----|-----|------|------|
| 50,0 | 62,0 | 9,7 | 8,3 | 21,5 | 30,1 |
| 1,0  | 1,0  | 2,7 | 1,0 | 2,0  | 5,2  |
| 10,0 | 6,0  | 1,0 | 1,0 | 1,0  | 1,0  |

Si l'on néglige seulement l'oxyde de fer et l'alumine, et qu'on joigne la magnésie aux alcalis, on obtient:

*Quantité d'oxygène.*

|                                 | 1.    | 2.    | 3.    | 4.    | 5.    | 6.    |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Acide silicique.                | 31,57 | 38,02 | 15,73 | 22,87 | 29,22 | 22,03 |
| Oxyde de plomb.                 | 0,62  | 0,61  | 4,33  | 2,97  | 2,65  | 3,86  |
| Alcalis, chaux et magnésie..... | 6,42  | 3,83  | 1,78  | 2,87  | 1,44  | 0,77  |

*rappports qui reviennent à ceux-ci:*

|      |      |     |     |      |      |
|------|------|-----|-----|------|------|
| 50,0 | 62,0 | 9,0 | 8,0 | 20,0 | 28,6 |
| 1,0  | 1,0  | 2,4 | 1,0 | 1,8  | 5,0  |
| 10,3 | 6,2  | 1,0 | 1,0 | 1,0  | 1,0  |

D'après ces deux tableaux, il est permis d'adopter comme valeurs moyennes des rappports, les nombres suivants:

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|----|----|----|----|----|----|
| 50 | 60 | 18 | 8  | 20 | 30 |
| 1  | 1  | 5  | 1  | 2  | 5  |
| 10 | 6  | 2  | 1  | 1  | 1  |

En rendant la quantité d'oxygène de l'oxyde de plomb la même dans les six espèces de verre, il vient:

*Rapport des quantités d'oxygène de*

| 1.  | 2.  | 3. | 4. | 5.  | 6. |
|-----|-----|----|----|-----|----|
| 500 | 600 | 36 | 80 | 100 | 60 |
| 10  | 10  | 10 | 10 | 10  | 10 |
| 30  | 60  | 4  | 10 | 5   | 2  |

En supposant égales au contraire, dans les six échantillons, les quantités d'oxygène des alcalis et des terres alcalines, on trouve :

*Rapport des quantités d'oxygène de*

| 1.  | 2.  | 3.  | 4.  | 5.  | 6.  |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 150 | 300 | 270 | 240 | 600 | 900 |
| 3   | 5   | 75  | 30  | 60  | 150 |
| 30  | 30  | 30  | 30  | 30  | 30  |

Comme les quantités d'acide silicique sont proportionnelles aux quantités d'oxygène qu'elles renferment, elles sont comparables entre elles dans les six échantillons. Il en est de même pour les quantités d'oxyde de plomb. Mais, quant aux alcalis et aux terres alcalines, l'oxygène ne s'y trouvant pas uni à un métal unique, mais en partie au potassium, en partie au sodium, au calcium ou au magnésium, la somme de ces bases n'est plus comparable dans les différents spécimens de verre. Pour ce motif, je me borne aux comparaisons ci-dessus, entre les quantités d'oxygène des principaux éléments.

En résultat général des recherches qui précèdent, je crois pouvoir admettre qu'il n'y a pas lieu de regarder les verres analysés comme des mélanges de silicates fondus ensemble en diverses proportions, mais que ces verres possèdent assez exactement la composition de silicates déterminés. Deux des échantillons seulement représentent le même silicate, mais avec des différences dans la nature des métaux, le N<sup>o</sup>. 1 renfermant peu d'oxyde de plomb, une quantité assez notable de chaux et beaucoup de potasse, tandis que le N<sup>o</sup>. 6 contient beaucoup d'oxyde de plomb en place de la chaux et d'une partie de la potasse. Tous les échantillons d'ailleurs sont des anhydro-silicates ou des silicates dits acides, bien qu'à des degrés divers.

Si l'on réfléchit qu'il y a des espèces minérales, même parmi celles qui sont bien cristallisées, où l'on est obligé d'admettre un nombre d'atomes de silicium tout aussi élevé, ou plus élevé encore, — par exemple, 6 atomes dans le feldspath, — on est plus ou moins frappé de la simplicité des formules qui représentent les verres en question.

---

TABLEAU  
DES  
INDICES DE RÉFRACTION DE QUELQUES ESPÈCES  
DE CROWN-GLASS ET DE FLINT-GLASS,  
PAR  
V. S. M. VAN DER WILLIGEN.

---

M = 60° 2' 40" / 2.

### Crown-Glass Merz No. IV.

|                    | I.       |          | II.      |          | III.     |          | IV.      |          | ½(I+III). |          | ½(I+IV). |          | Δ n | Δ n' | C.O. | C.O. |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----|------|------|------|
|                    | n        | n'       | n        | n'       | n        | n'       | n        | n'       | n         | n'       | n        | n'       |     |      |      |      |
| 1 <sub>α</sub>     | 1.52433  | 1.52433  | 1.52433  | 1.52433  | 1.52433  | 1.52433  | 1.52433  | 1.52433  | 1.52433   | 1.52433  | 1.52433  | 1.52433  | 0   | 0    | -7   | +2   |
| 1 <sub>β</sub>     | 1.52439  | 1.52439  | 1.52439  | 1.52439  | 1.52439  | 1.52439  | 1.52439  | 1.52439  | 1.52439   | 1.52439  | 1.52439  | 1.52439  | -2  | 0    | 8    | 1    |
| 3 <sub>α</sub>     | 1.52547  | 1.52547  | 1.52547  | 1.52547  | 1.52547  | 1.52547  | 1.52547  | 1.52547  | 1.52547   | 1.52547  | 1.52547  | 1.52547  | 0   | 0    | 8    | -1   |
| 4 <sub>α</sub>     | 1.52643  | 1.52643  | 1.52643  | 1.52643  | 1.52643  | 1.52643  | 1.52643  | 1.52643  | 1.52643   | 1.52643  | 1.52643  | 1.52643  | 4   | 4    | 10   | 5    |
| 5                  | 1.52746  | 1.52746  | 1.52746  | 1.52746  | 1.52746  | 1.52746  | 1.52746  | 1.52746  | 1.52746   | 1.52746  | 1.52746  | 1.52746  | 4   | 4    | 7    | 4    |
| 7                  | 1.52771* | 1.52771* | 1.52771* | 1.52771* | 1.52771* | 1.52771* | 1.52771* | 1.52771* | 1.52771*  | 1.52771* | 1.52771* | 1.52771* | 4   | 4    | 7    | 4    |
| 8 <sub>α</sub>     | 1.53032  | 1.53032  | 1.53032  | 1.53032  | 1.53032  | 1.53032  | 1.53032  | 1.53032  | 1.53032   | 1.53032  | 1.53032  | 1.53032  | 1   | 1    | 4    | 5    |
| 1 <sub>4α</sub> 7  | 1.53397  | 1.53397  | 1.53397  | 1.53397  | 1.53397  | 1.53397  | 1.53397  | 1.53397  | 1.53397   | 1.53397  | 1.53397  | 1.53397  | 0   | 0    | +8   | +3   |
| 22 <sub>β</sub>    | 1.53457  | 1.53457  | 1.53457  | 1.53457  | 1.53457  | 1.53457  | 1.53457  | 1.53457  | 1.53457   | 1.53457  | 1.53457  | 1.53457  | 0   | 0    | 7    | 2    |
| 25                 | 1.53466  | 1.53466  | 1.53466  | 1.53466  | 1.53466  | 1.53466  | 1.53466  | 1.53466  | 1.53466   | 1.53466  | 1.53466  | 1.53466  | 2   | 2    | 8    | 3    |
| 26 27 <sub>β</sub> | 1.53717  | 1.53717  | 1.53717  | 1.53717  | 1.53717  | 1.53717  | 1.53717  | 1.53717  | 1.53717   | 1.53717  | 1.53717  | 1.53717  | 0   | 0    | 12   | 4    |
| 31                 | 1.53905  | 1.53905  | 1.53905  | 1.53905  | 1.53905  | 1.53905  | 1.53905  | 1.53905  | 1.53905   | 1.53905  | 1.53905  | 1.53905  | 1   | 1    | 10   | 0    |
| 34                 | 1.54050  | 1.54050  | 1.54050  | 1.54050  | 1.54050  | 1.54050  | 1.54050  | 1.54050  | 1.54050   | 1.54050  | 1.54050  | 1.54050  | 1   | 1    | 10   | 0    |
| 35                 | 1.54292  | 1.54292  | 1.54292  | 1.54292  | 1.54292  | 1.54292  | 1.54292  | 1.54292  | 1.54292   | 1.54292  | 1.54292  | 1.54292  | 1   | 1    | 12   | -0   |
| 36 <sub>β</sub>    | 1.54317  | 1.54317  | 1.54317  | 1.54317  | 1.54317  | 1.54317  | 1.54317  | 1.54317  | 1.54317   | 1.54317  | 1.54317  | 1.54317  | 2   | 2    | 11   |      |
| 37                 | 1.54618  | 1.54618  | 1.54618  | 1.54618  | 1.54618  | 1.54618  | 1.54618  | 1.54618  | 1.54618   | 1.54618  | 1.54618  | 1.54618  | 1   | 1    | 8    |      |
| 40                 | 1.54654  | 1.54654  | 1.54654  | 1.54654  | 1.54654  | 1.54654  | 1.54654  | 1.54654  | 1.54654   | 1.54654  | 1.54654  | 1.54654  | 2   | 2    | 8    |      |
| 43                 | 1.54664  | 1.54664  | 1.54664  | 1.54664  | 1.54664  | 1.54664  | 1.54664  | 1.54664  | 1.54664   | 1.54664  | 1.54664  | 1.54664  | 0   | 0    | 9    |      |
| 46                 | 1.54679  | 1.54679  | 1.54679  | 1.54679  | 1.54679  | 1.54679  | 1.54679  | 1.54679  | 1.54679   | 1.54679  | 1.54679  | 1.54679  | 0   | 0    | 4    |      |
| 47                 | 1.54687  | 1.54687  | 1.54687  | 1.54687  | 1.54687  | 1.54687  | 1.54687  | 1.54687  | 1.54687   | 1.54687  | 1.54687  | 1.54687  | 0   | 0    | 4    |      |
| (48)               | 1.54706  | 1.54706  | 1.54706  | 1.54706  | 1.54706  | 1.54706  | 1.54706  | 1.54706  | 1.54706   | 1.54706  | 1.54706  | 1.54706  | -1  | -1   | 1    |      |
| 49                 | 1.54726  | 1.54726  | 1.54726  | 1.54726  | 1.54726  | 1.54726  | 1.54726  | 1.54726  | 1.54726   | 1.54726  | 1.54726  | 1.54726  | 3   | 3    | 3    |      |
| 50 <sub>α</sub>    | 1.54774  | 1.54774  | 1.54774  | 1.54774  | 1.54774  | 1.54774  | 1.54774  | 1.54774  | 1.54774   | 1.54774  | 1.54774  | 1.54774  | 3   | 3    | 9    |      |
| [50]               | 1.54837  | 1.54837  | 1.54837  | 1.54837  | 1.54837  | 1.54837  | 1.54837  | 1.54837  | 1.54837   | 1.54837  | 1.54837  | 1.54837  | 3   | 3    | 9    |      |
| 51 <sub>α</sub>    | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903   | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 3   | 3    | 20   |      |
| 51 <sub>β</sub>    | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903   | 1.54903  | 1.54903  | 1.54903  | 3   | 3    | 20   |      |

$$n = 1.515372 + 517286 \lambda^{-2} + 28573(10)^6 \lambda^{-4}$$

$$\Delta n = 40' 40'' - 16''$$

$$1^\circ = 0,4$$

\*) La raie 7 n'a pas concouru au calcul des coefficients de la formule de dispersion.



# Crown-Glass Steinheil N<sup>o</sup>. III.

M = 59° 59' 8",3

|                    |        | I.  |        | II. |       |        |         | T=24°,5 C. | C.-O. | C.-O. |
|--------------------|--------|-----|--------|-----|-------|--------|---------|------------|-------|-------|
|                    | T      | n   | T      | n   | Δ T   | Δ n    |         |            |       |       |
| 1 <sup>α</sup>     | 23°,41 | 992 | 25°,48 | 989 | 2°,07 | — 3    | 1,50990 | — 7        | + 2   |       |
| 1 <sup>β</sup>     | ,44    | 994 | ,49    | 994 | ,05   | 0      | 1,50994 | 6          | 3     |       |
| 3 <sup>α</sup>     | ,45    | 093 | ,49    | 091 | ,04   | 2      | 1,51092 | 6          | 1     |       |
| 4 <sup>α</sup>     | ,46    | 178 | ,50    | 179 | ,04   | + 1    | 1,51178 | 7          | — 1   |       |
| 5                  | ,47    | 274 | ,51    | 272 | ,04   | — 2    | 1,51273 | 6          | 2     |       |
| 7                  |        |     |        |     |       |        |         |            |       |       |
| 8 <sup>α</sup>     | ,48    | 373 | ,52    | 372 | ,04   | 1      | 1,51373 | 6          | 3     |       |
| 14 <sup>αi</sup>   | ,49    | 531 | ,54    | 530 | ,05   | 1      | 1,51531 | 4          | 3     |       |
| 22 <sup>β</sup>    | ,50    | 856 | ,54    | 858 | ,04   | + 2    | 1,51857 | + 8        | + 3   |       |
| 25                 | ,51    | 911 | ,54    | 913 | ,03   | 2      | 1,51912 | 6          | 0     |       |
| 26 27 <sup>β</sup> | ,52    | 921 | ,55    | 921 | ,03   | 0      | 1,51921 | 6          | 0     |       |
| 31                 |        |     |        |     |       |        |         |            |       |       |
| 34                 | ,52    | 142 | ,55    | 142 | ,03   | 0      | 1,52142 | 11         | 1     |       |
| 35                 | ,52    | 305 | ,55    | 303 | ,03   | — 2    | 1,52304 | 13         | 1     |       |
| 36 <sup>β</sup>    | ,53    | 430 | ,55    | 434 | ,02   | + 4    | 1,52432 | 13         | — 2   |       |
| 37                 |        |     |        |     |       |        |         |            |       |       |
| 40                 | ,53    | 671 | ,54    | 667 | ,01   | — 4    | 1,52669 | 11         |       |       |
| 43                 | ,54    | 768 | ,54    | 770 | ,00   | + 2    | 1,52769 | 8          |       |       |
| 46                 | ,54    | 931 | ,54    | 931 | ,00   | 0      | 1,52931 | 2          |       |       |
| { 46 }             |        |     |        |     |       |        |         |            |       |       |
| 47                 | ,55    | 973 | ,54    | 972 | 1,99  | — 1    | 1,52973 | — 8        |       |       |
| 48                 | ,55    | 986 | ,53    | 984 | ,98   | 2      | 1,52985 | 2          |       |       |
| (48)               |        |     |        |     |       |        |         |            |       |       |
| 49                 | ,56    | 008 | ,53    | 008 | ,97   | 0      | 1,53008 | + 1        |       |       |
| 50 <sup>α</sup>    | ,56    | 030 | ,52    | 029 | ,96   | 1      | 1,53029 | — 4        |       |       |
| [50]               |        |     |        |     |       |        |         |            |       |       |
| 51 <sup>α</sup>    | ,56    | 125 | ,52    | 122 | ,96   | 3      | 1,53124 | 9          |       |       |
| 51 <sup>β</sup>    | ,57    | 181 | ,50    | 178 | ,93   | 3      | 1,53180 | 17         |       |       |
|                    |        |     |        |     |       |        |         |            |       |       |
|                    |        |     |        |     |       | 44°,31 | — 12    |            | 1497  | 52    |
|                    |        |     |        |     |       | 1° =   | 0,3     |            |       |       |

$$n = 1,501673 + 479192 \lambda^{-2} - 223696(10)^6 \lambda^{-4}$$

M = 60° 3' 43", 6

Flint-Glass Merz No. V.

|             | 1.      |     | 2.      |     | M.       |     | C.-O. |     |       | 1.          |         | 2.  |         | M.  |         | C.-O. |       |     |       |     |
|-------------|---------|-----|---------|-----|----------|-----|-------|-----|-------|-------------|---------|-----|---------|-----|---------|-------|-------|-----|-------|-----|
|             | $\pi$   | $n$ | $\pi$   | $n$ | $\pi$    | $n$ | $\pi$ | $n$ | $\pi$ | $n$         | $\pi$   | $n$ | $\pi$   | $n$ | $\pi$   | $n$   | $\pi$ | $n$ | $\pi$ | $n$ |
| 1 $\alpha$  | 21° 65' | 223 | 21° 11' | 227 | 1.62925  |     | +12   | +13 |       | 31          | 21° 50' | 451 | 21° 56' | 451 | 1.64451 | I     | 3     | II  | III   | 0   |
| 1 $\beta$   | 65      | 228 | 13      | 234 | 1.629231 |     | 16    | 17  |       | 32          | 49      | 563 | .55     | 562 | 1.64563 |       | 4     |     |       | 0   |
| 2 $\beta$   | .65     | 398 | .13     | 400 | 1.629399 |     | 5     | 4   |       | 33          | .47     | 597 | .55     | 599 | 1.64598 |       | 2     |     |       | 1   |
| 3 $\alpha$  | .65     | 421 | .15     | 421 | 1.62421  |     | 8     | 7   |       | 34          | .45     | 616 | .54     | 616 | 1.64616 |       | 3     |     |       | 1   |
| 4 $\alpha$  | .65     | 588 | .16     | 588 | 1.62588  |     | 3     | 3   |       | 35          | .44     | 979 | .53     | 980 | 1.64980 |       | 10    |     |       | +   |
| 4 $\alpha$  | .65     | 589 | .17     | 592 | 1.62590  |     | 3     | 3   |       | 36 $\beta$  | .43     | 279 | .52     | 280 | 1.65279 |       | 4     |     |       | 5   |
| 5           | .66     | 777 | .19     | 774 | 1.62776  |     | 1     | 3   |       | 37          | .40     | 633 | .52     | 632 | 1.65632 |       | 11    |     |       | 8   |
| 6           | .66     | 807 | .20     | 811 | 1.62809  |     | 4     | 3   |       | 38          | .42     | 744 | .51     | 744 | 1.65744 |       | 11    |     |       | 8   |
| 7           | .66     | 822 | .21     | 823 | 1.62823  |     | 3     | 6   |       | 39          | .40     | 789 | .50     | 788 | 1.65789 |       | 8     |     |       | 5   |
| 8 $\alpha$  | .66     | 977 | .21     | 978 | 1.62977  |     | 5     | 7   |       | 40          | .37     | 833 | .49     | 838 | 1.65835 |       | 4     |     |       | 2   |
| 9           | .65     | 044 | .23     | 043 | 1.63044  |     | 6     | 7   |       | 41 $\beta$  | .35     | 934 | .49     | 936 | 1.65985 |       | 4     |     |       | 3   |
| 10          | .65     | 066 | .23     | 068 | 1.63067  |     | 6     | 7   |       | 42          | .34     | 967 | .51     | 965 | 1.65966 |       | 6     |     |       | 3   |
| 11          | .65     | 085 | .24     | 088 | 1.63087  |     | 5     | 6   |       | 43          | .32     | 062 | .52     | 065 | 1.66064 |       | 7     |     |       | 5   |
| 12          | .64     | 099 | .25     | 101 | 1.63100  |     | 7     | 9   |       | 44          | .31     | 321 | .52     | 321 | 1.66321 |       | 9     |     |       | 7   |
| 13          | .64     | 119 | .27     | 116 | 1.63118  |     | 9     | 9   |       | 45 $\alpha$ | .30     | 350 | .52     | 350 | 1.66350 |       | 4     |     |       | 4   |
| 14 $\alpha$ | .64     | 293 | .28     | 296 | 1.63395  |     | 6     | 5   |       | 45 $\beta$  | .28     | 357 | .52     | 358 | 1.66357 |       | 3     |     |       | 3   |
| 14 $\gamma$ | .63     | 301 | .29     | 301 | 1.63301  |     | 6     | 5   |       | 46          | .27     | 402 | .52     | 402 | 1.66403 |       | 0     |     |       | 0   |
| 15          | .62     | 564 | .30     | 566 | 1.63565  |     | 6     | 6   |       | 46          | .25     | 457 | .52     | 457 | 1.66458 |       | 0     |     |       | 0   |
| 16          | .62     | 575 | .32     | 576 | 1.63575  |     | 6     | 6   |       | 47          | .23     | 487 | .52     | 487 | 1.66488 |       | 0     |     |       | 0   |
| 17          | .62     | 669 | .33     | 672 | 1.63671  |     | 7     | 7   |       | 48          | .22     | 513 | .52     | 513 | 1.66514 |       | 0     |     |       | 0   |
| 18          | .62     | 729 | .33     | 730 | 1.63729  |     | 2     | 2   |       | 49          | .21     | 557 | .52     | 560 | 1.66539 |       | 2     |     |       | -1  |
| 19          | .62     | 754 | .35     | 755 | 1.63755  |     | 4     | 4   |       | 46 $\beta$  | .20     | 538 | .52     | 538 | 1.66539 |       | 2     |     |       | -1  |
| 20          | .62     | 859 | .35     | 859 | 1.63859  |     | 5     | 5   |       | 47          | .19     | 585 | .52     | 588 | 1.66586 |       | 5     |     |       | 4   |
| 21          | .62     | 914 | .36     | 911 | 1.63913  |     | 4     | 4   |       | 48          | .16     | 609 | .52     | 609 | 1.66610 |       | 5     |     |       | 4   |
| 22 $\alpha$ | .64     | 987 | .38     | 988 | 1.64088  |     | 1     | 1   |       | (48)        | .14     | 647 | .52     | 648 | 1.66648 |       | 2     |     |       | 0   |
| 23          | .62     | 036 | .38     | 040 | 1.64038  |     | 2     | 2   |       | 49          | .12     | 692 | .52     | 692 | 1.66692 |       | 2     |     |       | 0   |
| 24          | .61     | 047 | .40     | 046 | 1.64047  |     | 1     | 2   |       | 50 $\alpha$ | .11     | 702 | .52     | 703 | 1.66702 |       | 6     |     |       | 4   |
| 25          | .59     | 107 | .39     | 105 | 1.64106  |     | 0     | 0   |       | 50 $\beta$  | .09     | 750 | .52     | 750 | 1.66751 |       | 0     |     |       | 4   |
| 26          | .57     | 120 | .43     | 120 | 1.64120  |     | 1     | 1   |       | [50]        | .07     | 792 | .52     | 792 | 1.66793 |       | 0     |     |       | 4   |
| 27 $\beta$  | .56     | 128 | .46     | 128 | 1.64128  |     | 1     | 1   |       | [50]        | .04     | 822 | .52     | 822 | 1.66823 |       | 14    |     |       | 10  |
| 28          | .55     | 230 | .49     | 229 | 1.64229  |     | 0     | 0   |       | 51 $\alpha$ | .03     | 922 | .52     | 922 | 1.66830 |       | 17    |     |       | 11  |
| 29          | .53     | 258 | .52     | 257 | 1.64258  |     | 1     | 1   |       | 23, 99      | .52     | 057 | .52     | 057 | 1.67055 |       | 17    |     |       | 11  |
| 30          | .52     | 319 | .57     | 316 | 1.64317  |     | 2     | 1   |       |             |         |     |         |     |         |       |       |     |       |     |

I  $n = 1.608257 + 771089 \lambda^{-2} + 2989659(10)^{\circ} \lambda^{-4}$   
 $n = 1.608872 + 715075 \lambda^{-2} + 4210734(10)^{\circ} \lambda^{-4}$

III  $n = 1.608829 + 744509 \lambda^{-2} + 3276850(10)^{\circ} \lambda^{-4}$

$\lambda$   $\square$  2213 | 1213 | 603

M = 54° 1' 21", 4

# Flint-Glass Hofmann N°. I.

|                 | I.     |     | II.    |     | III.   |     | IV.    |     | V.     |     | VI.    |     | D.    |   | M. |         |
|-----------------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|-------|---|----|---------|
|                 | T      | n   | T      | n   | T      | n   | T      | n   | T      | n   | T      | n   | T     | n | T  | n       |
| 1 <sup>α</sup>  | 19° 50 | 990 | 23° 24 | 005 | 20° 25 | 991 | 23° 19 | 991 | 21° 35 | 991 | 22° 75 | 998 | 1° 40 | + | 7  | 1,68995 |
| 1 <sup>β</sup>  | 57     | 996 | 23     | 008 | 35     | 002 | 13     | 000 | 35     | 998 | 79     | 005 | 44    | + | 7  | 1,69002 |
| 2 <sup>β</sup>  | 64     | 210 | 22     | 215 | 45     | 215 | 07     | 212 | 35     | 211 | 84     | 217 | 49    | + | 6  | 1,69214 |
| 3 <sup>α</sup>  | 71     | 236 | 21     | 244 | 55     | 239 | 01     | 240 | 36     | 238 | 88     | 242 | 52    | + | 4  | 1,69241 |
| 4 <sup>α</sup>  | 78     | 455 | 20     | 457 | 68     | 460 | 22,95  | 456 | 37     | 456 | 94     | 458 | 57    | + | 2  | 1,69457 |
| 5               | 85     | 628 | 19     | 697 | 77     | 694 | 84     | 694 | 35     | 691 | 98     | 696 | 63    | + | 5  | 1,69694 |
| 6               | 92     | 729 | 18     | 731 | 85     | 732 | 78     | 734 | 35     | 731 | 23,02  | 732 | 67    | + | 1  | 1,69732 |
| 7               | 99     | 741 | 17     | 750 | 92     | 749 | 73     | 749 | 36     | 745 | 05     | 750 | 69    | + | 1  | 1,69748 |
| 8 <sup>α</sup>  | 20,06  | 944 | 16     | 955 | 21,00  | 952 | 67     | 952 | 36     | 948 | 08     | 953 | 72    | + | 5  | 1,69951 |
| 9               | 13     | 036 | 15     | 043 | 07     | 037 | 62     | 034 | 38     | 035 | 11     | 040 | 73    | + | 5  | 1,70038 |
| 10              | 20     | 058 | 14     | 068 | 15     | 064 | 56     | 063 | 38     | 061 | 14     | 066 | 76    | + | 5  | 1,70064 |
| 11              | 27     | 081 | 13     | 088 | 22     | 085 | 51     | 088 | 39     | 085 | 17     | 086 | 78    | + | 1  | 1,70086 |
| 12              | 34     | 103 | 12     | 103 | 30     | 102 | 45     | 102 | 40     | 102 | 21     | 103 | 81    | + | 1  | 1,70103 |
| 13              | 41     | 117 | 11     | 127 | 37     | 120 | 40     | 126 | 41     | 122 | 24     | 123 | 83    | + | 1  | 1,70123 |
| 14 <sup>α</sup> | 50     | 353 | 10     | 356 | 40     | 350 | 42     | 353 | 46     | 353 | 25     | 353 | 79    | + | 0  | 1,70353 |
| 14 <sup>α</sup> | 70     | 358 | 05     | 363 | 48     | 364 | 34     | 365 | 52     | 362 | 27     | 363 | 75    | + | 1  | 1,70353 |
| 15 <sup>γ</sup> | 80     | 700 | 02     | 703 | 56     | 698 | 26     | 699 | 53     | 699 | 29     | 701 | 76    | + | 2  | 1,70700 |
| 16              | 90     | 705 | 24,99  | 718 | 64     | 714 | 18     | 714 | 54     | 710 | 32     | 716 | 78    | + | 6  | 1,70713 |
| 17              | 21,00  | 833 | 96     | 839 | 72     | 838 | 10     | 842 | 55     | 837 | 34     | 839 | 79    | + | 2  | 1,70838 |
| 18              | 10     | 912 | 93     | 921 | 80     | 918 | 02     | 923 | 56     | 917 | 37     | 920 | 81    | + | 3  | 1,70918 |
| 19              | 20     | 943 | 90     | 948 | 88     | 945 | 21,94  | 945 | 57     | 944 | 39     | 946 | 82    | + | 2  | 1,70945 |
| 20              | 30     | 073 | 87     | 085 | 96     | 076 | 86     | 082 | 58     | 078 | 42     | 080 | 84    | + | 2  | 1,71079 |
| 21              | 40     | 143 | 84     | 149 | 22,04  | 144 | 78     | 147 | 59     | 145 | 44     | 147 | 89    | + | 2  | 1,71146 |
| 22 <sup>α</sup> | 50     | 242 | 81     | 246 | 12     | 246 | 70     | 246 | 60     | 244 | 47     | 245 | 87    | + | 1  | 1,71245 |
| 23              | 60     | 308 | 78     | 313 | 20     | 309 | 70     | 308 | 65     | 308 | 49     | 311 | 84    | + | 3  | 1,71309 |
| 24              | 70     | 315 | 75     | 324 | 28     | 318 | 60     | 320 | 65     | 317 | 52     | 321 | 87    | + | 4  | 1,71319 |
| 25              | 80     | 396 | 72     | 402 | 36     | 395 | 50     | 400 | 65     | 398 | 54     | 399 | 89    | + | 1  | 1,71398 |
| 26              | 90     | 416 | 69     | 421 | 44     | 414 | 40     | 418 | 65     | 417 | 57     | 418 | 92    | + | 1  | 1,71417 |
| 27 <sup>β</sup> | 22,00  | 425 | 66     | 429 | 52     | 426 | 30     | 427 | 65     | 426 | 59     | 428 | 94    | + | 2  | 1,71426 |
| 28              | 10     | 558 | 63     | 558 | 60     | 559 | 20     | 560 | 65     | 559 | 62     | 559 | 97    | + | 0  | 1,71558 |
| 29              | 20     | 596 | 60     | 598 | 60     | 596 | 10     | 597 | 65     | 597 | 60     | 597 | 95    | + | 0  | 1,71596 |

M = 54° 1' 21",4

# Flint-Glass Hofmann No. I.

|                 | I.     | II.  | III.   | IV.  | V.        | VI.  | D.          | M.   |               |      |         |    |
|-----------------|--------|------|--------|------|-----------|------|-------------|------|---------------|------|---------|----|
|                 |        |      |        |      | ½ (I+IV). |      | ½ (II+III). |      |               |      |         |    |
|                 |        |      |        |      |           |      |             |      | T = 22°, 4 C. |      |         |    |
|                 |        |      |        |      |           |      |             |      | C.-O.         |      |         |    |
| 30              | 220,20 | 666  | 220,60 | 673  | 210,10    | 673  | 210,65      | 670  | 230,54        | 674  | 1,71671 | 0  |
| 31              | 28     | 838  | 70     | 846  | 10        | 847  | 69          | 842  | 57            | 847  | 1,71844 | 3  |
| 32              | 36     | 986  | 41     | 989  | 00        | 993  | 68          | 990  | 56            | 990  | 1,71990 | 2  |
| 33              | 44     | 1134 | 38     | 1136 | 00        | 1139 | 72          | 1133 | 59            | 1136 | 1,72034 | 2  |
| 34              | 52     | 1282 | 35     | 1284 | 00        | 1287 | 71          | 1281 | 62            | 1284 | 1,72055 | 5  |
| 35              | 60     | 1430 | 32     | 1432 | 00        | 1435 | 75          | 1429 | 66            | 1432 | 1,72054 | 8  |
| 36              | 68     | 1578 | 29     | 1580 | 00        | 1583 | 79          | 1577 | 45            | 1580 | 1,72020 | 6  |
| 37              | 76     | 1726 | 26     | 1728 | 00        | 1731 | 78          | 1725 | 43            | 1728 | 1,72020 | 14 |
| 38              | 84     | 1874 | 23     | 1876 | 00        | 1879 | 77          | 1873 | 38            | 1876 | 1,73383 | 5  |
| 39              | 92     | 2022 | 20     | 2024 | 00        | 2027 | 76          | 2021 | 40            | 2024 | 1,73587 | 5  |
| 40              | 23,00  | 646  | 16     | 652  | 60        | 648  | 80          | 617  | 38            | 650  | 1,73618 | 3  |
| 41              | 04     | 780  | 12     | 782  | 60        | 778  | 77          | 779  | 36            | 784  | 1,73781 | 7  |
| 42              | 08     | 822  | 08     | 827  | 60        | 818  | 74          | 820  | 37            | 822  | 1,73820 | 11 |
| 43              | 12     | 949  | 04     | 955  | 60        | 945  | 73          | 949  | 37            | 953  | 1,73951 | 11 |
| 44              | 16     | 289  | 00     | 296  | 75        | 290  | 73          | 287  | 38            | 293  | 1,74290 | 5  |
| 45              | 24     | 326  | 00     | 333  | 85        | 330  | 70          | 327  | 41            | 332  | 1,74329 | 3  |
| 45 <sup>b</sup> | 24     | 336  | 23,96  | 343  | 95        | 339  | 67          | 336  | 44            | 341  | 1,74437 | 3  |
| 46              | 28     | 472  | 88     | 473  | 10        | 466  | 64          | 469  | 44            | 473  | 1,74471 | 1  |
| 47              | 32     | 606  | 84     | 614  | 10        | 603  | 61          | 605  | 47            | 610  | 1,74607 | 10 |
| 48              | 36     | 648  | 80     | 643  | 20        | 642  | 58          | 642  | 50            | 643  | 1,74642 | 9  |
| 49              | 40     | 744  | 68     | 726  | 30        | 727  | 55          | 729  | 49            | 727  | 1,74727 | 9  |
| 50 <sup>a</sup> | 44     | 787  | 64     | 790  | 60        | 793  | 37          | 784  | 62            | 796  | 1,74790 | 18 |
| [50]            |        |      |        |      | 70        | 921  | 19,25       | 897  | 70            | 921  | 1,74910 | 14 |
| 51 <sup>c</sup> | 48     | 990  | 60     | 100  | 15        | 105  | 21,32       | 102  | 38            | 102  | 1,75091 | 14 |

$$83,82 = + 166$$

$$1^{\circ} = 2,0$$

3828

n = 1,672666 + 938843 λ<sup>-2</sup> + 4621109(10)<sup>6</sup> λ<sup>-4</sup>



Fig

A



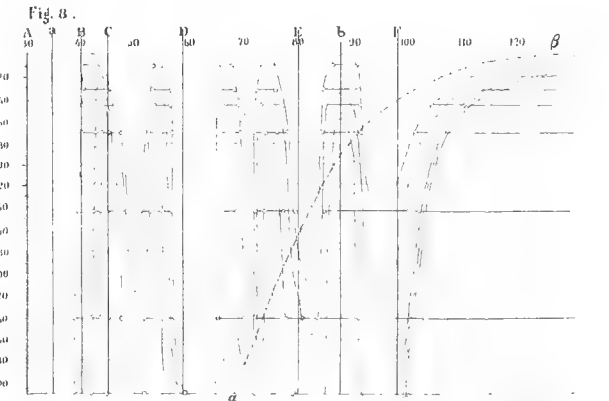
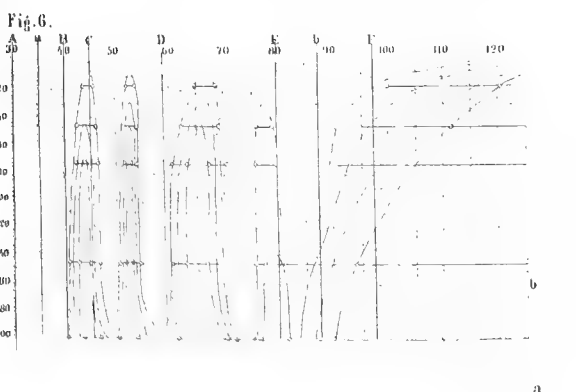
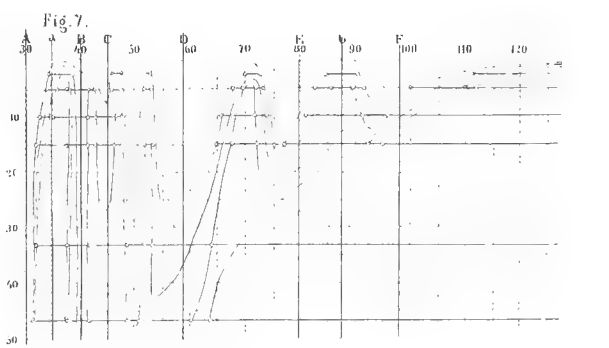
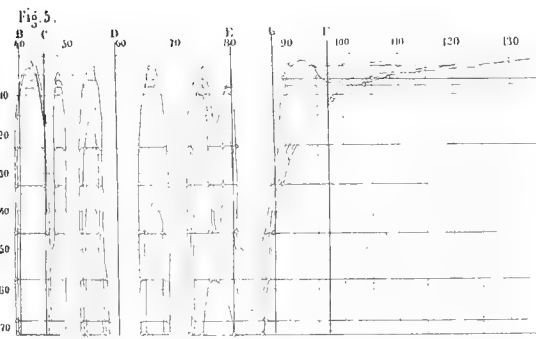
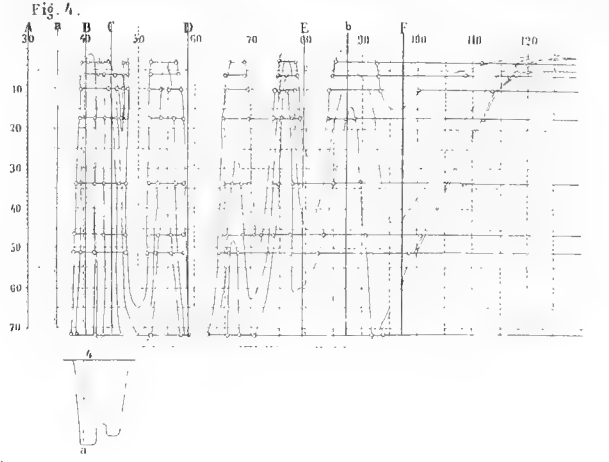
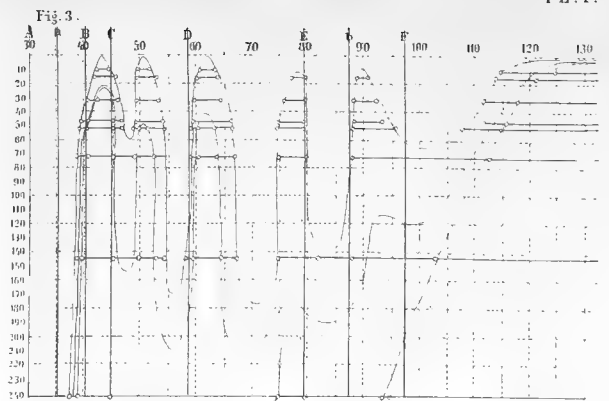
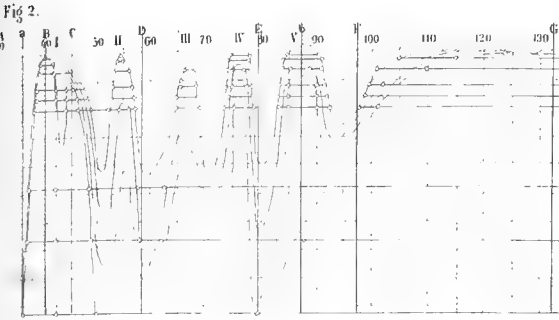
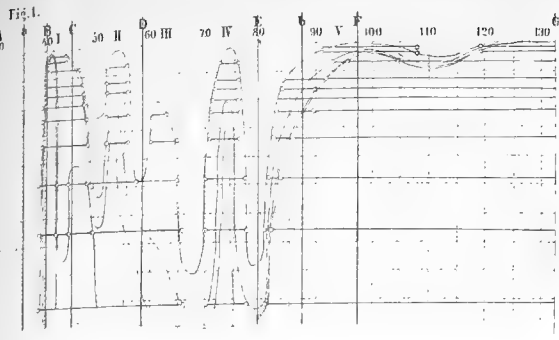










Fig. 1.

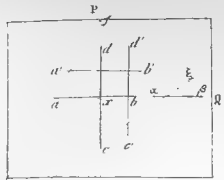


Fig. 2.

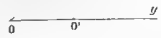
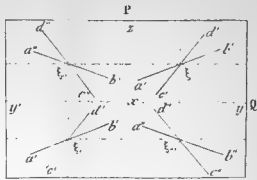


Fig. 5.

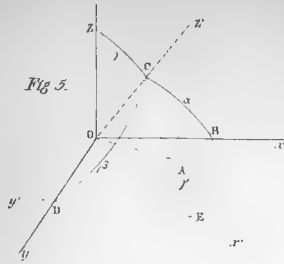


Fig. 6.

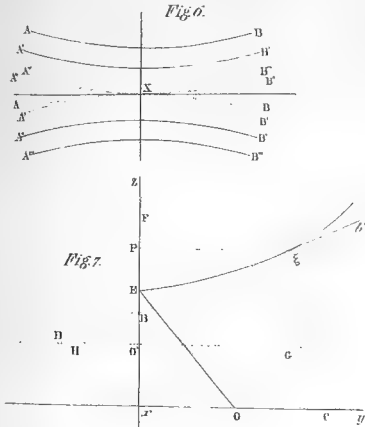


Fig. 7.

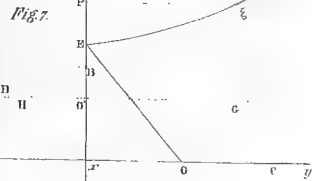


Fig. 8.



Fig. 9.

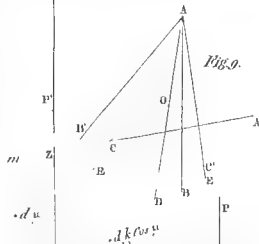


Fig. 10.

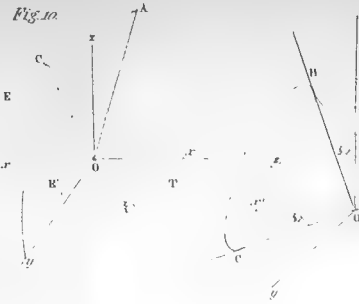


Fig. 11.



Fig. 12.

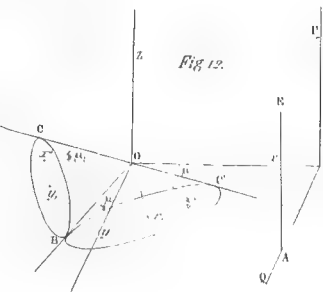


Fig. 13.



Fig. 14.

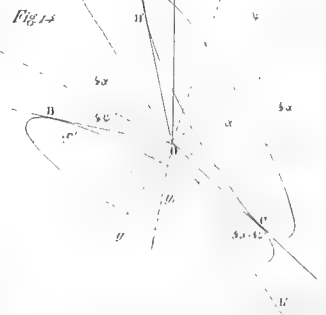
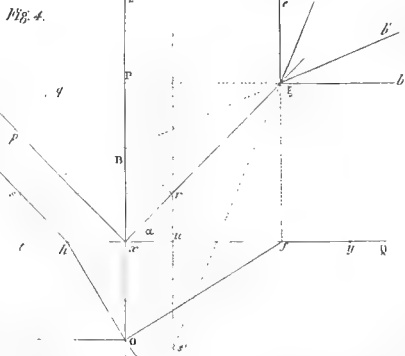


Fig. 3.



Fig. 4.





# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

---

## LES PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION

DES

DISSOLUTIONS AQUEUSES DU SESQUICHLORURE DE FER,

PAR

F. W. KRECKE.

Les phénomènes de dissociation attirent de plus en plus l'attention des chimistes, et ils méritent pleinement cet intérêt, aussi bien au point de vue de la théorie qu'à raison des services qu'en attend la pratique.

Depuis qu'on y a appliqué la théorie mécanique de la chaleur, la dissociation est dépouillée du voile mystérieux dont elle semblait d'abord enveloppée, et aujourd'hui elle sert fréquemment à rendre compte de faits qui jusque-là avaient dû rester sans explication. Pour l'étude des phénomènes de dissociation on s'est toutefois adressé principalement aux gaz et aux vapeurs. Quelques savants ont bien remarqué en passant qu'ils s'observent aussi chez les solides et les liquides, mais personne n'a encore entrepris un examen méthodique des phénomènes de dissociation dans ces deux classes de corps <sup>1)</sup>. Pourtant, ces phénomènes ne se présentent pas moins communément chez les solides et les liquides que chez les gaz et les vapeurs: la décomposition par l'eau des dissolutions du nitrate de bismuth, du chlorure d'antimoine, des aluns de

---

<sup>1)</sup> Depuis que ces lignes ont été écrites, M. H. C. Dibbits a publié des recherches sur la dissociation de quelques sels alcalins. Voir *Archives néerl.*, t. VI, p. 95.

fer <sup>1)</sup> et du borate de soude <sup>2)</sup>; le dédoublement du bisulfate de soude en sel normal et en acide libre, par la cristallisation de ses dissolutions <sup>3)</sup>; le dédoublement des dissolutions de sulfate de zinc en un sel acide et un sel basique, à une température supérieure à 40° C <sup>4)</sup>; la transformation des sels violets de sesquioxyde de chrome en sels verts, quand on chauffe leurs dissolutions; la décomposition de l'hydrate d'oxyde de cuivre en oxyde de cuivre et en eau, quand on le chauffe sous l'eau; la décomposition partielle de l'hydrate de sesquioxyde de fer en oxyde de fer de Péan-Saint-Gilles et en eau <sup>5)</sup>; le dédoublement du carbonate de chaux en acide carbonique et en chaux caustique, par l'action de la chaleur <sup>6)</sup>; — voilà autant d'exemples de phénomènes de dissociation fournis par des liquides et par des corps solides.

M. Debray <sup>7)</sup> a le premier fixé l'attention sur les phénomènes de dissociation auxquels donne lieu le sesquichlorure de fer. Ils ont ensuite été étudiés par M. Gunning <sup>8)</sup>, qui a fait connaître quelques faits nouveaux. Mais ces deux savants se sont bornés à considérer le sujet d'une manière générale, sans entrer dans les détails. J'ai donc cru qu'il ne serait pas sans utilité de soumettre à une étude nouvelle et plus minutieuse les phénomènes de dissociation qu'offrent les dissolutions du sesquichlorure de fer.

## I.

Toutes les dissolutions de sesquichlorure de fer qui ne contiennent pas d'acide libre se décomposent quand on les chauffe,

<sup>1)</sup> *Jahresbericht*, 1855, p. 404.

<sup>2)</sup> *Jahresbericht*, 1851, p. 300.

<sup>3)</sup> *Jahresbericht*, 1852, p. 311.

<sup>4)</sup> Mulder, *Scheik. Verhand. en Onderz.*, III, 3, p. 73.

<sup>5)</sup> *Jahresbericht*, 1855, p. 401.

<sup>6)</sup> *Jahresbericht*, 1867, p. 85.

<sup>7)</sup> *L'Institut*, No. 1842, p. 121.

<sup>8)</sup> *Aanteekeningen van het verhandelde in de sectievergaderingen van het Provinciaal Utrechtsch Genootschap*, 1869, p. 14.

en donnant lieu à une série de phénomènes dignes d'une exposition plus détaillée. La température nécessaire est d'autant plus basse que la dissolution est plus étendue. Les dissolutions qui renferment plus de 4 pour cent de sesquichlorure supportent sans décomposition une température de  $100^{\circ}$ ; mais si on les chauffe plus fortement, dans des tubes fermés, elles éprouvent toutes une décomposition plus ou moins complète.

Dans mes expériences le point de départ a été une solution normale obtenue en dissolvant dans l'eau des cristaux de sesquichlorure de fer, et dont chaque gramme contenait 0,3255 gramme de sel anhydre. Par l'addition de 17,2 grammes d'eau à 1000 grammes de cette solution on obtint un liquide au titre de 32 p. c.; une détermination directe donna 31,97 p. c. C'est en étendant ce liquide de quantités convenables d'eau, que furent préparées les diverses solutions plus faibles. Comme il était absolument nécessaire d'employer une solution de sesquichlorure de fer parfaitement normale, ne contenant aucune trace d'acide chlorhydrique libre, je la préparai de la manière suivante. Des cristaux de protochlorure de fer furent dissous dans l'eau, et dans cette dissolution on fit passer, à une température d'environ  $50^{\circ}$ , un courant de chlore gazeux lavé, jusqu'à ce qu'elle cessa de se colorer en bleu par le ferricyanure de potassium. Le liquide fut alors évaporé au bain-marie pour le débarrasser du chlore libre, et placé ensuite dans un endroit frais pour le laisser cristalliser. Les cristaux ainsi obtenus furent dissous dans l'eau.

Une solution de 32 p. c., portée à une température d'environ 140 degrés, se décompose partiellement, en laissant déposer un corps solide, brun foncé ou noir, qui est difficilement soluble dans l'acide nitrique concentré et bouillant. Ce corps ne contient pas de chlore; il consiste en oxyde de fer, retenant plus ou moins d'eau suivant que la chaleur a été appliquée pendant un temps plus court ou plus long. A  $100^{\circ}$  le liquide montre déjà une coloration beaucoup plus foncée qu'à la température ordinaire. On verra plus loin la raison de ce fait.

Une solution de 16 p. c. est décomposée vers  $120^{\circ}$ , une solution

de 8 p. c. vers  $110^{\circ}$ . De l'une et de l'autre il se sépare d'abord un précipité jaune clair: c'est un oxychloride, dont la composition est variable selon que l'action de la chaleur a duré plus ou moins longtemps. Après un échauffement prolongé il se transforme en oxyde de fer noir. Les deux dissolutions possèdent à  $100^{\circ}$  une couleur beaucoup plus foncée qu'à la température ordinaire.

Quand on chauffe une solution de 4 p. c., elle prend successivement une teinte de plus en plus foncée, jusqu'à ce que, vers  $90^{\circ}$  environ, elle commence à laisser précipiter un oxychloride jaune clair. Pendant cette décomposition, des traces d'acide chlorhydrique se dégagent de la solution.

Une solution de 2 p. c. devient également plus foncée par la chaleur et commence à donner un précipité d'oxychloride à  $87^{\circ}$ . Si l'on ajoute à la solution quelques cristaux de chlorure de sodium, il se sépare vers  $86^{\circ},3$  <sup>1)</sup> de l'hydrate ferrique. En se décomposant cette solution laisse dégager, comme la précédente, un peu d'acide chlorhydrique.

Une solution de 1 p. c., soumise à l'action de la chaleur, conserve d'abord sa teinte jaune pâle, mais, vers  $83^{\circ}$ , elle prend subitement une couleur beaucoup plus foncée. Elle peut être chauffée jusqu'à l'ébullition sans donner de précipité, et après le refroidissement elle conserve sa couleur foncée. Si l'on a introduit quelques cristaux de chlorure de sodium dans le liquide, il laisse déposer de l'hydrate d'oxyde de fer quand la température est poussée jusqu'au point d'ébullition. Chauffée dans un tube de verre scellé à la lampe, la solution dépose un précipité d'un rouge violet foncé, qui est extrêmement divisé et qui possède un pouvoir colorant très intense; quand on secoue le tube, la masse entière du liquide paraît de couleur foncée et opaque, bien que le précipité, après qu'il s'est déposé, n'occupe qu'un fort petit espace. Séparé du précipité par la filtration, le liquide est incolore; il contient de légères traces de fer et

---

<sup>1)</sup> Ces chiffres ne doivent être regardés que comme des valeurs provisoires. V. plus loin, IV<sup>e</sup> partie.



beaucoup d'acide chlorhydrique. Quant au précipité, après avoir été séché, il se dissout en partie dans l'acide nitrique étendu; la solution ne renferme pas de chlore; la partie attaquée est donc de l'hydrate d'oxyde de fer. La partie non attaquée est de couleur orangée et se dissout, quoique difficilement, dans l'acide nitrique concentré et bouillant. Cette solution ne contient pas non plus de chlore; la matière traitée était donc l'oxyde de fer difficilement soluble que M. Péan-Saint-Gilles <sup>1)</sup> a obtenu par l'ébullition prolongée de l'hydrate d'oxyde de fer avec l'eau. Le précipité violet est par conséquent un mélange d'hydrate ordinaire d'oxyde de fer et de l'hydrate moins riche en eau de Péan-Saint-Gilles.

Chauffée à 75° une solution de  $\frac{1}{2}$  p. c. prend subitement une couleur beaucoup plus foncée, qu'elle conserve après le refroidissement; dans le cas où elle contient du chlorure de sodium, elle commence vers 78° à laisser déposer de l'hydrate d'oxyde de fer. Chauffée jusqu'à 130° dans un tube fermé, elle donne un précipité orange d'oxyde de fer de Péan-Saint-Gilles.

Les phénomènes sont à peu près les mêmes avec une solution de  $\frac{1}{4}$  p. c. La coloration foncée apparaît à 64° et persiste après le refroidissement. Au-dessous de 100° la solution ne donne pas de précipité, mais vers 130° il s'en sépare de l'oxyde de Péan-Saint-Gilles. Mélangée de chlorure de sodium, elle abandonne vers 67° de l'hydrate d'oxyde de fer.

Après une exposition de quelques jours à une température moyenne d'environ 20°, une solution de  $\frac{1}{3}$  p. c. est déjà décomposée et colorée en rouge foncé. Plus tard elle paraît limpide à la lumière transmise, mais trouble à la lumière réfléchie. Quand la solution est fraîchement préparée, elle montre à peine une coloration brun-jaunâtre; la teinte devient un peu plus foncée vers 54° et elle gagne en intensité à mesure que la température s'élève. Chargée de sel marin, elle commence vers 57° à abandonner de l'hydrate d'oxyde de fer.

Une solution de  $\frac{1}{16}$  p. c. se décompose, à la température atmos-

<sup>1)</sup> *Ann. de Chimie et de Phys.*, III, 46, 47.

phérique ordinaire, encore plus rapidement que la précédente. Quand on chauffe la solution récemment préparée, elle commence déjà vers 36° à prendre une teinte plus foncée, et si elle a reçu en mélange du chlorure de sodium, elle donne vers 40° un précipité d'hydrate d'oxyde de fer.

Pour examiner si la décomposition spontanée des solutions de chlorure de fer de  $\frac{1}{3}$  et de  $\frac{1}{16}$  p. c. doit être attribuée à l'action chimique de la lumière ou à celle de la chaleur, ces solutions furent placées, les unes libres, d'autres couvertes, dans une cave où les rayons solaires pouvaient pénétrer et où la température variait entre 5° et 12°. Après un séjour de 8 jours à une température de 5° à 6°,8, la solution de  $\frac{1}{16}$  p. c. qui avait été exposée à la lumière commença à se troubler et à se colorer plus fortement. La solution du même titre tenue dans l'obscurité et les deux solutions de  $\frac{1}{3}$  p. c. n'avaient subi aucun changement après 60 jours.

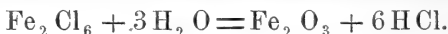
Exposées par un temps chaud à l'air libre et à la lumière du soleil, toutes les dissolutions étaient colorées plus fortement au bout de quelques heures.

Il résulte de là que, à une basse température, la chaleur est par elle-même incapable de décomposer des solutions de  $\frac{1}{16}$  p. c. mais doit être aidée par la lumière, tandis qu'à des températures plus élevées la chaleur seule suffit à cette décomposition. La solution de  $\frac{1}{3}$  p. c. n'est décomposée ni par la chaleur ni par la lumière à une température inférieure à 12 degrés.

## II.

Les faits qui viennent d'être énumérés montrent qu'il faut distinguer différentes périodes dans la dissociation des solutions aqueuses du perchlorure de fer.

La première action consiste toujours en une transformation plus ou moins complète du chlorure de fer et de l'eau en oxyde de fer colloïdal de Graham<sup>1)</sup> et en acide chlorhydrique, suivant la formule :



<sup>1)</sup> *Phil. Trans.* 1861, p. 183; *Jahresbericht*, 1861, p. 75.

Cette période se présente chez toutes les solutions; elle est caractérisée par la couleur foncée que prend la liquide et par la formation de l'hydrate d'oxyde de fer sous l'influence du chlorure de sodium ou d'autres sels alcalins neutres. Quand les solutions ont un certain degré de concentration (de 32 à 4 p. c.) et que la température n'a pas été élevée trop haut, l'oxyde de fer et l'acide chlorhydrique s'unissent de nouveau lors du refroidissement et il y a réapparition immédiate de la couleur primitive. Si les solutions sont plus faibles (de 4 à 1 p. c.), la base et l'acide ont besoin d'un certain temps, après le refroidissement, pour se reconstituer à l'état de combinaison. Enfin lorsque les solutions renferment moins de 1 p. c. de sel, la base et l'acide restent séparés en partie, même après le refroidissement.

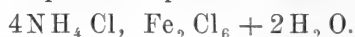
La température à laquelle a lieu la formation de l'oxyde de fer soluble est très inégale. Pour les solutions concentrées (de 32 à 4 p. c.) elle est située au-dessus du point d'ébullition de l'eau; avec les solutions très faibles (de  $\frac{1}{8}$  et  $\frac{1}{16}$  p. c.) la température atmosphérique ordinaire suffit pour provoquer cette décomposition.

L'expérience suivante, qui mérite d'être recommandée comme expérience de cours, met bien en évidence que les solutions de perchlorure de fer sont réellement dédoublées, par la chaleur seule, en oxyde de fer soluble de Graham et en acide chlorhydrique. On porte à l'ébullition dans un matras environ un litre d'eau distillée, et on y laisse tomber goutte à goutte, au moyen d'une pipette, quelques centimètres cubes d'une solution normale renfermant environ 32 p. c. de sesquichlorure de fer anhydre.

Dès la première goutte, l'eau se colore distinctement en rouge brunâtre, et après l'addition d'une plus grande quantité de sesquichlorure le liquide présente la couleur rouge foncé d'une solution de l'oxyde de fer de Graham. L'acide chlorhydrique s'échappe en partie du liquide. Après le refroidissement, le liquide conserve sa couleur et présente presque tous les caractères de l'oxyde de fer colloïdal de Graham: il se coagule par l'addition de quelques gouttes d'une solution d'un sel alcalin neutre ou d'un acide minéral énergique; ce dernier, ajouté en quantité plus grande,

redissout le précipité; le liquide ne se coagule pas par l'addition de l'alcool, du sucre de canne, de l'acide tartrique et de l'acide acétique. Un seul caractère distingue l'oxyde de fer soluble formé par ébullition de celui que Graham a obtenu par dialyse. Celui-ci est coagulé par *quelques gouttes* d'une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, celui-là ne l'est pas; la coagulation a lieu toutefois pour ce dernier, quand on emploie la dissolution en quantité un peu plus grande. L'explication de ce phénomène est facile à donner.

Le sesquichlorure de fer est susceptible, comme on sait, de former avec le chlorhydrate d'ammoniaque un sel double, dont la composition est représentée par la formule:



On peut en conclure que le chlorhydrate d'ammoniaque et le sesquichlorure de fer possèdent l'un pour l'autre une grande affinité. Or, dans le liquide foncé obtenu par ébullition, tout le sesquichlorure n'est pas transformé en oxyde de fer soluble et en acide chlorhydrique libre <sup>1)</sup>; par conséquent, si l'on n'ajoute que peu de chlorhydrate d'ammoniaque, celui-ci formera un sel double avec le sesquichlorure de fer non décomposé et ne mettra pas obstacle à l'existence de l'oxyde de fer à l'état de dissolution. Mais si l'on ajoute un excès de chlorhydrate d'ammoniaque au liquide dissocié, un précipité d'hydrate d'oxyde de fer prendra naissance. Le sulfate et le nitrate d'ammoniaque, ajoutés en très petite quantité, donnent lieu immédiatement à ce précipité. Le chlorure de potassium, qui forme comme le chlorhydrate d'ammoniaque un sel double avec le sesquichlorure de fer, ne produit pas de précipité d'hydrate d'oxyde de fer quand on le fait agir en quantité très minime, mais ce précipité apparaît immédiatement si le réactif est employé en proportion un peu plus forte.

Lorsqu'on verse dans l'eau bouillante un mélange de sesquichlorure de fer et de chlorure de sodium, il se forme au premier instant de l'oxyde de fer soluble, mais, presque aussitôt, celui-ci

<sup>1)</sup> V. plus loin, partie IV.

est décomposé et il se précipite de l'hydrate d'oxyde de fer. Quant au chlorhydrate d'ammoniaque, en mélange avec le sesquichlorure de fer, il ne s'oppose pas à la production de l'oxyde de fer soluble.

Une dissolution d'oxyde de fer obtenue, comme il a été décrit, par ébullition, peut être privée au moyen de la dialyse de son excès d'acide chlorhydrique. Dix centimètres cubes d'une pareille dissolution renfermaient :

$$\text{Cl} = 0,0461 \text{ gr.}; \text{Fe} = 0,0297 \text{ gr.}$$

ou

$$\begin{array}{r} \text{Fe} = 39,2 \text{ p. c. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_6 \text{ calculé: Fe} = 34,5 \text{ p. c.} \\ \text{Cl} = 60,8 \text{ " " } \qquad \qquad \qquad \text{Cl} = 65,5 \text{ " " } \\ \hline 100,0 \text{ " " } \qquad \qquad \qquad 100,0 \text{ " " } \end{array}$$

Dans le passage à l'état d'oxyde de fer soluble, il s'était donc échappé, de chaque 10 c. c., 0,0104 gr. de chlore sous forme d'acide chlorhydrique.

Soumise à la dialyse, la même quantité de 10 c. c. contenait :

|                  | Après 1 jour. | Après 2 jours. | Après 4 jours. | Après 6 jours. |
|------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Fe = grammes ... | 0,0274        | 0,0269         | 0,0265         | 0,0258         |
| Cl = grammes...  | 0,0089        | 0,0051         | 0,0036         | 0,0017         |
| ou               |               |                |                |                |
| Fe = p. c.....   | 75,5          | 84,1           | 88,4           | 93,6           |
| Cl = p. c.....   | 24,5          | 15,9           | 11,6           | 6,4            |
|                  | 100,0         | 100,0          | 100,0          | 100,0          |

Le 7<sup>e</sup> jour, le liquide était coagulé sur le dialyseur.

Le liquide rouge foncé, obtenu par l'instillation du sesquichlorure de fer dans l'eau bouillante, peut ensuite dissoudre encore environ 1½ fois autant d'oxyde de fer qu'il contient déjà. Dix centimètres cubes d'un pareil liquide renfermaient, avant d'avoir été mis en contact avec de l'hydrate d'oxyde de fer, 0,0480 gr.

de fer, tandis qu'après avoir été digérés pendant quelques jours avec de l'hydrate fraîchement précipité, ils contenaient :

|                 |    |                 |
|-----------------|----|-----------------|
| Fe = 0,1247 gr. | ou | Fe = 92,8 p. c. |
| Cl = 0,0097 „   |    | Cl = 7,2 „ „    |
| 0,1344 gr.      |    | 100,0 p. c.     |

Dans cet état, la solution était coagulée immédiatement par une dissolution de chlorure de sodium.

La seconde période de dissociation, dans les solutions de sesquichlorure de fer qui renferment moins de 1 p. c. de sel, est caractérisée par la formation de l'oxyde de fer difficilement soluble de Péan-Saint-Gilles, lequel reste d'abord dissous dans l'acide libre, en donnant un liquide limpide à la lumière transmise mais trouble à la lumière réfléchie.

Si, après qu'on a instillé de la manière décrite un peu de sesquichlorure de fer dans l'eau bouillante, on continue l'ébullition pendant une heure environ, la même modification de l'oxyde de fer prend naissance, tandis qu'un peu d'acide chlorhydrique s'échappe.

Cet oxyde, comme il a été dit, reste d'abord dissous dans l'acide, mais, si l'ébullition se prolonge, les deux corps se séparent et l'oxyde de fer se précipite sous forme d'une poudre rouge brique. Après avoir été séché à 100°, ce précipité contient 2,1 p. c. d'eau, c'est-à-dire, un peu moins que l'oxyde de Péan, lequel après plusieurs jours d'ébullition renfermait encore 3,5 p. c. d'eau.

L'abandon, par le liquide trouble, de l'oxyde de fer de Péan répond à la troisième et dernière période de la dissociation, période que parcourent toutes les solutions dont la concentration est inférieure à 1 p. c.

Dans les solutions qui contiennent plus de 1 p. c. de sel, il y a également formation d'oxyde de fer colloïde sous l'influence de l'élévation de température, mais pendant le refroidissement le chlorure de fer se reconstitue avec plus ou moins de rapidité, si la chaleur n'a pas été trop forte et n'a pas duré trop longtemps.

Si le contraire a eu lieu, il se forme d'abord un oxychloride jaune insoluble, qu'une application plus prolongée de la chaleur transforme en une masse noire compacte d'oxyde de fer anhydre.

Le tableau suivant résume les changements que les solutions de sesquichlorure de fer subissent par la chaleur, et indique les degrés de température auxquels ces changements se produisent :

| Concentration en centièmes. | Formation de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ de Graham. | Précipitation de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ de Péan. | Formation d'oxychloride. | Formation de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ compacte. |
|-----------------------------|---|---|--------------------------|--|
| 32                          | 100°—130°                                       |   | Au-dessus de 100°        | 140°   |
| 16                          | 100 —120  |   | idem                     | 120  |
| 8                           | 100 —110  |   | idem                     | 110  |
| 4                           | 90 —100   |   | 90°                      | ?  |
| 2                           | 87°   |   | 87                       | ?  |
| 1                           | 83  | 100°—130° †)                                      |                          |  |
| 1/2                         | 75  | 100 —130  |                          |  |
| 1/4                         | 64  | idem  |                          |  |
| 1/8                         | 54 *)   | idem  |                          |  |
| 1/16                        | 36 *)   | idem  |                          |  |

### III.

Les faits ci-dessus communiqués donnent l'explication de quelques phénomènes singuliers que présentent les dissolutions de sesquichlorure de fer.

En 1859 <sup>1)</sup> MM. A. W. Hoffmann et E. Frankland appelèrent l'attention sur la propriété du sesquichlorure de fer de clarifier les eaux troubles et insalubres. Ils proposèrent d'appliquer cette propriété à la purification des masses considérables d'eau que les grands égouts de Londres versaient à cette époque dans la Tamise.

D'après leurs expériences,  $\frac{1}{2}$  gallon d'une solution de chlorure de fer d'une densité de 1,45 (laquelle contient environ 50 p. c.

\*) Se forme aussi à la température ordinaire après un temps plus au moins long.

†) En mélange avec de l'hydrate d'oxyde de fer.

<sup>1)</sup> *Pharm. Journ. Transac.* [2] I, 328; *Civ. Ingen.*, Oct. 1859; *Dingl. Polyt. Journ.*, CLVI, p. 50; *Chem. Centrbl.*, 1860, p. 398.

de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) suffit pour désinfecter 7500 gallons d'eau d'égouts.

Quelques années après, M. Gunning <sup>1)</sup> recommanda cette méthode comme propre à dépouiller de ses principes nuisibles et à convertir en eau potable l'eau de la Meuse à Rotterdam. Il trouva qu'une quantité de 0,032 gr. de sesquichlorure de fer en dissolution suffit pour clarifier 1 litre d'eau plus ou moins trouble. Après 1 à 2 heures de repos, il se sépare de l'hydrate d'oxyde de fer, qui enveloppe toutes les particules suspendues dans l'eau et se dépose avec elles: pas une trace de fer ne reste dans l'eau. Il est également impossible d'y constater la présence de l'acide chlorhydrique libre, les 0,021 gr. de cette matière auxquels donne naissance la proportion indiquée de sesquichlorure, étant neutralisés par les bicarbonates de chaux, qui ne manquent jamais. Par surcroît de précaution, on peut ajouter pour chaque litre d'eau 0,085 gr. de carbonate de soude, qui suffiraient à saturer l'acide libre, s'il en existait.

On a effectivement réussi, par cette méthode, à débarrasser l'eau de la Meuse de ses éléments nuisibles <sup>2)</sup>. La Commission instituée à cet effet s'est abstenue, toutefois, d'expliquer comment le précipité d'hydrate d'oxyde de fer se forme dans ces conditions. Plus tard M. Gunning <sup>3)</sup> a cherché à donner cette explication. „Lorsque”, dit-il, „les dissolutions de sesquichlorure de fer, de même que celles de sulfate d'alumine et des sels d'oxyde de chrome, sont diluées avec de l'eau, le lien qui unit la base et l'acide est relâché, mais, pour qu'une séparation complète s'effectue, il faut quelque chose de plus. L'impulsion déterminante peut être fournie par la chaleur ou la lumière, mais aussi par la présence de fines particules, de nature gélatineuse ou colloïdale (non cristalline), en suspension dans le liquide.”

Mes expériences conduisent, je crois, à donner une autre explication du phénomène. Elles nous ont appris que le sesqui-

<sup>1)</sup> *Rapport aan den Koning van de Commissie tot onderzoek van drinkwater*, p. 73.

<sup>2)</sup> *Id.*, *Bijlage XVI*.

<sup>3)</sup> *Aanteek. van het verhandelde in de Sectievergad. van het Prov. Utr. Gen.*, 1869, p. 15.



chlorure de fer, en dissolution aqueuse très étendue, se décompose à la température ordinaire en acide chlorhydrique libre et en oxyde de fer soluble. Ces mêmes matières se formeront aussi si l'on ajoute une dissolution de sesquichlorure de fer à de l'eau de rivière ou de puits. On remarque en effet que le liquide, qui était incolore dans les premiers instants après l'addition du sel, ne tarde pas à se colorer en rouge-brunâtre. Mais l'oxyde de fer soluble n'a, dans ces conditions, qu'une existence passagère : toutes les eaux naturelles renferment des sels alcalins, qui transforment l'oxyde de fer soluble en hydrate insoluble. Celui-ci se déposera de préférence autour des particules organiques ou inorganiques qui nagent dans le liquide, et il les entraînera avec lui au fond du vase.

Pour soumettre à une épreuve la justesse de cette explication, je remplis des flacons de 1 litre avec de l'eau distillée, de l'eau de rivière et de l'eau distillée qui avait reçu quelques gouttes soit d'une dissolution de chlorure de sodium, soit d'une dissolution de sulfate de soude. Je mis en suspension dans ces quatre liquides des filaments de papier, des grains de fécule et du sulfate de baryte, après quoi j'ajoutai dans chacun des douze flacons une dissolution de 0,032 gr. de sesquichlorure de fer. Au bout de peu de minutes les liquides, d'abord incolores, commencèrent à devenir d'un brun-rougeâtre ; quelques instants après, apparurent dans l'eau de rivière et dans l'eau distillée additionnée de chlorure de sodium et de sulfate de soude des flocons d'hydrate d'oxyde de fer, qui enveloppaient les filaments de papier, la fécule et le sulfate de baryte, et qui, en quelques heures, se déposèrent avec ces matières au fond des flacons. A mesure que la séparation s'effectuait, les liquides prirent une teinte plus claire, et finalement ils étaient devenus tout à fait incolores ; après que leur volume eut été réduit par évaporation, on ne put y découvrir aucune trace de fer. Dans l'eau distillée qui avait reçu les mêmes matières en suspension, mais sans addition de sel alcalin, on n'observa pas le moindre indice d'hydrate d'oxyde de fer et les liquides conservèrent, même après que les particules

suspendues se furent déposées, leur couleur brun-rougeâtre.

Ces résultats ont été contestés par M. Gunning <sup>1)</sup>. Il pense que c'est seulement dans les dissolutions un peu concentrées que l'oxyde de fer colloïdal est précipité par les sels alcalins neutres, mais que les dissolutions très étendues se comportent d'une manière différente. A l'appui de cette opinion il cite surtout l'observation qu'il a faite, que, dans de l'eau distillée limpide mélangée de chlorure de sodium et de chlorure de fer dans les proportions connues, il ne se forme aucun dépôt d'hydroxyde, ni par le secours de la chaleur, ni à la température ordinaire, ni après un repos prolongé pendant plusieurs semaines.

En répétant cette expérience j'arrivai d'abord au même résultat; mais plus tard j'appris à connaître deux circonstances opposées à la production du précipité et qui en expliquent la non-apparition.

Ces circonstances sont:

1°. L'emploi d'eau distillée ordinaire, qui, pour avoir été conservée quelque temps dans des flacons renfermant de l'air, a absorbé de l'acide carbonique.

2°. L'emploi de sesquichlorure de fer obtenu en attaquant le fer par l'eau régale, faisant cristalliser, et dissolvant les cristaux dans l'eau; comme les cristaux de ce sel, par suite de leur propriété hygroscopique, ne peuvent jamais être séparés complètement de l'eau-mère, et que celle-ci doit toujours contenir de l'acide libre, il n'est guère possible d'obtenir par ce moyen une solution normale de sesquichlorure de fer.

Or il est clair que ces deux circonstances doivent agir d'une manière défavorable sur la dissociation et sur la précipitation de l'hydroxyde.

Pour cette raison, j'ai répété les expériences en observant les précautions suivantes.

1°. L'eau distillée a été bouillie pendant longtemps, pour chasser tous les gaz dissous, puis refroidie à l'abri du contact de l'air.

---

<sup>1)</sup> *Maandblad van het Genootschap voor Natuur-, Genees- en Heelkunde.* 1870—71, p. 98.

2°. Le sesquichlorure de fer a été préparé de la manière indiquée p. 195, au moyen du protochlorure et du chlore gazeux.

Ayant versé dans 1 litre d'eau distillée quelques gouttes de solutions de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{BaCl}_2$ , j'ajoutai à chacun de ces 6 liquides  $\frac{1}{10}$  de c.c. d'une dissolution de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  dont 1 c.c. contenait 0,32 gr. de sel, après quoi je bouchai les flacons. Les liquides prirent bientôt une couleur rouge brunâtre. Au bout de 6 à 12 heures, selon que la température atmosphérique était plus élevée ou plus basse, ils se troublèrent plus ou moins, et quelque temps après on put voir distinctement se former les flocons d'hydroxyde, bien qu'ils fussent beaucoup plus légers, et par suite moins prompts à se déposer, que ceux qui prennent naissance dans des liquides troubles.

Je m'assurai, d'un autre côté, que de petites quantités d'acide chlorhydrique ou d'acide carbonique empêchent réellement la précipitation de l'hydroxyde; lorsque, avant d'introduire le chlorure de sodium et le sesquichlorure de fer, j'ajoutai à l'eau distillée et bouillie 0,002 gr. d'acide chlorhydrique par litre, ou que je la fis traverser par quelques bulles d'acide carbonique lavé, je n'observai, dans aucun des deux cas, la formation de l'hydroxyde.

Les expériences décrites me paraissent devoir conduire à la conclusion suivante. Les particules suspendues ne sont pas absolument nécessaires pour la précipitation de l'hydrate d'oxyde de fer, mais la présence de chlorures alcalins ou alcalino-terreux est une condition de rigueur. L'influence exercée par les particules suspendues consiste en ce qu'elles accélèrent la précipitation de l'hydroxyde: dans un liquide trouble la déposition de l'hydroxyde commence déjà au bout de quelques minutes, tandis qu'elle demande un même nombre d'heures dans un liquide clair. Cette action des particules suspendues s'explique naturellement par une attraction de surface. Elles forment en effet tout autant de centres, autour desquels les flocons d'hydroxyde se déposent facilement. C'est d'ailleurs ce qui ressort encore clairement de l'expérience suivante. Deux matras d'un litre de capacité ayant été remplis d'eau distillée, le contenu de l'un d'eux fut rendu

trouble au moyen de sulfate de baryte précipité et lavé, après quoi on ajouta à chacun des deux liquides un même excès d'hydrate de soude. Lorsque ensuite j'introduisis dans chacun 0,032 gr. de sesquichlorure de fer, le précipité d'hydrate d'oxyde se forma immédiatement dans le liquide trouble, tandis qu'il n'apparut qu'au bout de 1 à 2 heures dans le liquide limpide. Dans ce cas, où la précipitation de l'hydroxyde doit évidemment être attribuée, non aux particules suspendues, mais bien à l'hydrate de soude, la présence des premières n'en avait pas moins abrégé la durée de la précipitation.

Je crois donc avoir montré que la séparation de l'hydrate d'oxyde de fer, bien loin de devoir être rapportée, comme le pense M. Gunning, à la présence de *matières gélatineuses en suspension*, doit être attribuée aux *matières dissoutes de nature cristalline* qui ne font jamais défaut dans l'eau potable.

En 1821, J. F. W. Herschel <sup>1)</sup> a décrit une méthode pour séparer l'oxyde de fer d'une dissolution à l'aide de l'ébullition. La dissolution acide est exactement saturée de carbonate d'ammoniaque, puis on la fait bouillir; tout le fer „*jusqu'au dernier atome*” est alors précipité, tandis que le manganèse, le cérium, le nickel et le cobalt restent en dissolution. L'auteur ajoute que les carbonates des alcalis, des terres et des métaux lourds donnent également lieu à la précipitation de l'oxyde de fer.

Cette méthode a été plus ou moins modifiée par d'autres chimistes. J. N. Fuchs <sup>2)</sup> emploie le carbonate de chaux pour effectuer la neutralisation; Th. Scheerer <sup>3)</sup> se sert de l'hydrate de potasse, Ph. Schwarzenberg <sup>4)</sup> du carbonate d'ammoniaque, et H. Rose <sup>5)</sup> de l'ammoniaque.

Il n'est pas nécessaire de chercher bien loin la cause de la

<sup>1)</sup> *Phil. Trans.*, 1821, III, p. 293.

<sup>2)</sup> Schweiger-Seidel's *Jahrbuch*, T. 62, p. 184.

<sup>3)</sup> *Pogg. Ann.*, T. 42, p. 104.

<sup>4)</sup> *Ann. der Chemie und Pharm.*, T. 97, p. 216.

<sup>5)</sup> *Pogg. Ann.*, T. 110, p. 292.

formation du précipité: les dissolutions neutres et suffisamment étendues du sesquichlorure de fer se décomposent, quand on les fait bouillir, en oxyde de fer soluble et en acide chlorhydrique libre; le premier se transforme, en présence des sels alcalins, en hydrate d'oxyde de fer, qui se précipite sous forme de flocons. Si cette explication est vraie, le liquide, parfaitement neutralisé à froid, doit acquérir par l'ébullition une réaction acide, ce que Herschel avait en effet déjà constaté.

Cette méthode de séparer l'oxyde de fer de ses dissolutions, bien qu'elle n'ait donné lieu à aucune critique, est tombée peu à peu en désuétude et a été remplacée par une autre dans laquelle on ajoute de l'acétate de soude. Pourtant, elle fournit des résultats exacts; il ne s'agit que de bien choisir le sel qui doit servir à la neutralisation; après ce qui a été dit p. 199, je crois devoir recommander pour cet usage le carbonate de soude.

On étend fortement la dissolution, on y ajoute du carbonate de soude jusqu'à ce que sa réaction soit neutre, puis on porte à l'ébullition; la plus grande partie du fer se précipite à l'état d'hydrate d'oxyde, quelques traces seulement sont retenues en dissolution par l'acide chlorhydrique formé. En neutralisant de nouveau le liquide par le carbonate de soude, on obtient la séparation complète du fer.

#### IV.

Après avoir trouvé que les dissolutions aqueuses du sesquichlorure de fer, sous l'influence d'une élévation de température, sont converties plus ou moins complètement en oxyde de fer soluble de Graham et en acide chlorhydrique libre, qui s'échappe en partie du liquide, j'ai cru utile de déterminer au juste la quantité d'oxyde de fer soluble par rapport au sesquichlorure non décomposé. Cette quantité dépend de trois facteurs:

- 1°. le degré de concentration de la dissolution,
- 2°. la température,
- 3°. la durée de l'échauffement.

La nature de l'influence de chacun de ces facteurs nous est déjà connue par ce qui précède:

1°. l'accroissement de concentration élève la température de décomposition;

2°. l'accroissement de température élève la quantité d'oxyde de fer soluble;

3°. l'accroissement de durée d'une température constante élève également la quantité d'oxyde de fer soluble <sup>1)</sup>).

Jusqu'ici la dissociation n'a été déterminée quantitativement que pour quelques gaz. Chez ces corps elle se laisse déduire facilement de la densité de vapeur. Lors de leur décomposition, en effet, une molécule se partage en deux ou plusieurs molécules, et comme, d'après la loi d'Avogadro, un même espace renferme toujours, à une température fixe, un même nombre de molécules gazeuses, le rapport du volume des produits de la décomposition au volume de la combinaison primitive est égal au nombre des molécules en lesquelles la molécule primitive a été dédoublée <sup>2)</sup>).

Cette méthode n'est guère applicable au sesquichlorure de fer en dissolution. Une molécule de sesquichlorure et trois molécules d'eau donnent naissance à une molécule d'oxyde de fer colloïdal et à six molécules d'acide chlorhydrique, de sorte qu'à quatre molécules des matières réagissantes il correspond sept molécules des matières nouvellement formées. Si l'on avait affaire à un gaz ou à une vapeur, la dissociation apporterait par conséquent une diminution à la densité, qui ne serait après la décomposition que les  $\frac{4}{7}$  de la densité primitive. Mais le sesquichlorure de fer, entre les températures où l'on a opéré, est un corps solide; l'eau est un liquide; l'oxyde de fer soluble n'a pas encore été obtenu exempt d'eau, de sorte qu'on reste dans le doute au sujet de l'état d'agrégation de cette matière; l'acide chlorhydrique, enfin, est un gaz.

Or, lorsque des corps solides, liquides ou gazeux se dissolvent

---

<sup>1)</sup> Cela résulte entre autres de ce fait, que les dissolutions de  $\frac{1}{8}$  et  $\frac{1}{16}$  p. c., qui, chauffées au moment où elles viennent d'être préparées, ne commencent à se décomposer que vers 54° et 36°, sont décomposées également par une exposition plus prolongée à la température ordinaire.

<sup>2)</sup> V. à ce sujet: Naumann, *Thermochemie*.

dans l'eau, il s'opère une contraction, dont la grandeur est difficile à déterminer, d'autant plus qu'elle est influencée par la présence, dans la dissolution, de différentes matières étrangères. Si l'on ajoute à cela que, d'après les expériences ci-dessus relatées, une partie de l'acide chlorhydrique s'échappe à l'état de gaz, on comprendra qu'il est presque impossible de tenir compte de tous ces facteurs. Il est réel, toutefois, que la dissociation produit dans les dissolutions de sesquichlorure de fer un changement de densité, savoir une diminution; c'est ce que montre le tableau suivant, qui donne le poids spécifique d'une solution de  $\frac{1}{3}$  p. c. de sesquichlorure de fer, à l'état fraîchement préparé et à l'état de dissociation <sup>1)</sup>.

| Température C. | Solution récente<br>et normale. | Solution ancienne<br>et dissociée. |
|----------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 0°             | 1,00086                         | 1,00060                            |
| 10             | 1,00080                         | 1,00041                            |
| 20             | 0,99888                         | 0,99850                            |
| 30             | 0,99682                         | 0,99644                            |
| 40             | 0,99452                         | 0,99386                            |
| 50             |                                 | 0,98929                            |
| 60             |                                 | 0,98468                            |
| 70             |                                 | 0,97937                            |
| 80             |                                 | 0,97394                            |
| 90             |                                 | 0,96776                            |
| 100            |                                 | 0,96114                            |

La propriété de l'oxyde de fer soluble, découverte par Graham, de devenir insoluble dans l'eau sous l'influence des sels alcalins neutres, donne le moyen de déterminer la proportion relative d'oxyde soluble et de sesquichlorure non altéré. Il suffit, en effet, d'ajouter du chlorure de sodium à la solution partiellement décomposée de sesquichlorure de fer; l'oxyde soluble sera précipité

<sup>1)</sup> La détermination du poids spécifique a eu lieu d'après une méthode que j'ai fait connaître ailleurs. V. F. W. Krecke, *De verhouding van wijnsteenzuur tegenover gepolariseerd licht*, p. 35.

sous forme de flocons légers, qu'on pourra recueillir sur un filtre, calciner et peser; d'un autre côté, dans le liquide filtré, l'ammoniaque précipitera l'oxyde de fer du sesquichlorure non altéré, précipité qu'on pourra également recueillir et peser.

Comme, d'après ce qui a été vu plus haut, les dissolutions de plus de 1 p. c. ne sont décomposées qu'à des températures supérieures à 100°, j'ai expérimenté seulement sur des dissolutions ne contenant que 1 et  $\frac{1}{2}$  p. c. de sesquichlorure.

Pour pouvoir chauffer ces dissolutions sans perte d'eau, et avoir en même temps la faculté d'examiner, à un moment donné, une partie du liquide, j'ai fait usage de l'appareil suivant. Le liquide était contenu dans un matras à bouillir, qui était fermé par un bouchon à trois ouvertures. Par l'une de ces ouvertures passait un thermomètre plongeant dans le liquide; la seconde était traversée par un siphon de verre, deux fois recourbé à angle droit, et dont la branche intérieure atteignait presque le fond du vase; dans la troisième, enfin, était fixé un court tube de verre, dont l'extrémité inférieure ne dépassait que très peu le bouchon. L'autre extrémité de ce tube portait un tube de caoutchouc à pince, faisant fonction de robinet et qui était relié à un second tube de verre. En ouvrant la pince et insufflant de l'air par le tube, on amorçait le siphon, et le liquide pouvait être reçu dans un verre; quand on en avait recueilli une quantité suffisante, il suffisait d'une légère aspiration pour arrêter le fonctionnement du siphon. Le matras était placé sur un bain de sable, qui pouvait être chauffé au moyen d'une flamme de gaz.

Lorsque le matras devait être exposé pendant un grand nombre d'heures à une température constante, je le suspendais, au moyen d'un anneau muni de trois fils de cuivre, dans un verre rempli d'eau, qui était chauffé au bain de sable sur une flamme de gaz. La constance de température était obtenue en faisant plonger dans l'eau du verre un régulateur à mercure pour gaz, semblable à celui qui a été décrit par M. Heynsius<sup>1)</sup>, sauf que le tube

<sup>1)</sup> *Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland*, 1870, p. 1.



par où s'écoule le gaz était coupé obliquement à son extrémité, et non horizontalement. La température se trouvait ainsi réglée à  $\frac{1}{2}$  degré près. Pour maintenir l'eau du verre à un niveau suffisamment constant, elle était mise en communication, au moyen d'un siphon, avec un grand vase d'eau froide.

Les expériences ont conduit aux résultats suivants :

Solution de sesquichlorure de fer de 1 p. c.

Pour fournir, autant que possible, des quantités de chaleur égales en des temps égaux, la flamme sous le bain de sable fut réglée de manière que la température s'élevât de 5 degrés toutes les 5 minutes. Déjà à  $68^{\circ}$  le liquide commença à prendre une teinte foncée, et bientôt, tout en paraissant limpide à la lumière transmise, il se montra trouble à la lumière réfléchie. Ci-dessus on a indiqué le chiffre  $83^{\circ}$  pour la température de la décomposition; cette différence doit être attribuée à ce que le liquide avait alors été chauffé plus rapidement.

Des portions successives du liquide, prises aux températures désignées, donnèrent par le chlorure de sodium les résultats suivants :

| Température.                            | $75^{\circ}$ | $80^{\circ}$ | $85^{\circ}$ | $90^{\circ}$ | $95^{\circ}$ | $100^{\circ}$ |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Oxyde de fer soluble(gramm.)            | 0,0051       | 0,0202       | 0,0531       | 0,0513       | 0,0890       | 0,1246        |
| $Fe_2O_3$ du $Fe_2Cl_3$ non altéré(gr.) | 0,1841       | 0,1436       | 0,1563       | 0,0776       | 0,1032       | 0,1263        |
| Décomposé sur 100 parties ..            | 2,7          | 12,3         | 25,4         | 39,8         | 46,3         | 49,9          |

A  $100^{\circ}$  la décomposition n'est donc encore achevée qu'à moitié. Si l'on représente la dissociation par la méthode graphique, on obtient une courbe en forme d' S, analogue à celle que MM. Deville et Troost ont trouvée pour la vapeur de l'acide hyponitrique <sup>1)</sup>.

Lorsque le liquide est maintenu pendant longtemps à la tempé-

<sup>1)</sup> *Comptes rend.* LXIV, p. 237; Naumann, *Thermochemie*, p. 63.

rature de 75°, la portion décomposée de la solution augmente considérablement, comme le montre le tableau suivant:

| Après  | 1 heure | 2 h.   | 3 h.   | 4 h.   | 6 h.   | 8 h.   | 10 h.  | 12 h.  |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Oxyde de fer soluble (gr.) . . . . .   | 0,1623  | 0,1273 | 0,1271 | 0,0683 | 0,1610 | 0,1098 | 0,1654 | 0,0433 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> du Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> non altéré (gr.) . . | 0,2821  | 0,1760 | 0,1746 | 0,0873 | 0,2040 | 0,1326 | 0,1955 | 0,0524 |
| Décomposé sur 100 p. . . . .   | 36,5    | 41,9   | 42,1   | 43,8   | 44,1   | 45,3   | 45,8   | 45,3   |

On voit que la quantité de sesquichlorure décomposé croît avec beaucoup de rapidité dans les premiers instants de l'application de la chaleur, qu'elle augmente ensuite plus lentement, et qu'après 12 heures environ elle reste constante.

Exposée pendant longtemps à une température de 100°, la dissolution donne les résultats suivants:

| Après  | 1 heure. | 2 h.   | 3 h.   | 4 h.   | 6 h.   | 8 h.   | 10 h.  | 12 h.  |
|--|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Oxyde de fer soluble (gr.) . . . . .   | 0,1522   | 0,1623 | 0,1056 | 0,0820 | 0,0724 | 0,0785 | 0,1206 | 0,0885 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> du Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> non altéré (gr.) . . | 0,0924   | 0,0870 | 0,0516 | 0,0373 | 0,0308 | 0,0326 | 0,0490 | 0,0373 |
| Décomposé sur 100 p. . . . .   | 62,2     | 65,1   | 67,2   | 68,8   | 70,1   | 70,6   | 71,1   | 70,4   |

La représentation graphique des deux dernières séries de chiffres montre que les deux courbes de 75° et de 100° marchent parallèlement.

#### Solution de sesquichlorure de fer de $\frac{1}{2}$ p. c.

Cette solution fut chauffée, comme la précédente, de manière que la température s'élevât de 5 degrés toutes les 5 minutes. A

61° le liquide commença à prendre une couleur foncée. Il donna ensuite les résultats suivants :

| Température.   | 65°    | 70°    | 75°    | 80°    | 85°    | 90°    | 95°    | 100°   |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Oxyde de fer soluble (gr.) . . . . .   | 0.0537 | 0.1054 | 0.1111 | 0.1279 | 0.1544 | 0.1457 | 0.1441 | 0.3371 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> du Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> non altéré (gr.) . . . . . | 0.1614 | 0.2081 | 0.1567 | 0.1310 | 0.1302 | 0.0973 | 0.0788 | 0.1457 |
| Décomposé sur 100 p. . . . .   | 24,9   | 33,6   | 41,5   | 49,0   | 54,2   | 59,9   | 64,6   | 69,8   |

A 100° la décomposition est donc achevée aux  $\frac{7}{10}$ . Si on représente la dissociation graphiquement, on obtient une branche de parabole.

Exposé pendant longtemps à une température de 65°, le liquide fournit les résultats suivants :

| Après  | ¼ h.   | ½ h.   | 1 h.   | 2 h.   | 3 h.   | 4 h.   | 6 h.   | 8 h.   | 10 h.  | 12 h.  |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Oxyde de fer soluble (gr.) . . . . .   | 0.1013 | 0.1015 | 0.1025 | 0.1022 | 0.1274 | 0.1443 | 0.1277 | 0.1475 | 0.1049 | 0.1245 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> du Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> non altéré (gr.) . . . . . | 0.1490 | 0.1265 | 0.1064 | 0.0915 | 0.1069 | 0.1172 | 0.0942 | 0.1024 | 0.0692 | 0.0802 |
| Décomposé sur 100 p. . . . .   | 40,4   | 44,5   | 49,1   | 52,2   | 54,4   | 55,2   | 58,0   | 59,0   | 60,2   | 60,8   |

Si l'on continue à chauffer, la quantité de sesquichlorure décomposé n'augmente plus sensiblement: après 24 heures elle était de 60,5 p. c., après 48 heures de 61,0 p. c.

Quand une solution de  $\frac{1}{2}$  p. c. est exposée à une température de 80°, elle subit les changements suivants :

| Après  | ¼ h.   | ½ h.   | 1 h.   | 2 h.   | 3 h.   | 4 h.   | 6 h.   | 8 h.   | 10 h.  | 12 h.  |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Oxyde de fer soluble (gr.) . . . . .   | 0,0891 | 0,0996 | 0,1088 | 0,1034 | 0,1370 | 0,1269 | 0,1461 | 0,1385 | 0,1800 | 0,2542 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> du Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> non altéré (gr.) . . . . . | 0,0875 | 0,0858 | 0,0855 | 0,0715 | 0,0799 | 0,0635 | 0,0658 | 0,0526 | 0,0672 | 0,0909 |
| Décomposé sur 100 p. . . . .   | 50,4   | 53,7   | 56,0   | 59,1   | 63,2   | 66,6   | 69,0   | 71,4   | 72,8   | 73,6   |

A la température de 100°, la solution donne les résultats suivants :

| Après  | ¼ h.   | ½ h.   | 1 h.   | 2 h.   | 3 h.   | 4 h.   | 6 h.   | 8 h.   | 10 h.  | 12 h.  |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Oxyde de fer soluble (gr.) . . . . .   | 0,0846 | 0,1033 | 0,1026 | 0,1285 | 0,1127 | 0,1229 | 0,1305 | 0,1373 | 0,1213 | 0,3456 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> du Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> non altéré (gr.) . . . . . | 0,0574 | 0,0569 | 0,0481 | 0,0507 | 0,0428 | 0,0380 | 0,0316 | 0,0297 | 0,0243 | 0,0634 |
| Décomposé sur 100 p. . . . .   | 59,6   | 64,4   | 68,1   | 71,7   | 72,5   | 76,5   | 80,5   | 82,2   | 83,3   | 84,5   |

Les courbes qui représentent la décomposition à 65°, à 80° et à 100° sont à peu près parallèles entre elles et présentent la même forme que celle de la solution de 1 p. c. à 75° et à 100°.

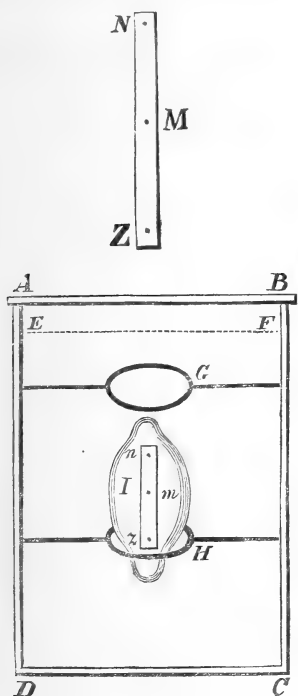
Les chiffres des tableaux ci-dessus montrent que lorsqu'on chauffe d'une manière continue, à une température constante, la dissociation atteint un certain maximum, qui ne change plus par une application ultérieure de la chaleur.

SUR UNE MANIÈRE  
DE DÉTERMINER LA DENSITÉ D'UN LIQUIDE  
DANS UNE CAPACITÉ FERMÉE,

PAR

F. J. STAMKART.

Le procédé que je vais décrire suppose: d'abord, que l'on connaisse déjà d'une manière approchée la densité qu'il s'agit d'obtenir; ensuite, qu'on laisse descendre dans le liquide un corps (creux) en verre, d'une densité moyenne peu supérieure à celle du liquide; en troisième lieu, qu'on détermine le *minimum* de la force nécessaire pour soulever ce corps dans le liquide; et enfin, que ce minimum de force soit mesuré au moyen du magnétisme agissant sur un petit barreau aimanté placé à l'intérieur du corps en verre.



Soit A B C D un vase fermé ou flacon, rempli jusqu'au niveau E F du liquide sur lequel on veut opérer. I est un petit flacon scellé à la lampe, ou une ampoule telle qu'on l'emploie habituellement pour déterminer la densité des liquides par la méthode des pesées. Dans cette méthode, l'ampoule doit être suspendue par un fil mince ou par un cheveu à l'un des plateaux d'une balance. Au lieu de cela, dans notre procédé, le flacon I, — que pour abrégé nous continuerons d'appeler l'*ampoule*, — renfermera un petit barreau aimanté *m* placé dans une position verticale. L'ampoule contiendra en outre un peu de

mercure, afin que l'une ou l'autre de ses extrémités puisse, à volonté, être maintenue dans le liquide au point le plus bas.

G et H sont deux anneaux de cuivre, ou mieux de platine, entre lesquels l'ampoule doit se mouvoir.

Si l'ampoule, lestée de son barreau et de son mercure, est spécifiquement tant soit peu plus pesante que le liquide, elle reposera sur l'anneau inférieur H. Dès qu'elle sera au contraire un peu plus légère, elle viendra se placer sous l'anneau supérieur G, qui l'empêchera de monter jusqu'à la surface E F et d'y émerger en partie.

Supposons que l'ampoule, dont le poids et le volume extérieur doivent être connus, — soit un peu plus pesante que le liquide déplacé, et qu'elle repose par conséquent sur l'anneau inférieur H. Il s'agit alors de déterminer la force avec laquelle cet anneau est pressé par l'ampoule.

A cet effet, on disposera un aimant M verticalement au-dessus de l'ampoule et du petit barreau intérieur, de manière, bien entendu, que les pôles attirants ou de noms contraires soient tournés l'un vers l'autre; à l'origine, la distance devra être telle que l'attraction magnétique ne suffise pas à soulever l'ampoule de l'anneau H. Si maintenant on abaisse lentement le barreau M, l'attraction magnétique croîtra et pourra devenir égale à la force avec laquelle l'ampoule pèse sur l'anneau. A ce moment l'ampoule n'exercera plus aucune pression sur l'anneau, et, pour peu que l'aimant M se rapproche davantage, elle commencera à monter. En laissant le barreau M dans la position qu'on lui a donnée, le mouvement ascendant continuera avec une vitesse accélérée, jusqu'à ce que l'ampoule vienne heurter contre l'anneau G et s'y arrêter. La distance des barreaux M et m se trouvera alors diminuée du chemin qu'a parcouru l'ampoule. Si l'on fait ensuite remonter le barreau M d'une quantité égale à ce chemin, avec un *léger excédant*, quelque petit qu'il soit, l'ampoule se remettra à descendre avec une vitesse accélérée, jusqu'à ce qu'elle ait atteint l'anneau H.

La distance des deux aimants, au moment où l'on a observé l'ascension ou la descente de l'ampoule, était donc dans

le premier cas *un peu plus petite* et dans le second *un peu plus grande* que la *distance exacte* à laquelle l'attraction magnétique est égale à la pression que l'ampoule exerce sur l'anneau H en l'absence du barreau M.

Quand l'observation, qu'il est d'ailleurs facile de répéter, aura été faite avec soin, la moyenne des deux distances ne différera pas sensiblement de la distance exacte.

La pression cherchée de l'ampoule sur l'anneau H sera donc une fonction de la moyenne des distances observées à l'origine du mouvement ascendant et à l'origine du mouvement descendant de l'ampoule.

Le barreau M devra naturellement être mobile le long d'une échelle divisée ayant une position fixe par rapport aux anneaux H et G; on imaginera de même, sans grande difficulté, les autres dispositions propres à réaliser l'idée dont je viens d'exposer le principe.

La seule chose qui soit encore nécessaire est d'exprimer en *milligrammes*, pour chaque distance des centres des deux aimants M et *m*, l'attraction magnétique; il est clair que cet élément ne pourra être obtenu que par des expériences préalables faites avec chaque couple spécial de barreaux aimantés.

La fonction qui lie la force attractive des aimants à leur distance est facile à trouver avec l'exactitude nécessaire.

Si *L* et *l* représentent les demi-distances des pôles nord et sud de chacun des barreaux séparément, et *x* la distance des centres, l'attraction magnétique sera exprimée avec un degré suffisant d'exactitude par la formule :

$$F = A. \left\{ \frac{1}{(x - L - l)^2} + \frac{1}{(x + L + l)^2} - \frac{1}{(x - L + l)^2} - \frac{1}{(x + L - l)^2} \right\} = 24 A. \left\{ 1 + \frac{10}{3} \frac{L^2 + l^2}{x^2} \right\} \cdot \frac{Ll}{x^2} + \text{etc.}$$

où *A* est un nombre constant, proportionnel au produit des intensités magnétiques des deux aimants. On peut donc, puisque *L* et *l* ne sont connus que d'une manière approchée, poser

$$F = \frac{M}{x^4} + \frac{N}{x^6} + \text{etc.}$$

Les nombres M et N devront être déterminés par l'observation. Pour cela on pourra procéder, me semble-t-il, de la manière suivante.

On mettra l'ampoule verticalement, telle qu'elle se place dans le liquide, sur l'un des plateaux d'une balance, et à l'aide de poids mis sur l'autre plateau on rétablira l'équilibre, de façon que l'aiguille de la balance fasse de petites oscillations aussi exactement égales que possible à droite et à gauche du point de repos ou du zéro de l'échelle graduée.

Sous le plateau qu'occupe l'ampoule on disposera alors un appui, qui touche tout juste le plateau, mais sans le soulever. Sous l'autre plateau on mettra aussi un appui, mais plus bas; la différence de niveau sera, par exemple, à peu près égale à la distance que l'ampoule doit parcourir dans le liquide entre les deux anneaux.

Dans cet état, la balance pourra bien trébucher du côté du plateau qui a reçu les poids, mais non du côté où se trouve l'ampoule.

A côté de celle-ci on placera maintenant un petit poids: un gramme, un demi-gramme, ou quelques milligrammes seulement. En élevant ou abaissant un peu, au besoin, l'appui qui se trouve sous le plateau chargé de l'ampoule et du poids ajouté, on fera en sorte que l'aiguille de la balance indique exactement le point d'équilibre. Ensuite on approchera l'aimant M de l'ampoule, à une distance telle que le plateau correspondant commence à monter; la balance trébuchera jusqu'à ce que l'autre plateau vienne reposer sur l'appui qui lui est destiné.

La distance des centres M et m, à l'instant où l'ampoule a commencé à s'élever, sera la distance de ces points pour laquelle l'attraction magnétique est *égale* au poids ajouté près de l'ampoule.

Cette même distance pourra être déterminée une seconde fois en faisant remonter lentement le barreau M. Au moment où la distance de M et m aura repris la même valeur, le plateau



occupé par l'ampoule se remettra à descendre. — Dans cette dernière expérience, il faudra avoir le plus grand soin d'éviter tout choc, toute vibration et toute agitation de l'air, car autrement le plateau chargé de l'ampoule s'abaisserait trop tôt, c'est-à-dire avant que  $M$   $m$  ait atteint la grandeur voulue.

En mettant successivement des poids différents près de l'ampoule sur le plateau, on pourra trouver de cette manière les valeurs de l'attraction magnétique pour une série de distances des centres des deux aimants. Une différence de température exercera peut-être quelque influence sur les résultats; mais cette influence elle-même pourra être déduite des observations.

Il va sans dire que la balance qui servira à ces recherches ne devra pas être construite en fer. Les couteaux et les plans d'appui ne devront pas non plus être en acier; le mieux serait qu'ils fussent en agate. Toutefois, si l'on n'avait à sa disposition qu'une balance à couteaux et plans d'appui en acier, on pourrait déterminer par des expériences spéciales la part d'influence qui revient à l'action magnétique entre l'aimant  $M$  et les pièces d'acier du fléau de la balance. Cette part sera d'ailleurs toujours très petite, à moins que le barreau  $M$  ne s'approche très près, par son pôle le plus voisin, du couteau de la balance.

Au lieu de tenir l'aimant  $M$  au-dessus du plateau, on peut le placer au-dessous. Si les deux barreaux  $M$  et  $m$  sont magnétisés régulièrement, le soulèvement du poids ajouté à l'ampoule aura lieu par *répulsion*,  $M$  se trouvant sous le plateau, à la même distance que le soulèvement aurait lieu par *attraction* si  $M$  était placé au-dessus du plateau.

On pourrait aussi, pour appliquer la force magnétique à la détermination de la densité d'un liquide, mettre l'aimant au-dessous du vase qui contient le liquide. Il serait bon dans ce cas, pour éviter les mouvements latéraux de l'ampoule, de ne lui donner qu'un petit espace à parcourir entre les anneaux  $H$  et  $G$ , car il n'y a d'ailleurs aucune raison pour que cet espace ait une grandeur considérable.

En tout cas, on voit facilement qu'il est possible de déter-

miner et d'étudier complètement, par voie expérimentale, l'action mutuelle des deux aimants. Un barreau M fortement aimanté et tenu à une distance plus grande est préférable à un barreau faible placé à une distance plus petite.

Le changement de la force magnétique du barreau M, nécessaire pour produire le soulèvement ou la dépression de l'ampoule, pourrait encore être obtenu d'une autre manière que par le rapprochement ou l'éloignement du barreau, savoir, en lui donnant une position oblique. Toutefois, comme il en résulterait aussi un couple tendant à faire prendre une position oblique au barreau renfermé dans l'ampoule, il conviendrait dans ce cas d'employer deux barreaux M et M' ayant aussi exactement que possible la même intensité magnétique. Ces barreaux étant supposés mobiles autour d'un axe horizontal, si on les tourne en sens opposé, de manière à ce qu'ils fassent des angles égaux avec la verticale, la force donnant lieu au soulèvement de l'ampoule sera une fonction de l'angle des barreaux. Provisoirement, toutefois, l'emploi d'un barreau unique, susceptible d'être élevé ou abaissé le long d'une échelle divisée, paraît être plus simple et mériter la préférence.

L'avantage que la méthode décrite aurait sur la pesée directe de l'ampoule, suspendue dans le liquide, est dû pour une *très* petite partie à la circonstance qu'on n'a plus besoin d'un fil ou d'un cheveu passant à travers la surface du liquide et donnant lieu inévitablement à une action capillaire; il consiste surtout en ce que dans le vase fermé aucune évaporation ne peut se faire, ce qui doit favoriser l'uniformité de température du liquide, et prévenir en outre les altérations de composition que certains liquides ou mélanges pourraient éprouver durant la pesée.

Cette méthode fournit aussi le moyen d'étudier la densité d'un liquide, de l'eau par exemple, à des températures supérieures au point d'ébullition, ce qui, à ma connaissance, n'a pas encore été fait. — Dans ce cas, toutefois, il y aura à tenir compte des variations éventuelles de l'intensité magnétique du petit barreau, ainsi que de la compression plus ou moins grande de l'ampoule. Celle-ci du reste pourrait être construite d'une autre matière que le verre.

# SUR LES CRISTALLITES

## ÉTUDES CRISTALLOGÉNÉTIQUES,

PAR

H. VOGELSANG.

---

Suite.

---

(Voir: *Arch. néerl.* t. V. p. 156).

La publication de cette seconde partie de mes recherches sur les cristallites a été retardée par des événements imprévus. Entretemps, la première partie a été l'objet d'une analyse critique de la part de M. le Dr. E. Weiss (*Poggend. Ann.*, t. XCLII, 1871). Je suis très reconnaissant à l'auteur de ce qu'il a attiré l'attention sur mon travail, mais je regrette qu'il n'ait pas éclairci d'une manière plus approfondie par la voie expérimentale, comme lui-même le propose, les doutes émis sur quelques points. En attendant que je puisse revenir ailleurs avec plus de détails sur ce sujet, je crois déjà devoir présenter ici une courte réponse aux objections qui m'ont été faites.

M. Weiss a répété les expériences relatives à la formation des cristallites du soufre, mais il pense que les globulites, sous la protection de la couche de baume du Canada, sont restés liquides. Cette opinion, en ce qui concerne mes préparations, n'est pas fondée. J'ai sacrifié quelques-unes de ces préparations, qui sont maintenant restées plus de trois ans sans éprouver de changements; je les ai grattées sous le microscope, de manière à diviser souvent les grands globulites, ou à mettre à nu les agrégats cristallitiques en les détachant de la résine; j'ai dissous le baume du Canada au moyen de l'alcool et de la benzine, et ainsi isolé complètement les globulites de soufre; dans aucun cas, je n'ai observé un changement de l'état d'agrégation. C'est bien, et uniquement, du soufre solide. Du reste, les grands ellipsoïdes ne doivent pas toujours être mis sur la même ligne que les petits globulites. En examinant de nouveau mes anciennes préparations, j'ai trouvé que quelques-uns des grands ellipsoïdes, qui étaient parfaitement transparents, comme les petits, exerçaient une faible action

sur la lumière polarisée; — nouvelle preuve de l'état solide, mais aussi différence remarquable par rapport aux petits globulites. A l'origine, tous les globulites ont naturellement été des gouttes liquides, sursaturées. Parmi les gouttes les plus grandes, il faut distinguer celles qui deviennent opaques à l'état solide, et celles qui restent transparentes et limpides. Chez les premières, il arrive fréquemment que le moment de la solidification ne coïncide pas avec le moment où la transparence se perd (voir *Arch. néerl.* t. V, p. 171). Le premier de ces moments est facile à observer; l'intervalle entre les deux est indéterminée, mais peut-être susceptible d'être abrégé par une impulsion extérieure.

Bien que je regarde ces globulites de soufre comme des corps solides, rien ne me semble commander pourtant d'élever cet état d'agrégation, d'une manière générale, au rang de condition nécessaire de ces corps primordiaux. L'essence de la chose se trouve dans la tendance des corpuscules sphéroïdaux, primitivement toujours liquides, à se grouper régulièrement suivant des directions axiales. La forme sphéroïdale et les propriétés optiques indiquent l'état liquide ou bien, au sens ordinaire, l'état amorphe; le groupement régulier indique l'état d'agrégation solide, cristallin; et ainsi ces cristallites constituent un remarquable terme intermédiaire, qui, il est vrai, ne peut se montrer à nous que dans des conditions très exceptionnelles.

La planche III est l'image microscopique d'un laitier bleu de haut fourneau, de Pont-l'Évêque, près de Vienne, dans le département de l'Isère. Ce laitier est bleu-foncé noirâtre, vitreux, mais passant en quelques points à un émail gris, ou présentant aussi des bandes nébuleuses alternativement bleues et grises. Comme la couleur bleue des laitiers de haut fourneau a donné lieu à maintes recherches et à des explications très diverses <sup>1)</sup>, je veux, à l'occasion du laitier dont il s'agit ici, communiquer quelques observations ayant rapport à cette question. La couleur bleu foncé se montre tant à la lumière réfléchie qu'à la lumière transmise; en fragments épais le verre foncé n'est translucide que sur les bords. Plus la couleur bleue est foncée et pure, plus le laitier possède, dans sa cassure et dans son éclat, l'aspect vitreux bien prononcé; les parties grises sont mates, sans toutefois devenir véritablement cristallines. Au chalumeau, le verre bleu comme le verre gris se fondent facilement en un émail blanc bulleux. La

<sup>1)</sup> Voy. Hausmann, *Beiträge zur Kenntniss der Eisenhohofen-Schlacken*, Göttingen, 1854, p. 33 et suiv.

poudre est d'un bleu grisâtre foncé; elle se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique chaud, en abandonnant la silice à l'état floconneux. Aussi bien dans le précipité que dans la solution chlorhydrique on a recherché la présence du titane; mais on n'a pu découvrir aucune trace de ce métal, de sorte qu'il n'est guère possible de regarder le titane comme le principe colorant de la matière.

Comme, d'après l'opinion de Fournet, laquelle a été adoptée également par Hausmann, la couleur bleue serait due fréquemment, non à une condition chimique, mais à une particularité purement physique de la masse, à une certaine modification de l'état d'agrégation, je dois dire immédiatement que les cristallites microscopiques, qui seront décrits tout à l'heure, ne sont très certainement pas la cause de la couleur bleue de ce laitier. Dans la plupart des laitiers verts, on a des raisons d'admettre que les cristallites formés au sein de la masse, s'ils ne déterminent pas essentiellement la couleur, la font au moins ressortir plus nettement; les laitiers verts bien cristallins que, pour ma part, j'ai examinés au microscope, étaient même tous pénétrés de pareilles productions, circonstance qui explique d'une manière satisfaisante, non-seulement l'uniformité de la coloration en dépit des variations qui affectent la forme ou la substance, mais aussi les fréquents écarts d'une composition chimique normale, qui résultent des analyses. Jamais je n'ai observé de cristallites bleus dans des laitiers; les laitiers bleus purement vitreux, c'est-à-dire ne renfermant aucun cristallite, ne sont au contraire pas très rares. Dans le laitier de Pont-l'Évêque, la masse bleue proprement dite est aussi un verre homogène. L'examen microscopique d'une partie vitreuse bleu foncé montra, il est vrai, en ce point aussi, la présence d'une multitude de cristallites; mais, non-seulement ceux-ci étaient blancs eux-mêmes, ainsi qu'on le reconnut surtout distinctement dans une observation à la lumière incidente; la masse vitreuse aussi était constamment incolore jusqu'à une certaine distance très petite de chacun des cristallites. Dans ce cas, par conséquent, le changement de l'état d'agrégation se trouvait lié à une décoloration et non à une coloration plus intense du laitier. Il n'y avait d'ailleurs,

cela va sans dire, aucun moyen de déterminer jusqu'à quel point la substance des cristallites se rapprochait ou s'éloignait, sous le rapport chimique, de celle de la masse vitreuse bleue qui les environnait.

Les cristallites qui se sont formés dans l'intérieur de ce laitier sont tout particulièrement intéressants, parce qu'ils nous offrent les formes intermédiaires les plus variées, depuis des productions dendritiques analogues à celles que nous avons appris à connaître dans le laitier de Siegburg, jusqu'à des corps régulièrement limités, qui sont au moins très voisins des cristaux proprement dits.

L'image de la Pl. III reproduit un point du laitier où la masse lithoïde, mate, grise, passe insensiblement au verre translucide, brillant, de couleur bleue. Dans la première, les cristallites verts sont conformés d'une manière tout à fait analogue à ceux du laitier de Siegburg. Ils ont des dimensions moindres et sont articulés plus simplement, mais ils montrent de nouveau le groupement rectangulaire bien caractérisé. Les articles dont ils se composent constituent souvent des longulites parfaits; le plus ordinairement, toutefois, on y reconnaît encore distinctement la forme et l'enchaînement des globulites. La masse grise, dans laquelle ces cristallites sont empâtés, est presque partout si compacte et si trouble, que l'analyse microscopique en est impossible, même sur la tranche la plus mince. Là toutefois où, comme dans la figure, cette pâte trouble passe à la pâte vitreuse, on constate avec certitude que son opacité est due uniquement à la présence d'une multitude de globulites et de cristallites de la plus petite espèce. Au voisinage immédiat des cristallites plus grands, on trouve, jusqu'à une certaine distance, de la matière vitreuse pure et limpide; c'est là de nouveau la zone d'attraction, ou la limite à laquelle ont pu s'étendre, dans les conditions existantes, l'action mutuelle et le groupement régulier des globulites. D'un autre côté, comme la figure le montre également, dans le verre translucide et bleuâtre, où l'on trouve aussi, çà et là, quelques grands cristallites bien articulés, on les voit constamment entourés de matière granuleuse et trouble; et, bien que les globulites individuels soient tellement petits qu'il est impossible de se former une

opinion précise sur leur forme et leur grandeur, il n'est pas douteux, après les faits rapportés, que l'aspect trouble ou la dévitrification prononcée de la pâte grise du laitier ne soit due essentiellement à la séparation de globulites des plus petites dimensions ou de cristallites de l'espèce la plus simple. La pâte grise et les amas de grands cristallites ne montrent aucune action dans l'appareil de polarisation; avec ces derniers, tout au plus, on observe quelquefois un faible effet lumineux au centre, près du point de croisement: mais cet effet est probablement produit, non par les cristallites proprement dits, mais par la masse vitreuse qui les entoure. Nous retrouverons, par la suite, des phénomènes analogues, et nous les ferons connaître alors d'une manière plus complète.

Abstraction faite de leur groupement décidément rectangulaire, les cristallites varient beaucoup quant à leur forme et à leur grandeur. Les grands squelettes d'axes mesurent souvent, d'une extrémité à l'autre, plus de 0,1 mm. En certains endroits on voit aussi de nombreux agrégats simplement longitudinaux, où parfois l'on distingue encore les éléments juxtaposés, comme dans les margarites; ordinairement, toutefois, ces agrégats constituent de simples aiguilles, foncées, qui d'ailleurs, comme les formes analogues et plus grandes du laitier de Siegburg, ont dû conserver une certaine plasticité dans le milieu liquide qui les enveloppait: car il n'est pas rare de les trouver courbées et rayonnant irrégulièrement d'un centre commun, semblables en tout aux productions microscopiques qu'on connaît, sous le nom de *trichites*, dans les obsidiennes et dans les perlites.

Dans les parties vitreuses du laitier sont disséminés d'innombrables petits cristallites, qui nous offrent une phase nouvelle de l'évolution cristalline. Avant d'en aborder la description détaillée et l'explication, il sera bon de dire quelques mots du laitier figuré sur la Pl. IV, dans lequel nous retrouvons des formes analogues. L'origine première de ce laitier m'est inconnue. Il provient, de même que le précédent, de la riche collection de produits scoriacés de M. von Leonhard, à Heidelberg. En gros

fragments, sa couleur est le brun foncé; il est entièrement vitreux, sauf d'un côté, où il est recouvert d'une croûte cristalline jaunâtre, au voisinage de laquelle la masse vitreuse renferme çà et là des particules cristallines, qui lui donnent un aspect porphyroïde. C'est cette partie, voisine de la croûte, qui a fourni l'image microscopique de la Pl. IV. La croûte elle-même se présente sous le microscope comme un agrégat cristallin ou cristallitique très irrégulier, qui, même dans les coupes les plus minces, ne devient que faiblement translucide. A la limite de la partie vitreuse, les cristallites montrent le plus souvent une structure rectangulaire simple, et prennent même quelquefois des formes quadratiques régulières, telles qu'on les voit figurées sur la Pl. IV, vers le bas, à droite. Dans ces formes, les lignes diagonales sont ordinairement accusées plus fortement, et constituent des axes sur lesquels les articles secondaires s'insèrent sous un angle de  $90^\circ$ , en rencontrant les côtés sous un angle de  $45^\circ$ . La ramification ne commence pas toutefois à partir du centre, comme dans les cristallites du laitier de Siegburg; elle est le mieux prononcée vers les angles, et parfois un ou deux de ces angles se voient d'une manière nette et complète, tandis que, du côté des autres, le cristallite se perd insensiblement dans la masse vitreuse. Outre ces tables quadratiques, on rencontre d'ailleurs aussi des formes rhombiques et des groupements irréguliers, mais où la structure intérieure reste toujours simplement rectangulaire. Tous ces cristallites sont sans action sur la lumière polarisée, même quand ils sont placés obliquement par rapport à l'axe de l'appareil. Ils paraissent correspondre, quant à la phase de développement, aux cristallites du laitier de Siegburg, bien que leur croissance n'ait pas procédé aussi régulièrement du centre à la circonférence.

Les autres cristallites, de dimensions plus grandes, qui sont figurés sur la Pl. IV, peuvent être rapprochés des plus petites productions cristallitiques, tant du laitier actuel, que de celui de Pont-l'Evêque. On voit réunies dans la Pl. V les principales modifications fournies par ces deux laitiers: les fig. 1 à 12 se rapportent au laitier bleu de Pont-l'Evêque, les fig. 13 à 30 au



laitier brun d'origine inconnue. Dans le premier, pour le dire tout d'abord, nous trouvons une série plus complète de degrés de développement, dans le second, une plus grande variété de formes. La Pl. V. représente les petits cristallites avec un grossissement d'environ 800 fois; les plus petits mesurent environ 0,005 mm., et il me paraît digne de remarque qu'ils ne descendent pas beaucoup au-dessous de cette dimension. Bien que les cristallites de cette espèce, pas plus que ceux décrits précédemment, ne puissent en général être astreints à des conditions déterminées de grandeur, il n'en est pas moins probable que non-seulement leur apparition même et le terme de leur croissance, mais aussi leurs plus petites dimensions se trouvent dans un rapport déterminé avec la constitution physico-chimique du magma.

La description détaillée des formes étant rendue superflue par les figures, je me contenterai de faire ressortir brièvement les particularités les plus importantes. Les cristallites ne sont pas des polyèdres à arêtes aiguës, mais ils ont des configurations conoïdales arrondies; ordinairement, toutefois, il s'y manifeste une tendance à la formation d'arêtes, accusée par des auréoles de rayons déliés, qui entourent les formes dans un ou plusieurs plans (plans maximaux). Les lignes qui limitent extérieurement les articles individuels se voient distinctement, sous forme de côtés saillants ou rentrants. Beaucoup de formes montrent au centre un noyau foncé, surtout dans le laitier brun, où, par suite de cette circonstance, les fig. 15 à 18 rappellent d'une manière encore plus frappante la forme des Diatomées. Ces noyaux obscurs ne sont autre chose que des bulles d'air ou de gaz, telles qu'on en voit aussi des milliers en dehors des cristallites, éparses dans la masse vitreuse. La plupart de ces cristallites affectent simplement une articulation en croix, de sorte que l'existence d'un plan maximal y est évidente; fréquemment, toutefois, le troisième axe est aussi développé matériellement (fig. 2), et alors la troisième branche offre souvent une grandeur et une compacité différentes. L'inclinaison ne peut naturellement être déterminée avec une certitude absolue, mais, en général, elle paraît être

symétrique. Chez quelques formes l'auréole montre un contour asymétrique (fig. 18), et je suis loin de nier directement l'existence de cristallites clinoédriques dans ces laitiers; mais, avec des objets aussi petits, les illusions au sujet des images de projection sont extrêmement faciles, et, pour autant que l'irrégularité concerne seulement l'auréole, elle pourrait s'expliquer aussi par une anomalie locale des conditions physiques. En tout cas, l'articulation symétrique, soit rectangulaire, soit rhombique, est de beaucoup prédominante; en outre, la structure rectangulaire est plus commune que la rhombique.

Ceux des grands cristallites de la Pl. IV, qui ne sont pas des tables quadratiques, se montrent analogues aux formes plus petites; il y a seulement à noter que l'auréole, qui chez les petits cristallites a l'apparence de rayons extrêmement fins partant du centre, prend chez les grands tous les caractères d'une ramification cristallitique. Les rayons restent dans ce cas toujours rectangulaires entre eux, tout en formant des angles très variables avec le tronc principal.

Les cristallites sont distribués sur la Pl. V de telle façon qu'on peut facilement compléter par la pensée chaque série de passages. C'est ainsi, notamment, qu'on trouve beaucoup de formes intermédiaires entre celles des fig. 3 à 6, 10 à 12, 13 à 17; les fig. 19 à 21 sont aussi liées entre elles, et de même les fig. 22 à 29 constituent un groupe spécial dont les termes passent de l'un à l'autre.

Tous ces cristallites, à l'exception de ceux marqués 1 et 30, exercent une action manifeste sur la lumière polarisée. Placés entre des nicols croisés, les plus petits apparaissent seulement clairs, blanchâtres; les grands montrent aussi vers le centre des teintes bleues et rouges. Les formes quadratiques (fig. 13) ne sont pas uniaxes sous le rapport optique. Mais ces formes, de même que toutes les autres à articulation rectangulaire, apparaissent obscures entre les nicols croisés lorsque les branches principales de la croix sont placées parallèlement aux plans de polarisation des nicols. En faisant tourner autour de ces directions comme axes, on voit des changements symétriques, ce qui indique

que dans les cristallites rectangulaires les axes de l'ellipsoïde d'élasticité passent par les branches principales. Dans les formes à articulation rhombique, la position de ces axes est différente; chez les petites elle ne peut être déterminée exactement, mais chez les grandes (Pl. IV), deux axes d'élasticité sont situés dans la direction des branches secondaires, lesquelles, ainsi qu'il a été dit, sont toujours perpendiculaires entre elles. Des déterminations optiques plus précises sont impraticables avec ces petits objets, par cela seul déjà qu'il est impossible de s'orienter convenablement au sujet de la position des cristallites et qu'il ne peut être question, dans la préparation des objets, de mener des coupes suivant des directions choisies à volonté. Lorsqu'il existe une auréole, celle-ci donne lieu aussi à un faible effet de double réfraction, lequel toutefois ne s'étend pas au verre environnant. Il est vrai qu'il reste douteux si, à l'intérieur de l'aureole, l'action provient proprement des petits grains alignés sous forme de rayons, ou de la masse vitreuse intermédiaire.

Les différences les plus importantes, qui distinguent ces cristallites de ceux décrits précédemment, consistent donc dans leur forme, plus concentrée, plus unifiée et non constamment articulée à angle droit, et dans leur action sur la lumière polarisée. Par ces caractères ils se rapprochent incontestablement davantage des vrais cristaux, et si l'on voulait désigner cette phase du développement par un nom distinct, je proposerais celui de *cristalloïdes*. Comme types des formes de ce genre, on peut considérer celles des fig. 3 à 5 et 13 à 17.

Les cristalloïdes constituent donc un degré supérieur d'évolution des cristallites, et ils se lient par des passages graduels aux productions auxquelles cette dernière dénomination est plus spécialement réservée (fig. 1, Pl. V). Pour arriver toutefois à caractériser d'une manière plus précise le degré de développement des cristalloïdes, il sera bon d'entrer dans quelques considérations théoriques générales, fondées sur les faits rapportés jusqu'ici. A ces considérations se rattacherà alors aussi l'explication des variétés de formes dont, jusqu'à présent, il n'a été fait aucune mention particulière.

## Théorie générale des cristallites.

Les globulites sont des corps homogènes, sphériques ou ellipsoïdaux, primitivement liquides (gouttes), pourvus d'une certaine somme de mouvement moléculaire interne régulièrement distribué ou accumulé (force de cristallisation), qui les rend capables de s'attirer mutuellement, et de se grouper, se réunir ou se transformer régulièrement. Le mouvement moléculaire interne ou l'attraction correspondante n'est donc pas égale dans tous les sens; néanmoins les intensités sont en général distribuées symétriquement. Cette conception n'exclut pas nécessairement l'existence d'une polarité physique et d'un énantiomorphisme correspondant; mais, dans les considérations générales suivantes, nous n'aurons pas à tenir compte de cette possibilité.

Les axes suivant lesquels l'attraction est plus grande que dans toutes les directions intermédiaires s'appellent axes d'attraction maxima ou *axes maximaux*; il n'est pas nécessaire que ces axes se confondent avec les axes géométriques principaux des corps: au contraire, l'axe maximal dynamique peut coïncider avec le plus petit diamètre, ou inversement.

Les intensités correspondantes aux axes maximaux peuvent être égales entre elles ou inégales. Un plan mené par deux axes maximaux prend le nom de plan maximal du globulite.

A l'instar des cristaux, les globulites présentent en général trois axes ou plans d'attraction maximaux, lesquels sont perpendiculaires entre eux ou du moins inclinés également entre eux et par rapport à un quatrième axe principal.

La force de cristallisation interne est plus ou moins influencée dans ses manifestations par la résistance qui procède de la constitution physico-chimique du milieu ambiant. La grandeur absolue de cette résistance dépendra généralement de l'état de viscosité ou de fluidité du magma; une inégalité suivant les directions résultera des intensités diverses du mouvement moléculaire propre au magma; la résistance sera affectée en outre par les influences physiques agissant sur la masse totale, par la pression relative, par la

direction du mouvement de la masse, etc.; enfin, même en cas d'homogénéité physique du milieu ambiant, la résistance extérieure éprouvera encore des modifications, par suite même du mouvement moléculaire relatif dans les globulites formés, ou de l'attraction et de la réunion de ces corpuscules.

Si cette résistance extérieure est relativement grande, c'est-à-dire, si elle est égale ou supérieure à l'intensité maxima de la force de cristallisation interne, les globulites ne pourront pas se grouper en formes régulières, ou peut-être même ils n'arriveront pas à se constituer individuellement à l'état visible. Plus au contraire la résistance extérieure sera petite, plus le rapport des intensités intérieures variables suivant les diverses directions s'accusera dans la forme résultante, et plus, en général, cette forme dépendra essentiellement de la force de cristallisation propre.

Lorsque, d'une part, une certaine combinaison peut encore s'isoler, mais que, d'autre part, son développement polyédrique complet est empêché par la résistance extérieure, on verra prendre naissance les formes de passage, les agrégats réguliers que nous avons réunis sous la dénomination commune de *cristallites*.

Si la résistance extérieure du magma est notable, mais sans égaler l'activité moléculaire interne des globulites, tout se borne à l'arrangement linéaire des globulites suivant les axes maximaux; dans le cas extrême, lorsqu'un seul de ces axes reste efficace, ou lorsque l'influence externe agit comme auxiliaire dans une certaine direction, il se produit un groupement linéaire simple; dans d'autres cas, il pourra se faire aussi une attraction latérale, ou enfin une juxtaposition suivant toutes les directions maximales.

Plus le volume des globulites est uniforme et considérable, plus leur nature physique, notamment leur couleur, diffère de celle du magma restant, plus aussi leur forme et leur mode de groupement deviennent facilement appréciables à nos sens. La netteté d'articulation des cristallites dépend toutefois aussi de la quantité de la matière, du nombre des globulites qui ont pris naissance dans un espace déterminé. S'il n'y a que peu de matière, il se forme des squelettes d'axes distincts; mais si l'espace

est uniformément rempli, dans toutes les directions, par de pareilles files de globulites, on obtient, en cas d'attraction maximale orthoédrique, des agrégats octaédriques, dans lesquels les rapports de longueur des axes ou articles traduisent les intensités relatives des attractions maximales.

Un pareil agrégat reste toujours, rigoureusement parlant, hétérogène, puisqu'une accumulation de sphères ou de sphéroïdes ne saurait remplir exactement l'espace; mais c'est là une hétérogénéité qui dépend essentiellement des conditions de grandeur des globulites individuels, comparativement à notre pouvoir de perception.

La formation de semblables cristallites repose donc toujours sur l'existence d'un état voisin de l'équilibre moléculaire entre les globulites et la masse ambiante, de façon que les globulites puissent simplement s'aligner, mais non subir une transformation intime.

Un groupement de ce genre, même en cas d'inégalité des attractions maximales, n'est donc pas nécessairement lié à une condensation moléculaire devant se manifester ultérieurement par le phénomène de la double réfraction. A l'intérieur des globulites, en dépit des différences d'intensité du mouvement, la distribution des molécules peut rester la même et être uniforme après comme avant la solidification, et si pour le magma ambiant les conditions de solidification sont les mêmes que pour les cristallites, il en résultera seulement une contraction ou une dilatation commune, mais non pas nécessairement une tension interne.

Lorsque le rapport entre le mouvement moléculaire intérieur et extérieur est moins rapproché de l'état d'équilibre, lorsque la force de cristallisation interne prédomine sur la résistance externe, les globulites ne se bornent pas à s'aligner, mais ils se joignent de manière à produire des corps réguliers, dont la forme primitive dépend essentiellement du nombre des globulites, de la direction et de l'intensité de leurs mouvements, mais peut aussi de nouveau être influencée accessoirement, suivant les diverses directions, par le mouvement moléculaire extérieur.

Dans cette interprétation du phénomène, la forme primitive est regardée comme un agrégat; mais nous pouvons aussi admettre

que, au moment de la solidification, chaque globulite prend une forme nouvelle en rapport avec les actions dynamiques ci-dessus spécifiées, ainsi que nous l'avons observé chez le soufre. Dans ce cas, la molécule interviendrait comme unité dynamique à la place du globulite entier.

La forme résultant de cette action peut être très variée, mais elle restera toujours subordonnée au rapport des axes maximaux; en général, la plus grande extension ne se fera pas suivant la direction de la plus grande intensité, mais perpendiculairement à cette direction, tandis que la plus grande condensation moléculaire aura lieu au contraire dans le sens de la plus grande intensité.

Nous obtenons ainsi des rudiments de cristaux ou, en cas de transformation imparfaite, des rudiments de cristalloïdes.

Quant à la manière dont un pareil cristal rudimentaire grandit en attirant de la matière de même nature, quant au groupement des corps primitifs similaires, en général, quant à l'*accroissement cristallin*, il ne peut plus être rattaché immédiatement aux directions maximales des globulites: la forme, l'extension relative et la masse du cristal rudimentaire joueront ici le principal rôle. En outre, l'action du magma ambiant se fera aussi de nouveau sentir, et il y aura notamment à tenir compte de conditions physiques plus fortuites, telles que la position du cristal rudimentaire, la pression locale, l'état de repos ou de mouvement du magma, etc.

L'accroissement cristallin est donc, non dans ses conditions primordiales, mais bien dans ses modifications, indépendant, au moins directement, de l'attraction maximale des globulites, ou de leur alignement cristallitique et de leur transformation primitive. L'attraction maximale des globulites peut être et rester orthoédrique, et dans ce cas la forme primitive du cristal ou du cristalloïde sera toujours ramenable à des axes rectangulaires; mais l'accroissement maximal du cristal est indépendant de cette circonstance: les axes maximaux, les arêtes maximales ou les zones maximales n'ont pas besoin d'être inclinés entre eux de  $90^\circ$ .

Si l'on prend en général la forme de clivage des cristaux pour leur forme primitive, l'accroissement n'est donc pas tellement lié

à cette forme, qu'un même solide de clivage ne puisse aller de compagnie avec des configurations très diverses ou même avec un accroissement maximal différent des cristaux.

Les rapports des axes, la forme de clivage, la densité moléculaire relative, l'action sur la lumière et sur la chaleur dériveront principalement des causes primordiales, de l'attraction maximale des globulites combinée avec la résistance moléculaire extérieure; tandis que la forme cristalline spécifique, l'extension relative des faces et la facilité relative des clivages seront influencées davantage par des circonstances secondaires, surtout par l'attraction relative du cristal rudimentaire, par sa position spéciale dans le magma et par les modifications physiques de ce dernier.

Aussi longtemps que la même substance se séparera du même magma, sous les mêmes conditions physiques, la forme primitive de la combinaison et l'accroissement local en chaque point de la surface devront rester constants. Il ne s'agit pas ici, bien entendu, d'une invariabilité absolue des conditions physiques, mais plutôt d'oscillations constantes et comprises entre des limites relativement étroites.

Mais si les relations entre la force de cristallisation interne et la résistance extérieure changent d'une manière durable, il en résultera une action correspondante et constamment progressive sur la forme du cristal ou du cristalloïde. L'accroissement local éprouvera des changements continus et qui seront différents pour des points dissemblables, de sorte qu'un nouveau mode de croissance maximale se prononcera de plus en plus. Néanmoins, le rapport des axes de la forme primitive pourra encore rester le même, bien que les rapports de grandeur de la forme d'ensemble soient devenus tout autres. Mais si le changement de l'état moléculaire extérieur, tout en étant continu, a une valeur différente pour chacune des directions maximales de la substance qui se sépare de la masse, le rapport spécifique et même le rapport général des axes, et par suite la condition fondamentale de l'individualisation physique, pourront finalement être altérés et modifiés d'une manière persistante.



Il est clair que chacun de ces changements pourra se produire, non-seulement comme transition momentanée ou périodique, mais aussi comme état durable ou primaire, auquel correspondra alors une série cristalline particulière, avec ses modifications déterminées par des fluctuations secondaires.

D'après ce qui précède, une différence de forme primitive, chez une seule et même substance, devra se produire ou s'observer d'autant plus rarement, que les relations générales entre l'activité moléculaire interne et externe sont plus uniformes, que les magmas sont de nature plus semblable, que les résistances moléculaires des différentes solutions d'où les cristaux se séparent sont plus analogues.

Du reste, dans le cas même où ces magmas sont en général semblables, où les résistances ne varient que d'une manière insignifiante et entre des limites étroites, certaines substances seront pourtant beaucoup plus sensibles à ces variations que certaines autres, suivant que l'activité moléculaire interne se rapproche ou non de l'activité moléculaire externe. C'est chez ces substances très impressionnables dans leurs conditions de cristallisation, que nous aurons donc le plus de chances de rencontrer un riche développement morphologique et de pouvoir réaliser un changement de la forme primitive par de simples modifications du magma extérieur; ce sont aussi les mêmes substances qui, en cas de variations plus considérables de la résistance extérieure, seront le plus facilement entravées dans leur cristallisation et qui se présenteront ainsi le plus fréquemment à des états de développement imparfait, sous la forme de cristallites ou de cristalloïdes.

---

Après ces explications générales, il ne nous sera pas difficile de reconnaître dans les formes de la Pl. V (fig. 2 à 20) des cristalloïdes qui, sous l'influence d'une résistance extérieure croissante, ont pris dans certaines directions un accroissement maximal égal ou inégal. Chez la plupart, ces directions sont constantes; chez d'autres (fig. 7 à 12), les courbures des formes dénotent

une variation continue des directions de la croissance maximale. Les premiers indiquent en général, par leurs formes, des rapports d'axes rhombiques; les corps primitifs auraient, d'après cela, été formés par des globulites qui exerçaient des attractions maxima orthoédriques, mais d'intensité inégale. Le rapprochement originel des globulites, ainsi que l'attraction qui a présidé à l'accroissement ultérieur, n'ont toutefois pas eu lieu exclusivement selon ces directions, comme le démontre clairement l'auréole de rayons. D'après cela, on n'est nullement autorisé à regarder, sans autre preuve, la forme rhombique du noyau comme la forme primitive; elle est essentiellement une *forme d'accroissement*, dont les contours extérieurs ne laissent rien conclure au sujet de la correspondance qui peut exister entre elle et la vraie forme primitive. En général, d'ailleurs, cette forme primitive ne sera pas la même dans tous les cas, et, qui plus est, chez un seul et même cristalloïde elle pourra changer graduellement du dedans au dehors, de façon que le noyau central sera par exemple une table ou une pyramide rhombique bien limitée, tandis que les globulites périphériques ne montreront peut-être qu'une simple expansion ellipsoïdale. On pourra le mieux se faire une idée de ces relations à l'aide de la série de degrés de développement que représentent les fig. 3 à 6, et à laquelle peuvent aussi être rattachées les fig. 13 à 17, avec toutes les modifications intermédiaires. La fig. 6 est une table rectangulaire simple, à angles et arêtes arrondis; c'est proprement un cristal rudimentaire, ne montrant aucune espèce de division ou d'articulation. A raison de sa double réfraction et des formes de passage, ce cristal doit être regardé comme rhombique. Pour le dessin on a choisi une forme particulièrement régulière; la plupart ont les côtés légèrement concaves, à peu près comme ceux de la fig. 3. Dans la fig. 5, une forme tout à fait semblable se voit comme noyau, auquel s'ajoutent ensuite des branches d'accroissement à disposition rhombique. L'auréole qui, dans les deux laitiers, entoure ordinairement les cristalloïdes à forme de Diatomées, se montre, sous un fort grossissement, finement granuleuse, surtout au voisinage de

la partie centrale. Par ses lignes déliées, elle nous indique indubitablement la direction dans laquelle l'attraction s'est exercée et la distance à laquelle elle s'est fait sentir. Je rappellerai à cette occasion les observations analogues faites sur les cristallites du soufre. La direction est en général centrale, la distance est en raison inverse de l'extension relative du noyau, mais en raison directe de sa masse relative. L'auréole peut donc être rapportée à une action de masse suivant la loi générale de l'attraction. C'est dans la partie moyenne du cristalloïde que les rayons sont le plus distinctement granulés, et il est probable qu'ici l'attraction des globulites individuels a été le plus intense. Mais, si nous admettons que la forme primitive corresponde en général à la forme du cristalloïde, c'est aussi dans cette direction que doivent se trouver la plus grande condensation, la plus petite extension, la plus forte attraction des globulites.

En regardant l'ellipsoïde d'élasticité comme représentant les rapports d'axes de la forme primitive, il résulte des recherches optiques que, dans les cristalloïdes à articulation rectangulaire, les solides primitifs ou les directions maximales originelles des globulites doivent correspondre aux directions dominantes d'accroissement, tandis que dans les cristalloïdes à articulation rhombique ces directions sont inclinées entre elles sous des angles déterminés.

Il suit toutefois aussi des propriétés optiques que, dans les fig. 6 et 13, on ne doit pas conclure à une forme exactement quadratique des solides primitifs. On doit se garder d'ailleurs d'attribuer aux diversités de forme, chez ces cristalloïdes, la signification que nous attachons ordinairement, chez les individus complètement développés, à une différence de système cristallin. Nous avons affaire ici à des états de cristallisation très irritables, et il est probable que les modifications des formes primitives, tout comme les diversités des formes d'accroissement, dépendent d'une différence des conditions de résistance extérieure, plutôt que d'une différence de la force de cristallisation intrinsèque. Si cette dernière hypothèse devait être admise, il y aurait, en présence de la grande variété d'angles et de formes d'accroissement, à assigner

une tendance spéciale d'individualisation presque à chacun des cristalloïdes qu'on rencontre dans ces laitiers. En règle générale, on ne doit pas perdre de vue, dans l'étude des cristallites, que, pour ces états embryonnaires de cristallisation, la notion de l'isomorphisme a, ou du moins peut avoir, une signification beaucoup plus étendue que pour les vrais cristaux. Tout ce qu'il est provisoirement permis de conjecturer à cet égard, c'est qu'une attraction cristallitique, une croissance cristallitique, peut se produire aussitôt que les conditions générales, pour un certain système cristallin, sont les mêmes chez le corps attirant et chez le corps attiré. Je crois qu'il doit rester douteux si la constitution moléculaire chimique est entièrement identique dans tous les globulites qui composent un cristallite.

Une forme d'accroissement remarquable est représentée par la fig. 7; les six branches ne se trouvent pas dans le même plan, mais elle ne sont pas non plus inclinées entre elles avec une régularité de nature à faire supposer une forme primitive hexagonale. Il n'y a d'ailleurs aucun exemple de cristallites hexagonaux dans ce laitier. Peut-être la forme en question doit-elle être regardée comme un assemblage macliforme de cristalloïdes rhombiques.

Les fig. 8 et 9 ont une articulation analogue à celle des cristalloïdes rhombiques (fig. 3—5) mentionnés précédemment; toutefois, la courbure parabolique des branches indique une variation continue de l'accroissement maximal. Il en est à peu près de même des fig. 10, 11 et 12; seulement, ici, on n'observe pas d'articulation centrale: ce sont des cristaux rudimentaires simples, qui, sous l'influence d'une résistance progressivement croissante, ont fini par se développer exclusivement ou essentiellement aux arêtes, aux angles ou suivant les axes maximaux doués à un degré plus élevé, en raison de la constitution mécanique de la forme primitive, de l'attraction cristalline. La nature de cet accroissement est d'ailleurs restée la même pour toute la forme et fondamentalement cristalline, c'est-à-dire que les globulites se sont attirés, transformés et assemblés en agrégat cristallin homogène. Quant à savoir si la transformation polyédrique a été aussi complète

que dans les cristaux arrivés au plus haut degré de développement, c'est ce qu'il est impossible de décider; en tout cas, la délimitation de la forme totale reste encore très indéterminée ou variable, en sorte que, par exemple, la détermination certaine du système auquel appartiennent de pareils cristaux rudimentaires semble tout à fait impraticable. J'ai proposé ailleurs la dénomination de *microlithes* pour des rudiments indéterminables de cristaux, et je crois que cette dénomination serait aussi très convenablement appliquée ici, attendu qu'elle ne tranche pas la question de savoir si la constitution mécanique de ces productions est ou non entièrement analogue à celle des cristaux proprement dits.

Si les formes dont il vient d'être question sont spécialement propres à nous faire connaître les relations entre les cristalloïdes et les cristaux rudimentaires, le même laitier nous permet aussi, d'un autre côté, d'étudier la connexion des cristallites proprement dits avec les cristalloïdes. Il n'y a pas à douter qu'ici également un certain passage (au fond un état intermédiaire entre les fig. 1 et 2 de la Pl. V) ne puisse exister, bien qu'il soit moins facile de l'observer directement. On doit considérer que probablement, par la séparation des cristalloïdes, l'état du magma a d'abord été modifié, de telle façon qu'il n'a plus pu se produire ensuite qu'une simple dévitrification globulitique. Or, si l'action mécanique est restée essentiellement la même pendant la formation des cristalloïdes et pendant celle des cristallites, la nature physico-chimique des éléments individuels a pourtant changé entretemps d'une manière trop sensible pour que l'on doive s'attendre à un épimorphisme, c'est-à-dire au passage, chez un seul et même corps, de l'état de cristalloïde à celui de cristallite. En outre, un pareil passage ne pourrait tomber sous l'observation que dans des conditions très favorables, car, en général, les cristallites extérieurs cacheront à la vue le noyau cristalloïdique interne. Je n'en crois pas moins devoir noter expressément que j'ai cherché en vain de semblables passages dans le laitier de Pont-l'Evêque.

Parmi les formes considérées jusqu'ici, les microlithes des fig. 6, 10, 11 et 12 sont donc les plus rapprochés des cristaux, et

si nous sommes en droit de ramener toutes les modifications mentionnées à l'accroissement de la résistance extérieure par la solidification lente du magma, ces microlithes doivent constituer dans le laitier de Pont-l'Evêque le produit des premières, des plus anciennes séparations, tandis que les microlithes foncés, à articulation rectangulaire simple, que nous montre la fig. 1 de la Pl. V, représentent les dernières et plus faibles manifestations de la tendance à l'individualisation. Nous avons déjà signalé l'incertitude qui subsiste au sujet de la constitution moléculaire chimique de ces divers produits; mais, d'un autre côté, la circonstance, par exemple, que les cristallites proprement dits ont une couleur foncée, tandis que les cristalloïdes et les microlithes ont l'aspect clair, vitreux, ne suffit probablement pas pour conclure à une différence de composition chimique.

Il nous reste maintenant encore à signaler, parmi les cristalloïdes du laitier brun, les formes remarquables qui sont représentées, sur la Pl. V, par les fig. 19 à 30. Ces formes constituent incontestablement des séries de développement tout à fait distinctes, non-seulement par leur configuration spéciale, mais aussi par leur localisation dans la masse. Elles n'ont pris naissance qu'en certains points du laitier, mais là, on les voit de nouveau rassemblées par centaines. Il y a à distinguer deux de ces groupes localement circonscrits, dont l'un est représenté par les fig. 19 à 21 et l'autre par les fig. 22 à 29 ou 30. Ces groupes se trouvent toutefois à peu de distance l'un de l'autre, et tous les deux à proximité de la croûte extérieure de la masse; dans la partie vitreuse centrale du laitier je n'ai pas observé de pareilles formes: du reste, je ne disposais pour mes recherches que d'un fragment assez petit.

Les formes 19 à 21 sont, pour ainsi dire, à la limite entre les cristalloïdes et les microlithes. Dans la fig. 19 l'aspect divergent, gerbiforme, du tronc principal indique un changement progressif de l'accroissement maximal. Au sujet de la forme primitive, il est à peine permis d'émettre une conjecture; tandis que la partie centrale de la fig. 19 montre une articulation rhombique, nous

trouvons dans la fig. 20 un noyau ayant distinctement la forme d'une étoile hexagonale.

La série d'états de développement représentée par les fig. 22 à 29 est peut-être celle qui se laisse ramener le plus difficilement aux vues théoriques simples auxquelles nous a conduits jusqu'ici l'étude des cristallites. Ces formes se trouvent aussi rapprochées en grand nombre les unes des autres, et la plupart se font remarquer par une division binaire ou ternaire, comme on peut le voir dans les figures. Deux pièces d'égale grandeur, ordinairement cruriformes, sont placées à une petite distance vis-à-vis l'une de l'autre, soit sans pièce intermédiaire, soit séparées par une troisième pièce, médiane, à limitation propre, et qui est le plus souvent, comme les cristalloïdes décrits précédemment (fig. 17), en forme de fuseau. Quelquefois les deux jambages latéraux affectent aussi une forme analogue (fig. 23). La direction de la dernière attraction est, comme on voit, en général perpendiculaire à la direction longitudinale des pièces latérales. La terminaison de celles-ci, vers le haut et vers le bas, ne se distingue ordinairement que très mal ou pas du tout, mais elle devient très apparente entre les nicols croisés, car ces pièces latérales, aussi bien que la pièce du milieu, lorsqu'elle existe, montrent la double réfraction bien caractérisée. Dans le fuseau médian on voit ordinairement une bulle gazeuse obscure. Lors même que ce fuseau manque, les jambages latéraux sont encore souvent placés symétriquement par rapport à une pareille bulle, autour de laquelle s'étendent alors des lignes ellipsoïdales déliées, comme si la masse vitreuse avait été comprimée par l'attraction mutuelle des jambages latéraux (fig. 27, 28). Cette partie centrale ne montre alors pas la double réfraction. Pour l'interprétation de ces formes remarquables, il y a encore à tenir compte de la présence, au milieu d'elles, d'une foule de petits cristallites simplement hexagonaux, semblables à celui qui est représenté fig. 30. Bien que ces cristallites étoilés aient la même grandeur que les formes dont il vient d'être question, il est pourtant nécessaire, pour observer leur structure et leurs fines

ponctuations, telles qu'on les voit dans la figure, d'employer un grossissement très fort (1000 fois) et d'un bon pouvoir de pénétration. Les étoiles sont toujours, même lorsqu'elles n'ont pas une position perpendiculaire à l'axe de l'instrument, à réfringence simple. Relativement à leur connexion avec les formes qui les entourent, je n'ai pas encore d'opinion bien arrêtée; je ne doute pas néanmoins qu'elles n'appartiennent à la même série de développement, dont elles constitueraient le terme initial et le plus imparfait, de nature proprement cristallitique. Les formes de passage entre les étoiles et les cristallites ternaires ne font pas non plus défaut, mais, par suite de leur petitesse et de leur complication, elles ne peuvent être interprétées d'une manière certaine. C'est ainsi, notamment, qu'on trouve des entre-croisements de lamelles hexagonales, qui me paraissent être une forme de passage entre les fig. 30 et 22. Mais, tous ceux qui ont manié le microscope savent combien il est difficile, avec un grossissement si considérable, d'arriver à quelque certitude au sujet de formes compliquées, lorsqu'elles ne sont pas étendues principalement dans un même plan. Il est probable que ces formes de passage indéterminables sont précisément les termes de la série de développement chez lesquels, par l'influence des variations de la résistance, a dû se produire un changement continu de l'accroissement maximal. Elles sont placées par conséquent à la limite entre les cristallites et les cristalloïdes. Là, seulement, où l'accroissement est redevenu à peu près uniforme, cristalloïdique, nous trouvons aussi de nouveau un plan maximal, qui nous permet de reconnaître les formes, en dépit de leur petitesse, d'une manière distincte. La division binaire ou ternaire des formes pourrait, ce me semble, être expliquée par l'attraction mutuelle et le groupement hémitrope des cristalloïdes; mais, du reste, je crois devoir répéter, encore une fois, que mon opinion n'est pas fixée sur la phase de développement de ces formes.

---



SUR LA  
MORT DES CELLULES VÉGÉTALES

PAR

L'EFFET D'UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE,

PAR

HUGO DE VRIES.

---

Dans un Mémoire considérable sur la limite supérieure de température de la vie végétale (*Flora*, 1864, pag. 5), M. Sachs a déterminé pour un grand nombre de plantes la chaleur la plus élevée qu'elles peuvent supporter pendant peu de temps sans danger pour leur vie, et il a examiné les changements que manifestent dans leurs caractères visibles et dans leur pouvoir diffusif les cellules tuées par une chaleur trop forte. Depuis lors, cette question n'a plus été que rarement touchée, et seulement à l'occasion de recherches sur d'autres sujets.

J'ai déjà communiqué antérieurement mes expériences sur la limite de température de la vie végétale (*Arch. néerl.*, V, pag. 385); aujourd'hui, je me propose de faire connaître les résultats de quelques recherches sur les changements qui se produisent dans les cellules quand cette limite est franchie, et de comparer ces changements, au moins en ce qui concerne le protoplasma, avec ceux qui s'observent lorsque la mort est amenée par d'autres causes. A la fin de mon Mémoire, j'essaierai de jeter quelque jour sur les modifications moléculaires qui accompagnent la mort

du protoplasma des cellules végétales, en prenant pour guides, d'une part, la théorie développée par M. Sachs, dans son *Handbuch der Experimentalphysiologie der Pflanzen*, sur la structure moléculaire du protoplasma, et, d'autre part, les idées émises par M. Hermann, dans son *Grundriss der Physiologie des Menschen*, au sujet du rôle que les matières albumineuses jouent, suivant toute probabilité, dans tous les corps protoplasmiques, tant des animaux que des végétaux.

### I. Changements de la paroi cellulaire.

Tout le monde sait que les tissus des plantes, après avoir été plongés quelque temps dans l'eau bouillante, ont perdu leur fraîcheur et sont devenus tout à fait mous. Comme, d'après les recherches de M. Hofmeister, la fraîcheur d'un tissu est due à la fermeté des parois des cellules, il est clair que par l'ébullition cette fermeté est détruite, on du moins considérablement diminuée. Ce changement de la paroi cellulaire est le même que celui auquel donne lieu la mort par le dégel rapide. Sa nature, dans le cas où il est le résultat du dégel, a été étudiée avec soin par M. Sachs (*Berichte der K. Sächs. Gesellsch. d. W.*, 1860, pag. 1—50). Ici, je m'occuperai uniquement de la question de savoir quelles sont les températures les plus basses qui, dans diverses conditions, peuvent effectuer ce changement.

Cinq tronçons de racines de *Stratiotes aloides*, longs chacun de 380,5 mm., ont été tenus une demi-heure dans l'eau bouillante; après ce traitement, ils étaient tout à fait mous, et leur longueur n'était plus, en moyenne, que de 376,0 mm.: le raccourcissement avait donc été de 1,2 pCt. Des tronçons de racines de la même espèce (longs de 200,0 mm.), placés pendant une demi-heure dans de l'eau à 51,0—52,5 degrés C., n'avaient rien perdu de leur fraîcheur ni de leur longueur. D'autres fragments, de la même longueur, qui étaient restés une demi-heure dans de l'eau à 52,5—54°,0 C., étaient devenus un peu flasques et ne mesuraient plus que 199,5 mm.: raccourcissement 0,25 pCt. La limite se

trouve donc entre  $52^{\circ},0$  et  $54^{\circ},0$ , et à peu de distance au-delà de la limite le changement est moins fort qu'à  $100^{\circ}$ .

Quand on chauffe des tranches du tissu de racines ou de rhizomes charnus, à  $50^{\circ}$  ou un peu au-dessus, dans de l'eau d'une température constante, les changements visibles, qui traduisent le changement intime de la paroi cellulaire, ne se manifestent qu'au bout de quelque temps et seulement peu à peu. Les changements visibles, dont il s'agit ici, concernent l'état d'infiltration et la flexibilité du tissu; cette dernière propriété, presque nulle dans le tissu frais et saturé d'eau, peut atteindre un degré assez élevé. A l'aide de ces caractères, j'ai cherché, pour les racines ou rhizomes charnus de différentes plantes cultivées, la température la plus basse à laquelle, dans l'eau et après une exposition de  $1\frac{1}{2}$  heure, la paroi cellulaire est modifiée. Les tranches avaient 1 cm. d'épaisseur et, en général, 6—8 cm. de diamètre. La limite de température trouvée dans ces expériences a été: pour le Radis noir, la Rave, le Chou-rave, la Carotte et le Persil, entre  $46^{\circ}$  et  $48^{\circ}$  C.; pour le Radis blanc et la Rave longue, entre  $48^{\circ}$  et  $50^{\circ}$ .

Des plantes semées en pots et âgées de 2—3 mois furent plongées pendant une demi-heure, avec leurs tiges et leurs feuilles, dans de l'eau à différentes températures constantes. Lorsque la température de l'eau était de  $48^{\circ},5$  C., les plantes, au sortir de l'eau, avaient conservé leur fraîcheur, mais après une exposition de 8 heures à l'air elles commençaient à se flétrir, et au bout de 24 heures elles étaient tout à fait flasques et déjà en partie desséchées <sup>1)</sup>. Si la température s'élevait à  $50^{\circ},0$ , les plantes étaient déjà flétries en sortant de l'eau; à  $52^{\circ},0$ , elles pendaient également, et plus que les pieds de la même espèce chauffés à  $50^{\circ}$ ; à  $54^{\circ}$ , la flaccidité était encore plus prononcée. Les plantes chauffées dans de l'eau à  $54^{\circ}$  et à  $56^{\circ}$  différaient peu, par l'aspect extérieur, des plantes

---

<sup>1)</sup> Cet état de flaccidité et le dessèchement doit être attribué, comme on le verra plus loin, à ce que le protoplasma avait été tué par la chaleur et à ce que, par suite, la paroi cellulaire elle-même avait bientôt perdu sa fraîcheur.

bouillies. La température-limite était donc située entre 48°,5 et 50°,0 pour ces espèces, savoir: *Phaseolus haematocarpus*, *Pisum sativum*, *Lupinus albus*, *Tropaeolum majus*, *Cannabis sativa* et *Agrostemma Githago*. En opérant de la même manière sur *Polygonum Fagopyrum*, *Convolvulus tricolor*, *Coriandrum sativum* et *Secale Cereale*, je trouvai la limite entre 50°,0 et 52°,0; les phénomènes furent d'ailleurs semblables à ceux qu'avaient offerts les espèces précédentes.

De toutes ces expériences il résulte, que la limite de température n'est pas la même pour toutes les espèces et pour tous les organes, et que, immédiatement au-dessus de cette limite, le changement, en un temps égal, est moins considérable que celui qui a été provoqué par des températures plus élevées. Ce dernier résultat mérite d'être développé un peu plus, vu qu'il fait mieux connaître la nature de la limite cherchée.

Le raccourcissement du tissu donne le moyen de suivre, la mesure à la main, le changement de la paroi cellulaire. Des portions de tiges et de feuilles adultes de différentes plantes furent immergées, pendant un temps déterminé, dans de l'eau à des températures très diverses, mais constantes; je leur donnai, avant l'expérience, une longueur commune de 200,0 mm.; la longueur après l'expérience se voit dans le tableau suivant:

|   | Durée de       |     |       |       |       |       |
|---|----------------|-----|-------|-------|-------|-------|
|   | l'échauffement | 50° | 55°   | 60°   | 70°   | 100°  |
|   | en minutes.    |     |       |       |       |       |
| <i>Geranium cinereum</i> (vieux pétioles)..       | 10             | 200 | 200   | 200   | 200   | 199   |
|   | 30             | 200 | 200   | 200   | 200   | 199   |
| <i>Scirpus maritimus</i> (feuilles).....          | 10             | 200 | 200   | 200   | 200   | 199   |
|   | 30             | 200 | 200   | 200   | 200   | 199   |
| <i>Hemerocallis fulva</i> (feuilles).....         | 10             | 200 | 200   | 199,5 | 199,5 | 199   |
|   | 30             | 200 | 200   | 199,5 | 199   | 199   |
| <i>Solanum nigrum</i> (jeunes tiges).....         | 10             |     | 200   |       | 199   | 196,5 |
|   | 30             | 200 | 199,5 |       | 199   | 195,5 |
| <i>Cirsium monspessulanum</i> (jeunes tiges)..... | 10             | 200 | 200   | 199,5 | 199,5 | 198   |
|   | 30             | 200 | 200   | 199,5 | 199,2 | 198   |
| <i>Helianthus annuus</i> (tiges).....             | 10             | 200 | 199,5 | 199,5 | 199   | 199   |
|   | 30             | 200 | 199,5 | 199,5 | 199   | 198   |

|  | Durée de       |     |       |       |       |     |
|--|----------------|-----|-------|-------|-------|-----|
|  | l'échauffement |     |       |       |       |     |
|  | 50°            | 55° | 60°   | 70°   | 100°  |     |
|  | en minutes.    |     |       |       |       |     |
| Phaseolus haematocarpus (jeunes tiges) .....                   | 10             | 200 | 200   | 199,5 | 198,5 | 181 |
|  | 30             | 200 | 200   | 199,5 | 198,2 | 181 |
| Phaseolus haematocarpus (tige étiolée sans axe hypocotyle).... | 10             | 200 | 200   | 198   | 195   | 181 |
|  | 30             | 200 | 197   | 197   | 194   | 180 |
| Phaseolus haematocarpus (axe hypocotyle étiole).....           | 10             | 200 | 200   | 199   | 199   | 196 |
|  | 30             | 200 | 199,5 | 198,5 | 198,5 | 196 |

Ce tableau montre très clairement que le changement, en des temps égaux, est d'autant plus grand que la température est plus élevée, et que, à une température déterminée, il ne se produit pas subitement, mais peu à peu. La proportion d'eau et l'âge ont de l'influence sur l'étendue du changement, car les tissus jeunes et riches en eau se raccourcissent plus que les tissus plus vieux et moins gorgés d'eau. Le fait que, chez quelques espèces du tableau, la limite prend une valeur différente lorsque la durée du séjour dans l'eau chaude n'est pas la même, s'explique, quand on considère que la quantité d'eau imbibée augmente pendant l'expérience, et que la limite de température est d'autant plus basse que le tissu contient plus d'eau d'imbibition (Sachs, *Flora* 1864, p. 33).

Si l'on fend suivant leur longueur des tronçons de jeunes tiges de *Phytolacca decandra*, de manière à les diviser en trois parties égales retenant chacune de l'épiderme et du parenchyme, ces bandes s'enroulent en hélice dans l'eau froide, par l'effet de l'absorption qui a lieu dans les parois des cellules; le parenchyme se trouve par suite au côté convexe. Porte-t-on alors les bandes dans l'eau bouillante, les parois des cellules perdent leur consistance, et par conséquent les bandes se déroulent. Pour étudier par cette méthode la limite du changement de la paroi cellulaire, j'ai placé de pareilles bandes, après qu'elles s'étaient saturées d'eau à 19° C., dans de l'eau à diverses températures constantes, et j'ai compté les tours de spire, d'abord avant l'introduction dans l'eau chaude, puis, après, toutes les cinq minutes. Le tableau suivant contient les résultats de cette expérience.

| Température de l'eau | Tours de spire:               |        |                               |    |    |                               |
|----------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|----|----|-------------------------------|
|                      | Avant:                        | Après: |                               |    |    |                               |
|                      |                               | 10     | 15                            | 20 | 25 | 35 min.                       |
| A 55°,0 C.           | 4                             | 2½     | 1 <sup>7</sup> / <sub>8</sub> | 1½ |    |                               |
| B 52,5               | 3½                            | 2¾     | 2 <sup>1</sup> / <sub>8</sub> | 1¾ |    |                               |
| C 50,0               | 4½                            | 4¾     | 4                             | 3½ | 2¾ |                               |
| D 48,0               | 3 <sup>3</sup> / <sub>8</sub> | 4      | 4                             |    | 2¾ | 2 <sup>2</sup> / <sub>8</sub> |

On voit que, à 55°,0 et à 52°,5, le déroulement commençait immédiatement et atteignait peu à peu son maximum; à 48°,0 et à 50°,0, au contraire, l'enroulement et par conséquent la tension entre le parenchyme et l'épiderme augmentaient d'abord, par suite d'une nouvelle absorption d'eau par la paroi cellulaire, mais après un certain temps, plus court à 50°,0 et plus long à 48°,0, cette augmentation cessait, pour faire place au déroulement, c'est-à-dire, à une perte de consistance. Une bande qui, après s'être saturée dans l'eau froide, était restée pendant 10 minutes dans de l'eau à 48°, où elle avait augmenté le nombre de ses tours de spire, fut portée ensuite dans de l'eau à 19°; elle y conserva pendant plus de 24 heures sa fraîcheur et le surcroît d'enroulement qu'elle avait pris à 48°. Des températures qui, appliquées pendant peu de temps, ne modifient pas la paroi cellulaire d'une manière sensible, peuvent donc devenir nuisibles lorsque leur action se prolonge; la cause en est évidemment l'accroissement de la quantité d'eau d'imbibition pendant le séjour dans l'eau chaude.

Le temps pendant lequel un organe peut supporter une température élevée, dont l'action suffisamment continuée amènerait la mort, dépend d'ailleurs, ainsi que M. Sachs l'a déjà remarqué dans ses expériences sur la limite de température (*Flora*, 1864, pag. 11), de l'âge et de la nature de cet organe.

Je passe maintenant à la question de savoir, si la température la plus basse à laquelle la consistance de la paroi cellulaire se trouve détruite, est la même que la température-limite de la vie des plantes. La comparaison des expériences décrites p. 247 avec les limites que j'ai données antérieurement <sup>1)</sup> pour la vie

<sup>1)</sup> *De invloed van de temperatuur op de levensverschijnselen der planten*, 1870, pag. 16, 17.

de ces espèces, peut fournir la réponse à cette question. Dans le tableau suivant, je mets en regard l'une de l'autre les deux limites en question. La colonne I contient les températures entre lesquelles est comprise la limite relative à la vie des plantes, la colonne II, celles entre lesquelles se trouve la limite relative au changement de la paroi cellulaire (en  $\frac{1}{2}$  heure). Les deux séries d'expériences ont eu lieu dans l'eau.

|                                      | I.               | II.        |
|--------------------------------------|------------------|------------|
| <i>Phaseolus haematocarpus</i> ..... | 44,1—45,8°C..... | 48,5—50,0° |
| <i>Lupinus albus</i> .....           | 44,1—45,8 .....  | 48,5—50,0  |
| <i>Tropaeolum majus</i> .....        | 44,1—45,8 .....  | 48,5—50,0  |
| <i>Cannabis sativa</i> .....         | 44,1—45,8 .....  | 48,5—50,0  |
| <i>Agrostemma Githago</i> .....      | 44,1—45,8 .....  | 48,5—50,0  |
| <i>Polygonum Fagopyrum</i> .....     | 44,1—45,8 .....  | 50,0—52,0  |
| <i>Convolvulus tricolor</i> .....    | 44,1—45,8 .....  | 50,0—52,0  |
| <i>Secale Cereale</i> .....          | 46,5—48,5 .....  | 50,0—52,0  |

La température-limite pour le changement de la paroi cellulaire (dans l'eau et après une demi-heure) est, comme on voit, toujours de quelques degrés plus élevée que la limite de la vie; la cause de la mort des plantes, sous l'influence de la chaleur, doit donc être cherchée dans la mort du protoplasma.

Des racines de *Stratiotes aloides*, qui avaient séjourné une demi-heure dans de l'eau à  $50^{\circ}$ , étaient encore tout à fait fraîches d'aspect; introduites dans une dissolution de la matière colorante rouge des betteraves, elles se teignirent au bout de quelque temps en rouge foncé, ce qui prouve que leur protoplasma était tué. Dans cette expérience aussi, la limite pour le changement de la paroi cellulaire était donc située plus haut que la limite de la vie.

Pour des tissus très aqueux, il se pourrait que les deux limites coïncidassent; mais, jusqu'ici, on ne sait rien à cet égard.

La connaissance du fait, que la limite de température pour la paroi cellulaire dépasse la limite relative à la vie, conduit à quelques expériences intéressantes.

Des pieds vigoureux de *Cannabis sativa*, *Convolvulus tricolor* et *Phaseolus vulgaris*, cultivés en pots, furent tenus pendant un quart d'heure, tiges et feuilles, dans de l'eau à  $48^{\circ},0$  —  $48^{\circ},5$ . Les

feuilles ayant alors été essuyées avec précaution, les plantes furent placées sous une cloche de verre, dans un espace saturé de vapeur d'eau. Pendant les deux premiers jours elles restèrent fraîches et vertes, les plus jeunes feuilles seules avaient pris une légère teinte brunâtre; au bout de quatre jours, toutes les feuilles étaient encore fraîches d'aspect, mais leur couleur avait entièrement passé au brun, et, au toucher, elles se montraient très flexibles. La cloche fut alors enlevée: douze heures après, les plantes étaient entièrement desséchées. Pendant cette expérience la température était de 17° C. Le protoplasma des cellules avait donc été tué par la chaleur, tandis que les parois des cellules n'avaient pas éprouvé d'altération directe. Cette expérience fait voir que des plantes dont le protoplasma a été tué, qui sont par conséquent mortes elles-mêmes, peuvent conserver pendant quelque temps tout l'aspect de plantes vivantes, à condition que les parois de leurs cellules ne soient pas altérées. Cela avait déjà été observé par M. Sachs (*Flora*, 1864, pag. 11), qui, dans ses recherches sur la limite de température de la vie végétale, trouva que l'effet nuisible d'une température très peu supérieure à la limite ne se manifestait sur les plantes qu'après un certain laps de temps.

Ayant pris de jeunes plantes de *Phaseolus vulgaris*, que j'avais fait germer dans l'eau sans aucun mélange de terre, j'en tins les racines pendant 1 minute dans de l'eau à 54°,5 C., ce qui suffit pour tuer le protoplasma des cellules. Ensuite les racines furent mises dans de l'eau à la température ordinaire (17°C), de manière que la partie échauffée plongeât seule dans le liquide; la formation de racines adventives fut entièrement empêchée. Pendant cinq jours toutes les parties restèrent fraîches, aussi bien les feuilles, qui se trouvaient à l'air, que les racines. L'absorption de l'eau nécessaire à la transpiration était indiquée par l'abaissement du niveau du liquide dans le vase, comparativement à celui d'un autre vase tout semblable, mais ne contenant pas de plantes. Le sixième jour, les feuilles inférieures commencèrent à se flétrir et à pendre, et quelque temps après les racines elles-mêmes étaient devenues flasques.



Plusieurs pots, dans lesquels croissaient des pieds de *Calendula officinalis*, furent introduits dans un appareil d'échauffement, de manière que seulement la terre et par conséquent aussi les racines recevaient l'action de la chaleur; celle-ci fut portée à 60° et maintenue ensuite constante, pendant une demi-heure, entre 60° et 62°. Après cela, les pots furent placés au soleil. Les feuilles ne tardèrent pas à se faner, mais, les pots ayant été bien arrosés, elles reprirent au bout de quelque temps toute leur fraîcheur. A l'aide d'arrosements répétés, cette apparence de santé se maintint pendant plusieurs jours, et il y eut même une couple de boutons à fleur qui s'ouvrirent. Mais après cinq jours, bien qu'on continuât à donner de l'eau, les feuilles commencèrent de nouveau à se flétrir, et quelque temps après, les plantes étaient entièrement desséchées.

Plusieurs autres espèces m'ont présenté ce même phénomène, savoir, que les feuilles des plantes dont les racines viennent d'être tuées par une chaleur ne dépassant pas beaucoup la température-limite de la vie, sont susceptibles de reprendre leur fraîcheur à la suite d'un arrosement.

## II. Changements du protoplasma à la température de l'ébullition.

Dans ce qui va suivre, j'entendrai par protoplasma l'élément fondamental, hyalin et incolore, à l'exclusion de toutes les parties accessoires qui s'y trouvent à l'état de mélange visible; parmi ces dernières, les seules auxquelles mes recherches s'appliquent également sont celles qui se composent essentiellement de la même matière que le protoplasma, savoir, le noyau cellulaire et les grains de chlorophylle. Là où il s'est agi, dans des cas douteux, de constater la présence d'un de ces trois corps, j'ai toujours eu recours à leur propriété d'absorber l'iode de ses dissolutions et de prendre avec lui une couleur plus foncée que celle du liquide ambiant. Par suite, je dis qu'un corps protoplasmatique est dissous, lorsque cette réaction ne se manifeste pas, même lorsque

les éléments accessoires, la fécule par exemple, subsistent encore.

Un corps protoplasmatique est, à l'état vivant, un „corps capable d'imbibition”<sup>1)</sup>, dont la proportion d'eau peut varier entre de larges limites, et qui est homogène, transparent et fortement réfringent. Dès qu'il est tué par l'ébullition, il a perdu ces caractères et s'est transformé en un corps moins transparent, trouble et granuleux, dont la proportion d'eau est contenue entre des limites si étroites, que ses variations n'entraînent plus un changement sensible du volume. En même temps, l'ébullition a ordinairement pour effet de contracter le protoplasma.

Cette contraction s'observe assez généralement dans les jeunes cellules; on y voit, quand on fait bouillir des tranches microscopiques ayant une épaisseur plus grande que celle d'une cellule, le protoplasma partout écarté de la paroi de la cellule, sous la forme d'un corps plus ou moins sphéroïde, à surface granuleuse et plissée. C'est ce que montrent, par exemple, le parenchyme médullaire du pédoncule très jeune de l'*Hyacinthus orientalis*, la moelle du pétiole très jeune du *Rheum compactum*, les jeunes cellules de l'*Hydrodictyon utriculatum*. Dans le parenchyme des pétioles du *Rheum caspicum* et du *Sium latifolium*, pris avant l'épanouissement du bourgeon, je n'ai pas trouvé de contraction après l'ébullition. Dans les tissus sans chlorophylle, le protoplasma des cellules adultes ne se contracte ordinairement pas par l'ébullition, par exemple, dans celui du pédoncule de l'*Hyacinthus orientalis*, du pétiole du *Rheum compactum*, de la moelle des feuilles de l'*Agave americana*; les cellules adultes très riches en protoplasma montrent quelquefois la contraction après l'ébullition; exemple, les poils radicellaires de l'*Hydrocharis Morsus Ranae*. Dans les cellules adultes qui contiennent de la chlorophylle, l'ébullition tantôt ne donne lieu à aucune contraction du protoplasma, et tantôt en produit une plus ou moins forte. C'est ainsi que la contraction a été nulle dans de vieilles cellules de l'*Hydrodictyon*

<sup>1)</sup> Par „corps capable d'imbibition” j'entends un corps pouvant absorber de l'eau et des matières dissoutes dans l'eau (ou d'autres liquides). et augmentant de volume par l'effet de cette absorption.

*utriculatum*, dans les cellules à chlorophylle des feuilles de l'*Agave americana*, du *Funkia japonica*, du *Solanum Dulcamara*, des feuilles étiolées ou vertes du *Zea Maïs*, et des cotylédons étiolés de l'*Helianthus annuus*: la contraction a été faible dans les cellules à chlorophylle des feuilles du *Phytolacca decandra*, de l'*Hyacinthus orientalis*, dans les cellules épidermiques du *Vallisneria spiralis*; la contraction a été forte dans les cellules à chlorophylle des feuilles de l'*Iris florentina*, du *Rheum compactum*, du *Sedum Fabaria*, des pétioles du *Pelargonium zonale*, et dans les cellules des *Spirogyra*, *Conferva* et autres Algues.

Dans beaucoup de cellules dont le protoplasma ne forme pas une masse pleine, mais seulement une couche close de toutes parts, comprise entre la paroi de la cellule et la vacuole, ce protoplasma ne montre aucune contraction apparente après l'ébullition. Cela peut tenir, ou bien à ce qu'il n'éprouve effectivement aucun retrait, ou bien à ce que la contraction produite est rendue invisible par l'adhérence du protoplasma à la paroi de la cellule. Pour trancher cette question, j'ai introduit les tissus qu'il s'agissait d'étudier dans des dissolutions salines d'une concentration telle, que les corps protoplasmiques abandonnaient partout la paroi, et que par conséquent l'adhérence était détruite. Ensuite, je faisais bouillir les tissus dans la solution employée. Or, dans la plupart des cas, le protoplasma éprouvait alors une nouvelle contraction, ce que je constatais, soit en dessinant certaines cellules avant et après l'ébullition, soit en déterminant, à ces deux instants, la longueur moyenne des diamètres des corps protoplasmiques. J'ai pu mettre de cette manière la contraction en évidence dans les corps protoplasmiques suivants, qui n'en montraient pas trace après une simple ébullition avec l'eau: dans les cellules médullaires sans chlorophylle des feuilles adultes de l'*Agave americana*, dans les cellules du parenchyme des Betteraves rouges, dans les cellules médullaires à chlorophylle du pédoncule du *Corydalis solida* et du jeune axe hypocotyle du *Phaseolus haematocarpus*. (Chaque fois après ébullition dans une dissolution de chlorure de sodium de 10 pCt.)

Fréquemment, toutefois, l'ébullition ne donne lieu à aucun

changement appréciable du volume, même après que le protoplasma a été isolé de la paroi, et alors la production d'une contraction réelle, bien que très faible, peut seulement être inférée de la circonstance, que la surface lisse du protoplasma vivant a fait place à une surface granuleuse et plissée. C'est ce qui arriva, par exemple, dans les cellules à chlorophylle du pédoncule du *Cypripedium insigne* et du pétiole du *Primula sinensis*. La même observation s'applique aux corps protoplasmiques pleins chez lesquels, sans le secours des dissolutions salines, l'ébullition ne fait pas apparaître de contraction bien sensible; on peut citer comme exemple les cellules du parenchyme des très jeunes pétioles du *Rheum caspicum*. Dans tous ces cas, par conséquent, l'adhérence du protoplasma à la paroi de la cellule empêche bien la manifestation extérieure de la contraction, mais l'ébullition n'en détermine pas moins un rapprochement mutuel des molécules solides du protoplasma; l'eau, qui en est alors nécessairement expulsée, se rend dans la vacuole, lorsque celle-ci existe; et dans le cas où le protoplasma est un corps plein, elle se loge probablement dans de petites fentes auxquelles la contraction a donné naissance.

La contraction n'a pas lieu seulement dans des cellules qui avant l'ébullition étaient à l'état d'intégrité: je l'ai aussi observée très fréquemment sur le protoplasma des cellules coupées en deux, même dans des cas où le protoplasma des cellules non atteintes par le scalpel ne se contractait pas; exemple, le pétiole très jeune du *Rheum caspicum*. Chez l'*Agave americana*, j'ai rencontré quelquefois, dans les chicots laissés par de vieilles feuilles, des endroits dont le tissu était évidemment malade, et où le protoplasma, tant des cellules à chlorophylle que des cellules médullaires, se contractait par l'ébullition.

Je crois que ces expériences nous autorisent à conclure que la diminution de la distance mutuelle des molécules solides par l'effet de l'ébullition, diminution qui entraîne une expulsion d'eau, est une propriété générale du protoplasma; quoique, dans beaucoup de cas, l'adhérence du protoplasma à la paroi de la cellule em-

pêche que ce rapprochement des molécules ait pour résultat une diminution visible du volume.

Les modifications d'aspect extérieur, que détermine l'ébullition, s'observent le mieux sur les corps protoplasmiques contractés directement par l'ébullition dans l'eau, ou sur ceux qui, après contraction dans une dissolution saline, ont été bouillis au sein de cette même dissolution. Moins une cellule renferme de métaplasma, mieux elle convient pour cette observation. On voit, par exemple, très distinctement ces modifications, en faisant contracter dans une dissolution saline les corps protoplasmiques de la moelle dépourvue de chlorophylle des feuilles adultes de l'*Agave americana*; ces corps, qui avant l'opération ressemblaient à des gouttelettes hyalines avec un noyau presque invisible, se présentent après l'ébullition comme de petits sacs membraneux, auxquels de grands plis ont fait perdre entièrement leur forme sphérique, dont la surface est rendue inégale par une multitude de petits plis et de granulations, et qui laissent facilement reconnaître le noyau obscur. Dans beaucoup d'autres cellules, dont le protoplasma n'éprouve pas un changement aussi prononcé, le noyau prend pourtant distinctement l'aspect granuleux et trouble; par exemple, dans les cellules médullaires du pédoncule très jeune de l'*Hyacinthus orientalis*, où, à l'état vivant, le noyau est hyalin. Au sujet de ces noyaux, j'ai observé que lorsqu'ils sont devenus troubles par l'ébullition, ils recouvrent leur apparence hyaline dans la potasse caustique concentrée, ce qui doit probablement être attribué à une égalité de puissance réfringente entre la solution alcaline et les granulations solides qui se sont formées.

La proportion d'eau contenue dans le protoplasma bouilli est resserrée entre des limites très étroites. Cela résulte du fait, que les dissolutions salines les plus concentrées ne déterminent jamais une diminution sensible de volume chez le protoplasma préalablement contracté par l'ébullition; quant à celui auquel l'ébullition n'a pas fait subir de contraction visible, il a également perdu sa propriété d'être contracté et isolé de la paroi cellulaire

par les dissolutions salines. A cet égard, mes nombreuses observations ont toutes donné le même résultat; je crois inutile d'en citer des exemples particuliers.

Je n'ai rencontré jusqu'ici que deux cas où les corps protoplasmiques tués par l'ébullition se contractaient sous l'influence de certains réactifs. Ces cas sont les suivants.

Dans le pédoncule commun adulte de l'*Hyacinthus orientalis* on trouve sous l'épiderme, d'abord des cellules à chlorophylle ovales-arrondies, puis, au-dessous, des cellules à chlorophylle allongées. Le protoplasma de ces dernières cellules ne se contractait pas par l'ébullition. En coupant des tranches minces tangentielles de ce tissu, les faisant bouillir, les mettant une heure dans de l'acide acétique concentré, les lavant, puis les portant sous le microscope dans une dissolution d'iode et d'iodure de potassium, j'observais que tous les corps protoplasmiques avaient subi une contraction et s'étaient détachés, sur tout leur pourtour, de la paroi de la cellule. Lorsque j'examinais les tranches au microscope avant le lavage, plongées dans l'acide acétique, le protoplasma était très difficile à distinguer; en laissant alors arriver lentement la solution iodée, je constatais que le protoplasma était encore, dans l'acide acétique, appliqué contre la paroi de la cellule, et qu'il se contractait peu à peu, en même temps qu'il se colorait en brun.

Dans le pédoncule du *Cypripedium insigne*, l'ébullition ne provoquait de contraction ni sur le protoplasma des cellules du parenchyme médullaire, ni sur celui des cellules contenant de la chlorophylle. Des tranches radiales qui, après l'ébullition, avaient été placées pendant 24 heures dans une solution étendue de potasse caustique, puis lavées, montraient au contraire leurs corps protoplasmiques contractés sur toute la circonférence. Je crus remarquer qu'ils étaient déjà légèrement écartés de la paroi de la cellule avant le lavage; mais, dans tous les cas, cet écartement augmentait encore notablement à la suite des lavages, soit avec de l'eau, soit avec de l'iodo-iodure de potassium.

Plus loin, je reviendrai en détail sur ces deux phénomènes.

La preuve que le protoplasma bouilli est aussi un corps capa-

ble d'imbibition, est fournie par l'action des matières colorantes. M. Sachs a fait voir (*Flora*, 1864, pag. 72) que des fragments de betteraves blanches, qui, placés à l'état frais dans une dissolution foncée de la matière colorante des betteraves rouges, n'en avaient rien absorbé, s'y coloraient en rouge intense lorsqu'ils avaient été préalablement mortifiés dans de l'eau à 55°. D'autres tissus se comportent de la même manière dans cette dissolution, s'y colorant à l'état bouilli, mais non à l'état frais.

Pour étudier au microscope cette absorption de matières colorantes, et montrer en même temps qu'elle revient exclusivement au protoplasma, j'isolai les corps protoplasmiques, avant l'ébullition, de la paroi de la cellule. Ainsi, par exemple, je plaçai des tranches minces transversales d'une feuille d'*Agave americana* dans une dissolution de sucre de 30 pCt., où je les laissai pendant une couple d'heures, c'est-à-dire, jusqu'à ce que le protoplasma se fût ramassé en sphère dans toutes les cellules; j'en fis alors bouillir quelques-unes dans la dissolution sucrée, après quoi je les portai, de même que les tranches non bouillies, dans une dissolution de sucre de 40 pCt. colorée en rouge clair par du carmin rendu soluble par l'action préalable de l'ammoniaque. Après un séjour de 24 heures dans ce liquide, les tranches bouillies montraient, dans toutes les cellules, le protoplasma crispé. Celui des cellules médullaires, dépourvues de chlorophylle, était devenu rouge clair, et celui des cellules polygonales pauvres en chlorophylle, d'un rouge distinctement plus foncé que le liquide ambiant; dans ces deux espèces de cellules, le noyau avait une coloration beaucoup plus foncée que le protoplasma; quant aux cellules riches en chlorophylle, la matière colorante verte y empêchait l'observation de la couleur rouge. Dans les tranches non bouillies, tous les corps protoplasmiques étaient encore sphériques et hyalins, sans trace d'absorption de matière colorante. J'ai étudié par la même méthode, et avec les mêmes résultats, entre autres, des tranches longitudinales du pétiole du *Primula sinensis* et de la moelle de très jeunes tiges du *Valeriana officinalis*.

Avec des cellules à chlorophylle abondante, on ne réussit pas

à mettre en évidence l'absorption de matière colorante; pour la constater, on doit recourir à des plantes étiolées.

Ces observations nous apprennent, non-seulement que le protoplasma bouilli est capable d'imbibition, mais aussi qu'il possède de tout autres propriétés d'imbibition que le protoplasma vivant.

Il y a encore d'autres propriétés d'imbibition qui sont modifiées par l'ébullition, ou qui se perdent entièrement; c'est ainsi que dans une espèce de *Spirogyra*, dont les rubans de chlorophylle se gonflaient au sein d'une dissolution de sucre, j'ai trouvé que cette propriété disparaissait à la suite de l'ébullition.

L'extensibilité du protoplasma est diminuée par l'ébullition, parce que la mobilité des molécules les unes par rapport aux autres devient plus petite. Cette propriété ne se perd toutefois pas complètement, car le protoplasma bouilli, dans les cas où il est appliqué et adhérent à la paroi de la cellule, est encore susceptible de changer de forme et de grandeur quand la paroi éprouve ces changements. C'est ainsi, par exemple, que des tissus dont le protoplasma ne s'est pas isolé de la paroi de la cellule sous l'action de l'eau bouillante, peuvent être desséchés après l'ébullition, puis de nouveau humectés, sans que le protoplasma quitte la paroi. Dans le pétiole du *Pelargonium zonale*, le protoplasma des cellules à chlorophylle voisines de l'épiderme se contracte par l'ébullition et se sépare de la paroi. Une tranche tangentielle, qui avait subi cette action, fut portée sous le microscope dans une dissolution concentrée de potasse caustique; les parois des cellules se contractèrent tellement, que le volume des cellules était devenu plus petit que celui des corps protoplasmiques avant l'immersion dans la potasse; le protoplasma était donc partout venu en contact avec la paroi et, sous la pression de celle-ci, avait éprouvé une nouvelle contraction. Lorsque ensuite la potasse fut enlevée au moyen de l'eau, les cellules augmentèrent un peu de volume, sans toutefois atteindre les dimensions primitives des corps protoplasmiques contractés; ceux-ci restèrent appliqués contre la paroi de la cellule, ce qui prouve qu'ils s'étaient aussi dilatés.

La perméabilité du protoplasma pour les matières dissoutes dans



l'eau est aussi modifiée par l'ébullition, et cela de telle sorte, que des matières sur lesquelles le protoplasma vivant n'a pas d'action osmotique, passent facilement à travers le protoplasma mort. Le fait s'observe spécialement pour des matières dissoutes dans la vacuole du protoplasma et pour celles qui, tout en étant privées de la faculté de pénétrer le protoplasma vivant, sont aptes à exercer une réaction visible sur une substance renfermée dans le protoplasma ou dans la vacuole. M. Sachs (*Flora*, 1864, p. 71) a trouvé que des tranches de betterave rouge, après avoir été chauffées dans de l'eau à 51° ou 54°, laissent facilement diffuser leur matière colorante dans l'eau, tandis que des tranches fraîches n'éprouvent aucune perte analogue; il a vu de même les poils du *Tradescantia* abandonner leur matière colorante à l'eau, lorsqu'ils avaient été préalablement chauffés dans de l'eau à 51°. Les feuilles de l'*Oxalis Acetosella* contiennent dans leurs cellules épidermiques une matière qui jouit de la propriété de colorer la chlorophylle en brun jaunâtre. Dans la plante vivante, le protoplasma qui sépare cette matière de la chlorophylle des cellules du parenchyme s'oppose à son action; mais si l'on tue le protoplasma par la chaleur de l'eau bouillante, ou même seulement par celle de l'eau à 44°, la chlorophylle change immédiatement de couleur. Si l'on introduit des feuilles bouillies et des feuilles vivantes d'autres plantes dans une infusion de ces feuilles d'*Oxalis*, on voit les feuilles bouillies devenir brun jaunâtre, tandis que les feuilles fraîches restent vertes; le protoplasma des cellules à chlorophylle de ces plantes (j'ai examiné, entre autres, le *Geranium Robertianum* et l'*Epilobium montanum*) ne se laisse donc pas traverser par cette solution quand il est à l'état vivant, mais bien quand il est à l'état bouilli.

Parmi les modifications dues à l'ébullition, la dernière que je signalerai est celle qui concerne l'action des agents dissolvants sur le protoplasma. A l'état vivant, le protoplasma de beaucoup de cellules peut se dissoudre dans l'un ou l'autre liquide, mais il paraît que cette solubilité n'est pas constante pour un même tissu d'une espèce végétale, qu'elle dépend au contraire de différences individuelles. Comme il n'a pas encore été fait d'expé-

riences à ce sujet, les observations suivantes n'ont nullement la prétention de s'appliquer d'une manière générale au tissu et à l'espèce qui les ont fournies; dans plusieurs cas même, en répétant l'observation sur le tissu d'un autre individu de la même espèce, j'ai trouvé de l'insolubilité là où, antérieurement, j'avais constaté la solubilité.

J'ai trouvé solubles dans l'ammoniaque: le protoplasma et le noyau des cellules du parenchyme, dans le pédoncule commun très jeune de l'*Hyacinthus orientalis*, dans la moelle du pédoncule adulte de la même espèce, dans le jeune pétiole du *Rheum caspicum* et dans les racines charnues des Betteraves rouges; en outre, les noyaux (non le protoplasma) des cellules du parenchyme dans le pédoncule du *Cypripedium insigne*, et le protoplasma (non les granules de chlorophylle) des cellules du parenchyme et de l'épiderme dans les feuilles du *Vallisneria spiralis*.

Dans l'acide phosphorique, j'ai vu se dissoudre le protoplasma des cellules du parenchyme des Betteraves rouges; les noyaux se dissolvaient dans beaucoup de cellules, mais non dans toutes.

Dans l'acide acétique, j'ai vu se dissoudre le protoplasma et les noyaux des cellules du parenchyme des Betteraves rouges et des cellules médullaires des feuilles de l'*Agave americana*; les grains de chlorophylle des cellules du parenchyme du pétiole du *Pelargonium zonale* et des feuilles du *Sempervivum latifolium*.

Dans tous ces cas, le protoplasma, le noyau et les grains de chlorophylle devenaient, par l'ébullition, insolubles dans les agents cités. Le protoplasma de beaucoup d'autres tissus ne montrait aucune solubilité dans ces mêmes agents, pas plus à l'état vivant qu'à l'état bouilli; jamais je n'ai trouvé d'exemple d'un protoplasma insoluble à l'état vivant et soluble à l'état bouilli.

Autre est l'action de la potasse caustique en dissolution étendue.

Dans ce liquide, j'ai trouvé soluble à l'état vivant, mais insoluble à l'état bouilli, le protoplasma des cellules à chlorophylle des feuilles de l'*Hyacinthus orientalis* et celui des cellules médullaires des feuilles adultes de l'*Agave americana*.

Etaient solubles à l'état vivant aussi bien qu'à l'état bouilli:

le protoplasma et le noyau des cellules du parenchyme dans le pédoncule commun très jeune de l'*Hyacinthus orientalis*, dans la moelle du pédoncule adulte de la même espèce, dans la racine charnue des Betteraves rouges, dans le pétiole du *Saxifraga sarmentosa*.

Le protoplasma de la plupart des cellules contenant de la chlorophylle est au contraire insoluble dans cette dissolution, aussi bien à l'état vivant qu'à l'état bouilli; tel est celui des cellules épidermiques des feuilles du *Vallisneria spiralis*, et celui des cellules à chlorophylle des feuilles de l'*Agave americana*, du *Sedum latifolium*, de l'*Aloë umbellata*, du *Sedum Fabaria*.

Résumant en quelques mots les principaux résultats de ces observations, on peut dire que le protoplasma bouilli est un corps capable d'imbibition, différant du protoplasma vivant par un volume plus petit et par suite une plus petite capacité pour l'eau et une moindre mobilité des molécules les unes par rapport aux autres, par des propriétés d'imbibition différentes, par une perméabilité plus grande et par une solubilité plus faible; en outre, au lieu d'être hyalin, il est granuleux et opaque.

### III. Sur la limite de température du protoplasma.

L'existence d'une température minima, capable de tuer le protoplasma, et pouvant tout au plus être un peu différente selon les conditions accessoires et selon la nature des espèces et des tissus, est un fait qui peut se passer de preuve directe. Il n'est pas nécessaire non plus de montrer spécialement que cette température-limite de la vie du protoplasma coïncide avec la température-limite de la vie de la cellule, puisque, ainsi qu'on l'a vu ci-dessus, la température-limite de l'altération de la paroi cellulaire est plus élevée.

Les différentes modifications que le protoplasma subit par l'ébullition sont intimement liées les unes aux autres, et il est clair par conséquent que, aussitôt qu'une de ces modifications

est occasionnée par une température dépassant une certaine limite, toutes les autres se produisent en même temps. Les modifications éprouvées par le protoplasma, lorsque la température-limite est franchie, doivent donc, sous tous les rapports essentiels, être les mêmes que celles auxquelles donne lieu l'ébullition; conclusion que j'ai constamment trouvée confirmée dans mes déterminations de ces températures-limites. La seule exception que je connaisse à cette règle, c'est que, à la suite d'une température immédiatement supérieure à la limite, on voit parfois la contraction du protoplasma dans des cellules où, par l'échauffement rapide au sein de l'eau, jusqu'au point d'ébullition, cette contraction ne devient pas visible. Ce cas a été observé par M. Hofmeister chez le *Spirogyra nitida* (*Die Pflanzenzelle*, p. 11).

Chacun des changements que manifeste le protoplasma au moment de sa mort peut conduire à une méthode pour déterminer la température-limite de sa vie. Suivant la nature du tissu que l'on se propose d'étudier, tantôt l'une, tantôt l'autre de ces méthodes méritera la préférence. C'est ainsi que, pour les tissus colorés, la propriété de laisser échapper la matière colorante est le signe naturellement indiqué de la mort du protoplasma; pour des tissus incolores, l'absorption de matières colorantes étrangères est un moyen très convenable; pour les cellules dont le protoplasma se contracte au moment de la mort, ce signe est suffisant; et pour celles où ce phénomène n'a pas lieu, la perte de la propriété de se contracter dans les dissolutions salines prouve que la vie a abandonné le protoplasma. Les recherches dont je vais rendre compte; au sujet de l'influence de différentes conditions sur la température-limite de la vie du protoplasma, ont toutes été faites par l'une ou l'autre de ces méthodes.

Des expériences de M. Sachs, sur la limite de température pour la vie des plantes (*Flora*, 1864, p. 5), il résulte deux conclusions importantes touchant la limite pour la vie du protoplasma, savoir: 1<sup>o</sup> que la limite est plus basse lorsque le tissu renferme beaucoup d'eau que lorsqu'il en contient une proportion moindre, et 2<sup>o</sup> que la limite dépend de l'âge des tissus

qu'on examine. Le premier résultat a aussi été démontré directement par M. Sachs (*l. c.*, p. 68), au moyen d'observations microscopiques, pour le protoplasma des poils de différentes plantes terrestres.

Les recherches sur la limite de température pour les graines et spores sèches prouvent également que la limite est située, dans le cas d'une faible proportion d'eau, plus haut que dans le cas de la proportion ordinaire <sup>1)</sup>).

Pour étudier l'influence de différentes circonstances sur la limite de température, je prenais, dans les tissus de plantes et d'organes divers, des tranches minces propres à l'observation microscopique, et je les plaçais pendant 10 minutes dans un milieu d'une température déterminée, constante. Lorsque ce milieu était de l'eau, je laissais préalablement les tranches une couple d'heures dans de l'eau à 15°; lorsque le milieu était de l'air, les tranches ne venaient pas d'abord en contact avec l'eau; et lorsque c'était une dissolution de chlorure de sodium de 10 ‰, les tranches séjournaient d'abord quelques heures dans une dissolution froide de chlorure de sodium de la même concentration. Dans les deux premiers cas, aussitôt après l'échauffement, les tranches étaient portées dans une dissolution de Na Cl de 10 ‰; dans le troisième, elles étaient, après l'échauffement, soumises de suite à l'examen microscopique. Quand, dans les deux premiers cas, le protoplasma s'était contracté par la chaleur, cela restait encore immédiatement visible à son aspect après le séjour dans la dissolution saline; quand la chaleur ne l'avait pas tué, il se contractait dans la dissolution, mais en conservant sa transparence et son contour lisse; quand il était tué mais non contracté, il n'éprouvait pas non plus de contraction par l'influence du sel. Dans les tranches chauffées au sein de la dissolution de Na Cl de 10 ‰, les corps protoplasmiques tués étaient devenus granuleux et opaques;

---

<sup>1)</sup> On trouvera l'indication des recherches faites à ce sujet dans mon mémoire: *De invloed der temperatuur op de levensverschijnselen der planten*, 1870, p. 21, où j'ai aussi énuméré les autres travaux relatifs aux limites de température de la vie végétale.

ceux qui étaient restés vivants conservaient leur transparence et leur contour lisse. Dans les cellules contenant des matières colorantes, la mort était accusée par la décoloration.

Les parties végétales étudiées sont les suivantes: des tranches transversales de feuilles adultes de l'*Agave americana* et du *Sedum Fabaria*, des tranches longitudinales de pétioles presque adultes du *Saxifraga sarmentosa* et du *Primula sinensis*, et des tranches transversales du jeune pédoncule de l'*Hyacinthus orientalis*, pris sur une plante où le sommet de l'inflorescence commençait à peine à se montrer entre les feuilles.

Le tableau ci-dessous contient les résultats des expériences; les colonnes A donnent les plus hautes températures auxquelles, suivant l'observation, les corps protoplasmiques du tissu étudié restaient encore en vie; les colonnes B font connaître les plus basses températures auxquelles je constatai la mort de ces corps protoplasmiques. La durée de l'échauffement était toujours de 10 minutes.

|  | Dans l'eau. |      | Dans l'air. |      | Dans une dissolution de NaCl de 10 %. |      |
|--|-------------|------|-------------|------|---------------------------------------|------|
|  | A.          | B.   | A.          | B.   | A.                                    | B.   |
| <i>Agave americana</i> (cellules sans chlorophylle).....   | 54°,0C      | 57,0 | 54,5        | 57,0 | 55,4                                  | 58,2 |
| " " (cellules pauvres en chlorophylle).....                | 47,5        | 54,0 | 49,9        | 54,5 | 53,0                                  | 55,4 |
| <i>Sedum Fabaria</i> (cellules à chlorophylle)             |             |      | 45,7        | 49,9 | 53,0                                  | 55,4 |
| <i>Hyacinthus orientalis</i> (cellules du parenchyme)..... | 44,0        | 47,5 | 49,9        | 52,0 | 53,0                                  | 55,4 |
| <i>Saxifraga sarmentosa</i> .....                          | 41,9        | 44,0 | 49,9        | 52,0 | 55,4                                  | 58,2 |
| " " (cellules à matière colorante des écailles)....        | 47,5        | 54,0 | 54,5        |      |                                       |      |
| <i>Primula sinensis</i> .....                              | 44,0        | 46,1 |             | 49,9 |                                       |      |
| " " (cellules à matière colorante de l'épiderme).....      | 47,5        | 54,0 | 49,9        |      |                                       |      |

Chez le *Sedum* et l'*Hyacinthus*, la mort après l'échauffement dans l'air et dans l'eau était accusée par la contraction du

protoplasma; chez les autres tissus non colorés, par la circonstance que le protoplasma avait perdu la propriété de se contracter dans les dissolutions salines.

Ce tableau vient à l'appui de la conclusion de M. Sachs, que la limite est plus basse quand la proportion d'eau est plus grande; il montre, en outre, que la limite est différente pour des plantes d'espèces différentes ainsi que pour des tissus différents de la même espèce végétale.

A ces expériences se rattachent encore quelques observations qui n'ont pu être consignées dans le tableau. C'est ainsi que la limite n'est pas la même pour toutes les cellules d'un tissu homogène: dans tous les cas où il y a un écart de plus de 3° entre les deux nombres qui comprennent la limite, j'ai trouvé, aux températures intermédiaires, un plus ou moins grand nombre de cellules mortes éparses entre les cellules encore vivantes. Parfois la limite est, pour quelques cellules d'un tissu, beaucoup plus élevée que pour l'immense majorité; ainsi, par exemple, dans les expériences relatives à l'*Agave americana* au sein de la dissolution de NaCl, la vie persistait encore à 55°,4 chez quelques cellules pauvres en chlorophylle, et à 58°,2 chez quelques cellules dépourvues de chlorophylle; à 62°,2, toutes les cellules, sans exception, étaient tuées. Il paraît exister aussi des différences individuelles, car, dans un autre spécimen d'*Agave americana*, après échauffement à 64°,8 pendant 10 minutes dans une dissolution de NaCl de 10 %, il y avait encore quelques cellules dépourvues de chlorophylle chez qui la vie n'était pas éteinte; à 67°,0, toutefois, elle avait disparu dans toutes.

Les tissus incolores, plongés dans une dissolution de matière colorante, y prennent une couleur foncée lorsqu'ils ont été préalablement tués par une température élevée, tandis qu'à l'état frais ils ne se colorent que faiblement ou pas du tout; la différence est facile à saisir à l'œil nu. Le tableau suivant contient quelques limites de température déterminées par cette méthode, pour le tissu incolore de différentes racines et de quelques rhizomes. Les lettres A et B ont la même signification que dans le tableau

précédent; l'échauffement avait lieu dans l'eau, à une température constante, et sa durée est indiquée en tête des colonnes. Pour le tableau I, les tranches du tissu, après l'application de la chaleur, étaient examinées dans une dissolution de la matière rouge des betteraves; pour le tableau II, dans une dissolution aqueuse de rouge d'aniline.

| I.  | Durée de l'échauffement. |     |             |     | II.                | Durée de l'échauffement. |     |             |     |
|---|--------------------------|-----|-------------|-----|--------------------|--------------------------|-----|-------------|-----|
|   | 5 minutes.               |     | 30 minutes. |     |                    | 30 minutes.              |     | 60 minutes. |     |
|   | A.                       | B.  | A.          | B.  |                    | A.                       | B.  | A.          | B.  |
| Raves (très jeunes<br>pieds.....)                   | 48°                      | 54° | 45°         | 48° | Radis noir.....    | 48°                      | 50° | 46°         | 48° |
| <i>Calendula officinalis</i> .                      | 50                       | 52  | 48          | 50  | Radis blanc....    | 50                       | 52  | 46          | 48  |
| <i>Bryonia dioica</i> ....                          | 52                       | 54  | 48          | 50  | Rave longue....    | 50                       | 52  | 46          | 48  |
| <i>Petroselinum sati-</i><br><i>vum</i> (jeune).... | 52                       | 54  | 48          | 50  | Rave.....          | 50                       | 52  | 46          | 48  |
| <i>Daucus Carota</i> (var.<br>sauvage).....         | 50                       | 52  | 50          | 52  | Chou-rave.....     | 50                       | 52  | 46          | 48  |
| <i>Reseda odorata</i> ....                          | 52                       | 60  | 50          | 54  | Carotte.....       | 50                       | 52  | 46          | 50  |
| <i>Anthriscus sylvestr.</i>                         | 52                       | 54  | 52          | 54  | Persil(vieux pied) | 46                       | 50  | 46          | 50  |

Les limites varient, comme on voit, suivant les espèces et suivant la durée du séjour dans l'eau. Un séjour plus prolongé dans l'eau chaude abaisse la limite, parce que les tissus peuvent absorber plus d'eau à une haute qu'à une basse température, et que par suite leur proportion d'eau augmente quand le séjour dans l'eau chaude se prolonge.

La limite indiquée dans ce tableau pour le *Calendula officinalis* ne coïncide pas avec le résultat d'une expérience antérieure, où, la racine de cette plante étant laissée une demi-heure dans l'eau, j'avais trouvé la température-limite de sa vie au-dessous de 47°,0 (*Arch. néerl.*, V, p. 387). Cela tient à ce que, dans le cas actuel, je n'ai étudié que la partie vieille de la racine, tandis que, dans l'autre expérience, j'avais opéré à la fois sur les parties vieilles et jeunes; or ces dernières meurent à une température plus basse que les parties âgées. Cette règle, j'en ai trouvé la confirmation chez un grand nombre d'autres espèces:



toujours les parties jeunes des racines mouraient à une température qui laissait intactes les parties plus âgées. J'ai chauffé, entre autres, pendant une demi-heure, dans de l'eau à 46°, tout le système radical d'une plante récemment germée de *Phaseolus haematocarpus*, après quoi je l'ai introduit dans une dissolution de rouge de betterave. Au bout d'une heure, les parties jeunes avaient pris une couleur rouge foncée, tandis que dans la partie plus ancienne la matière colorante n'avait presque pas pénétré. Des tranches microscopiques de cette partie ayant été laissées 1½ heures dans une dissolution de NaCl de 10 %, je trouvai, dans presque toutes les cellules non coupées, les corps protoplasmiques contractés, hyalins et à contours lisses, par conséquent encore vivants.

#### IV. Sur les changements que le protoplasma éprouve quand la mort est due à d'autres causes.

Les causes qui amènent la mort du protoplasma peuvent être rangées en deux catégories: 1° les causes physiques, 2° l'action des agents chimiques. Mais, tandis que dans la première catégorie l'influence des causes chimiques se trouve exclue, il reste indécis, dans beaucoup de cas de la seconde catégorie, si le réactif produit la mort par ses propriétés chimiques ou bien par ses propriétés physiques.

Les principales causes physiques de la mort, autres que l'action d'une température dépassant la limite, sont: 1° l'accroissement subit et considérable de la proportion d'eau, 2° la dessiccation, 3° l'action des courants galvaniques.

Un accroissement subit et considérable de la proportion d'eau peut se produire quand un tissu congelé est soumis à un dégel rapide, ou quand un tissu, dont les corps protoplasmiques ont été isolés de la paroi cellulaire par l'action d'une dissolution saline, est brusquement porté dans l'eau et ainsi privé de son sel.

Pour autant que les observations recueillies permettent d'en

juger, le protoplasma tué par ces causes présente les mêmes caractères que le protoplasma bouilli, ainsi que M. Sachs et d'autres l'ont déjà annoncé; il n'y a d'exception à faire que pour ce qui concerne la manifestation extérieure de la contraction.

Les changements que le protoplasma éprouve dans la mortification par congélation ont été étudiés par M. Sachs (*Berichte der K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. zu Leipzig*, 1860, I, p. 22 et suiv.). Il a trouvé que dans les fruits de Concombre, où le parenchyme a une réaction acide et le contenu des faisceaux vasculaires une réaction alcaline, le dégel rapide du tissu congelé met fin à la séparation des deux liquides, l'un acide, l'autre alcalin, dont le dernier est alors neutralisé par l'autre. Des betteraves rouges congelées laissèrent échapper leur matière colorante dans l'eau. La contraction du protoplasma a été observée par M. Hofmeister, à la suite de la mort par congélation, dans les cellules des Conferves, des feuilles du *Tradescantia virginica*, etc. (*Pflanzenzelle*, p. 10).

Des tranches de betteraves rouges, que j'avais immergées dans une dissolution de chlorure de sodium de 30 %, où les corps protoplasmiques des cellules du parenchyme avaient pris l'aspect de sphères rouge-foncé, furent placées dans de l'eau qui était renouvelée de temps en temps; après un intervalle très court, elles avaient cédé à l'eau toute leur matière colorante. Des tranches microscopiques de betteraves rouges et de la moelle d'une feuille adulte d'*Agave americana*, laissées dans une dissolution de Na Cl de 20 % jusqu'à ce que les corps protoplasmiques se fussent contractés en sphères, furent lavées, puis conservées pendant 24 heures dans l'acide acétique. Ce liquide n'exerça aucune action dissolvante, ni sur le protoplasma ni sur les noyaux, tandis qu'il dissolvait le protoplasma et les noyaux des tranches fraîches. Des tranches microscopiques de très jeunes pétioles du *Rheum caspicum* et de très jeunes pédoncules de l'*Hyacinthus orientalis*, des coupes radiales de la moelle de pédoncules adultes de cette même espèce, et des lamelles de betterave rouge, — toutes prises sur des échantillons où le protoplasma et les noyaux de ces

cellules étaient solubles dans l'ammoniaque, — avaient perdu, après que leur protoplasma se fut contracté dans une dissolution de Na Cl de 20 %, et qu'elles eurent ensuite été lavées, cette solubilité dans l'ammoniaque. Il est encore à remarquer que le lavage avait eu pour résultat une contraction du protoplasma, à peu près égale en grandeur, pour chaque espèce, à celle que produit l'ébullition dans la dissolution saline.

Des expériences entièrement semblables aux précédentes, et avec les mêmes espèces, furent faites sur la perméabilité et la solubilité du protoplasma de tranches microscopiques qui, au lieu d'être traitées par la dissolution de chlorure de sodium, avaient été séchées à l'air (à 20—30° C); elles me donnèrent tout à fait les mêmes résultats; seulement, je n'observai pas de contraction du protoplasma à la suite de la dessiccation. M. Nägeli (*Pflanzenphys. Unters.*, I, p. 1) a vu que la dessiccation n'isole le protoplasma de la paroi cellulaire que là où, dans ces conditions, la paroi elle-même ne s'affaisse pas.

M. Kühne (*Unters. üb. das Protoplasma*, 1864, p. 96) a trouvé que le protoplasma des poils du *Tradescantia virginica*, après avoir été tué par de forts courants électriques, est contracté et comme coagulé, et qu'il s'imbibe alors de la matière colorante du contenu de la cellule.

Les changements qui accompagnent la mort du protoplasma par les agents chimiques ne présentent pas autant d'uniformité, mais varient suivant que le protoplasma est insoluble, partiellement soluble, ou totalement soluble dans le liquide employé. Dans le premier cas, le protoplasma tué possède généralement les mêmes caractères que celui dont la mort est le résultat d'une action physique.

Sous l'influence mortelle des réactifs les plus divers, le protoplasma s'isole de la paroi de la cellule, en diminuant de volume; il a perdu alors la propriété de se dilater ultérieurement, ainsi que ses caractères optiques primitifs; il est devenu granuleux, opaque et fréquemment à surface plissée, changements d'aspect qui, ayant quelque analogie avec ceux qu'on observe dans la

coagulation de l'albumine, sont assez souvent désignés sous le nom de coagulation. Tous ces faits ont été constatés tant de fois, depuis les recherches de M. von Mohl sur l'utricule primordial, qu'il ne reste à peu près rien de nouveau à dire à ce sujet. Dans les cas où le protoplasma ne se contracte pas en mourant, il perd toujours la propriété d'être contracté par les dissolutions salines. Il est tout aussi généralement connu que le protoplasma tué par des agents chimiques, quelle que soit leur nature, laisse passer les matières colorantes et les accumule à son intérieur. Par contre, la perte de leur solubilité primitive, que les corps protoplasmiques peuvent éprouver par l'action mortelle des réactifs, n'a donné lieu qu'à un très petit nombre d'observations. M. Sachs (*Flora*, 1863, p. 197), en étudiant les cellules des écailles du bulbe de l'*Allium Cepa*, a trouvé que leurs noyaux, qui à l'état frais se dissolvaient dans l'ammoniaque en une heure de temps, avaient perdu cette solubilité après le traitement par l'alcool.

J'ai expérimenté sur des coupes transversales prises dans la moelle dépourvue de chlorophylle de l'*Agave americana*, dans des betteraves rouges, dans le très jeune pétiole du *Rheum caspicum* et dans la très jeune tige de l'*Hyacinthus orientalis*, et sur des coupes radiales de la tige adulte de cette dernière espèce. Les corps protoplasmiques de ces tissus ont été tués par l'immersion, durant 1½ heures, dans un des liquides suivants: alcool absolu, eau iodée, acide nitrique étendue, sulfate de cuivre en dissolution étendue. Les objets préparés d'Agave et de betterave rouge provenaient de spécimens dont le protoplasma se dissolvait, à l'état frais, dans l'acide acétique; lorsqu'il eut été tué, soit par l'alcool absolu, soit par l'eau iodée, ou par le  $\text{HNO}_3$ , ou par le  $\text{CuSO}_4$ , cette solubilité avait disparu, car, après que les objets eurent séjourné pendant 24 heures dans l'acide acétique, leur protoplasma et leurs noyaux étaient colorés en brun par l'iode. Toutes les préparations, sauf celle d'Agave, étaient prises sur des spécimens dont le protoplasma, à l'état frais, était soluble dans l'ammoniaque; après que, dans chacun des réactifs nommés, un objet

de chaque espèce eut été tué, un séjour de 24 heures dans l'ammoniaque n'amena plus la dissolution, ni du protoplasma ni du noyau, chez aucun de ces objets.

Si les observations relatives au passage, par le fait de la mort, de l'état soluble à l'état insoluble, sont peu nombreuses, on ne connaît guère plus de cas où le protoplasma vivant est soluble dans l'un ou l'autre réactif, où, par conséquent, il est abandonné par la vie sans passer à l'état de protoplasma mort ordinaire.

Pour décider si le protoplasma est dissous ou non, il ne suffit pas de constater s'il devient ou non visible dans un certain réactif; car l'invisibilité peut tenir à l'égalité des pouvoirs réfringents. Il faut toujours, comme M. Sachs l'a indiqué, après que le réactif employé a été enlevé par des lavages, ajouter de la solution iodée, et c'est seulement dans le cas où cette solution ne fait rien apparaître, qu'on peut conclure que le protoplasma a été dissous.

M. Sachs a trouvé (*l. c.*, p. 196, et suiv.) que les grains de chlorophylle de l'*Allium Cepa* sont solubles dans la potasse caustique concentrée, mais pas dans l'ammoniaque, ni dans l'acide phosphorique; l'ammoniaque dissolvait au contraire les noyaux des écailles du bulbe de l'*A. Cepa*, et ceux du parenchyme des jeunes fruits de *Cucurbita*; ces derniers noyaux étaient aussi solubles dans l'acide phosphorique. Dans la potasse diluée et dans l'acide sulfurique concentré, il a vu se dissoudre le protoplasma de beaucoup de jeunes cellules, tandis que celui des vieilles cellules ne s'y dissolvait souvent pas (*Handbuch*, p. 312; *Lehrbuch*, p. 556).

Mes propres observations sur ce sujet ont déjà été communiquées plus haut (p. 262). Quant aux cas où j'ai trouvé le protoplasma de l'espèce étudiée insoluble dans le réactif employé, cas beaucoup plus nombreux que ceux où la solubilité a été constatée, je ne les énumérerai pas ici. D'abord cela m'écarterait trop de mon objet actuel, et en second lieu il paraît y avoir, outre des différences individuelles, encore d'autres causes capables de faire varier la solubilité du protoplasma et des noyaux, même

à degré égal de concentration des agents de dissolution. Je me propose de revenir plus tard sur ces phénomènes, dans un mémoire spécial sur la solubilité des formations protoplasmiques.

De tout ce qui précède il résulte que, sauf dans le cas de solubilité totale ou partielle dans le réactif employé, les changements que le protoplasma éprouve par le fait de la mort sont indépendants de la manière dont la mort a été amenée. Bien que cette règle ne présente pas d'exceptions en ce qui concerne les changements essentiels, ce serait pourtant aller trop loin que de vouloir l'appliquer à toutes les particularités accessoires. Pour justifier cette proposition, je mentionnerai ici quelques cas où le protoplasma de cellules prises dans un même tissu homogène possède des propriétés différentes, quand il est tué par des moyens différents.

En premier lieu, la contraction du protoplasma dépend de la nature de l'agent employé; c'est ainsi que les acides isolent le protoplasma de la paroi dans beaucoup de cellules où l'ébullition ne donne pas lieu à ce phénomène, par exemple dans beaucoup de tissus adultes dépourvus de chlorophylle. J'ai trouvé, entre autres, que cet effet est produit, par l'acide nitrique étendu, dans la moelle des feuilles de *Agave americana* et dans le parenchyme des betteraves rouges; par l'acide sulfurique étendu et par l'acide nitrique concentré, dans le parenchyme des pétioles du *Saxifraga sarmentosa* et du *Primula sinensis*, et dans celui de la tige du *Phaseolus haematocarpus*. (Je n'ai pas réussi à constater sous le microscope si cette contraction est peut-être produite, en tout ou en partie, avant la mort, par soustraction d'eau à la vacuole; dans les cellules que l'instrument tranchant avait traversées, le protoplasma se contractait aussi bien par l'ébullition que par l'action de l'acide). D'un autre côté, dans la grande majorité des cas, le protoplasma ne s'isole pas de la paroi par la dessiccation, même quand il s'isole sous l'influence de l'ébullition ou des acides. J'ai laissé le protoplasma de cellules médullaires d'une feuille d'*Agave americana* se contracter dans une dissolution de NaCl de 5%, et je l'ai tué ensuite de

différentes manières. Par la détermination micrométrique de la longueur moyenne des diamètres des corps protoplasmiques, avant et après la mort, j'ai trouvé que la contraction était la plus forte après la soustraction rapide du sel au moyen de lavages; venaient ensuite la contraction produite par l'ébullition et celle produite par l'acide nitrique étendu, tandis que celle due à la solution d'iode était encore plus faible.

J'ai déjà communiqué antérieurement (p. 258) que le protoplasma des cellules du parenchyme médullaire et celui des cellules à chlorophylle du pédoncule du *Cypripedium insigne* ne se contracte pas par l'ébullition, mais, que s'il est alors immergé pendant 24 heures dans une solution étendue de potasse, puis lavé, il montre une contraction évidente et générale. Examinés dans la solution iodo-iodurée, les corps protoplasmiques ainsi contractés apparaissent sous la forme de petits cylindres, dont le grand axe est égal à  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{1}{3}$  de celui de la cellule qu'ils occupent; ils sont bruns, non granuleux, mais à surface complètement lisse; le noyau est d'un brun plus foncé; les grains de chlorophylle, là où il en existait pendant la vie, ont entièrement disparu. A part ces petits cylindres, aucun autre élément n'était coloré en brun par la solution iodo-iodurée dans les cellules où ils se trouvaient. Dans la potasse, avant le lavage, les corps protoplasmiques étaient presque complètement, beaucoup même complètement invisibles; de même dans l'eau, après le lavage. Après le traitement par la solution iodo-iodurée, et le lavage subséquent, ils restaient visibles même dans l'eau.

Mis à l'état frais dans la potasse étendue, pendant 21 heures, puis examinés dans la solution iodo-iodurée, ils ne montraient pas de contraction; il en était de même quand, après le séjour dans la potasse, je les faisais bouillir avec ce liquide. Le séjour dans la potasse n'occasionne pas non plus de contraction après dessiccation préalable complète des tranches microscopiques.

Si l'on tue des tranches en les laissant deux heures dans une forte solution d'ammoniaque, elles ne manifestent, après le lavage, aucun changement apparent; si alors on les traite pendant 24

heures par la potasse étendue, le protoplasma est, dans toutes, un peu contracté et très granuleux; après que la potasse a été enlevée par le lavage et qu'on a ajouté de la solution iodo-iodurée, le protoplasma se montre plus contracté et très distinctement granuleux.

Quand je laissais des tranches du même pédoncule, pendant  $2\frac{1}{2}$  heures, les unes dans l'alcool absolu, d'autres dans l'acide acétique, le protoplasma n'éprouvait pas de contraction visible; dans d'autres tranches, qui étaient restées  $2\frac{1}{2}$  heures dans l'acide sulfurique étendu ou dans l'acide phosphorique, j'observais une légère contraction, et dans celles qui avaient séjourné  $2\frac{1}{2}$  heures dans l'acide nitrique étendu, une forte contraction. Toutes ces tranches, et d'autres qui, après un séjour de  $2\frac{1}{2}$  heures dans une solution de NaCl de 10 %, avaient été lavées rapidement, furent portées maintenant (après lavage) dans une solution étendue de potasse. Au bout de 24 heures, je procédai à l'examen; tous les corps protoplasmiques étaient contractés exactement comme ceux qui ont été bouillis, et ils présentaient des propriétés tout à fait semblables à celles que j'ai décrites pour ces derniers.

Ainsi, tandis que tous ces réactifs font subir au protoplasma de ces cellules le même changement par rapport à l'action de la potasse caustique, la potasse caustique agissant sur le protoplasma vivant empêche, de même que la dessiccation, la contraction de se produire, et l'ammoniaque empêche la disparition des fines granulations.

Dans les cellules à chlorophylle du pédoncule adulte de l'*Hya-cinthus orientalis*, dont il a été question p. 258, l'ébullition n'occasionne pas de contraction, mais elle a pour effet que le protoplasma, après avoir été traité pendant 24 heures par l'acide acétique, se contracte lorsque cet acide est enlevé par le lavage. Dans les cellules qu'on traite à l'état frais par l'acide acétique, le lavage ne fait pas apparaître de contraction. Lorsque les cellules qui avaient été soumises à l'ébullition et au traitement par l'acide acétique étaient bouillies de nouveau avant l'extraction de l'acide, la propriété de se contracter par le lavage avait disparu.



Le protoplasma de ces cellules, après qu'il a été contracté par l'action successive de l'ébullition, de l'acide acétique et du lavage, se montre, examiné dans la solution iodo-iodurée, granuleux, brun, avec des noyaux et des grains de chlorophylle d'un brun plus intense. Avant le lavage les grains de chlorophylle sont invisibles, et dans l'acide nitrique concentré tout devient invisible. Le lavage lent produit une contraction moins forte que le lavage rapide.

Lorsque des tranches de ce tissu sont portées directement dans l'acide acétique, soumises pendant 24 heures à son action et examinées avant le lavage, on ne voit dans les cellules rien que des petits cylindres hyalins, la plupart un peu courbés; quelquefois on distingue en dehors d'eux des filaments d'une substance mucilagineuse. Si alors on laisse affluer sous le microscope un peu de solution iodo-iodurée, le protoplasma, qui est appliqué contre la paroi de la cellule, devient peu à peu, de même que ses grains de chlorophylle, brun et visible, et, simultanément, la visibilité du cylindre hyalin diminue de plus en plus; avant que ce dernier ait disparu tout à fait, on voit le noyau, qui le touche en dehors, devenir brun à son tour. Cette figure cylindrique est donc la délimitation de la vacuole du protoplasma. (En opérant sur des tranches du même tissu prises sur d'autres spécimens, je trouvai que le protoplasma, les grains de chlorophylle et le noyau s'étaient entièrement dissous au bout de 24 heures; le cylindre seul restait visible et se présentait, après le traitement par l'iode, sous l'aspect d'une membrane brune; j'entrerai dans plus de détails à ce sujet dans le travail, annoncé ci-dessus, sur la solubilité des formations protoplasmiques). Des tranches de ce tissu prélevées sur le même individu, et que j'avais tuées par un séjour d'une heure dans l'acide sulfurique ou l'acide nitrique étendus, montraient, après être restées 24 heures dans l'acide acétique, les mêmes phénomènes que les tranches portées directement dans cet acide.

D'autres tranches, prises dans le voisinage des précédentes, furent tuées par un séjour d'une heure dans l'ammoniaque, puis placées dans l'acide acétique. Au bout de 24 heures le protoplasma

était fortement contracté; les tranches ayant alors été lavées et mises en contact avec la solution iodo-iodurée, les corps protoplasmiques devinrent d'un brun clair et transparent, avec des noyaux, mais sans grains de chlorophylle; la solution iodée ne colora aucune autre partie en dehors d'eux. Des tranches tuées par l'acide phosphorique se comportèrent de la même manière.

Ces faits montrent suffisamment que, dans ce tissu aussi, les corps protoplasmiques tués par des causes différentes peuvent offrir des propriétés différentes.

Les changements que le protoplasma subit quand la mort est le résultat de causes naturelles ont encore à peine été étudiés. Dans la grande majorité des cas la mort naturelle paraît être due à l'une de ces trois causes: dessèchement, résorption, défaut de nourriture. Le dessèchement, qui occasionne entre autres la mort des cellules lors de la chute des feuilles, tue probablement le protoplasma de la même manière que la dessiccation artificielle. Dans le cas dont il s'agit, ce dessèchement est précédé d'une résorption de matières protoplasmiques, laquelle toutefois n'est pas complète, mais laisse dans chaque cellule, comme revêtement de la paroi, une couche extrêmement mince de protoplasma; ce dernier fait se déduit, entre autres, de la circonstance que les cellules qui se colorent en rouge à l'automne conservent cette matière colorante pendant longtemps, ce qui ne peut être attribué qu'à l'imperméabilité du protoplasma vivant; il a d'ailleurs été constaté microscopiquement, au moyen de l'acide sulfurique concentré, pour les feuilles du *Dioscorea Batatas*, par M. Sachs (*Flora*, 1863, p. 216).

Cette résorption, de même que celle qui donne lieu à la disparition complète du protoplasma dans beaucoup de cellules (par exemple, dans les cellules de l'endosperme refoulées par l'embryon et dans celles, qui plus tard deviennent aérifères), jette un jour tout particulièrement sur la solubilité des matières protoplasmiques.

La nature des changements que le protoplasma éprouve lors de la mort par inanition est encore complètement inconnue; seulement, on trouve généralement le protoplasma réduit à un

volume plus petit dans les cellules en voie de dépérissement (Hofmeister, *Pflanzenzelle*, p. 10), et cette contraction commence dans certains cas longtemps avant la mort du protoplasma (comme je l'ai vu entre autres dans une feuille mourante d'*Agave americana*).

A la mort par des causes naturelles se rattache celle que beaucoup de cellules subissent à la suite d'un séjour prolongé dans l'eau ou dans des dissolutions aqueuses; ses effets visibles (Hofmeister, *Pflanzenzelle*, p. 10) sont, pour autant que connus, semblables à ceux de la mort par d'autres causes.

La manière dont la mort se produit reste jusqu'ici entièrement soustraite à l'observation; seulement, dans le cas où elle est occasionnée par des réactifs chimiques, on peut constater expérimentalement quelques faits intéressants. Certains réactifs paraissent tuer le protoplasma immédiatement, aussitôt qu'ils l'atteignent; d'autres au contraire exercent une action plus lente sur des cellules déterminées. Les observations faites dans ce dernier cas, jointes à quelques autres, permettent d'énoncer en général, relativement à l'action des réactifs chimiques, les propositions suivantes: Les réactifs aptes à pénétrer dans le protoplasma sont seuls capables de provoquer sa mort; ceux auxquels il est imperméable ne peuvent pas le tuer, tout au plus peuvent-ils hâter, par leurs propriétés physiques, la mort naturelle du protoplasma dans un milieu défavorable à l'accomplissement de ses fonctions vitales. Pour déterminer la mort, le réactif doit dans tous les cas acquérir à l'intérieur du protoplasma un certain degré de concentration, bien que ce degré soit souvent très faible. Dans beaucoup de cas, la mort n'a lieu que longtemps après que le réactif a été absorbé par le protoplasma. Voici les observations d'où je déduis ces conclusions.

M. Kühne a trouvé (*Unters. üb. d. Protoplasma*, 1864, p. 100) que le protoplasma de poils du *Tradescantia virginica*, qui avaient séjourné 16 heures dans une solution aqueuse de vératrine, n'était pas tué; cela ne peut tenir qu'à ce que le poison n'avait pas pénétré dans le protoplasma.

Les solutions d'iode très étendues tuent le protoplasma de jeunes cellules de méristème; pour tuer les cellules plus âgées il

faut ordinairement une solution plus concentrée (Hofmeister, *Pflanzenzelle*, p. 10).

L'ammoniaque en solution étendue pénètre le protoplasma des betteraves rouges et transforme la matière colorante rouge en matières humiques brun-jaunâtres; après que l'ammoniaque a été enlevée par le lavage, le protoplasma est encore vivant (*Arch. néerl.*, VI, p. 123). En solution concentrée, l'ammoniaque dissout au contraire complètement le protoplasma. Si l'on place sous le microscope une petite tranche de betterave rouge, dont les corps protoplasmiques ont été contractés par une solution de sel, et si on laisse alors arriver de l'ammoniaque et augmenter successivement la concentration de ce réactif, on voit d'abord la matière colorante passer au brun, et ensuite le protoplasma se gonfler légèrement, pendant que la matière colorante disparaît peu à peu et que la ligne déliée, qui sépare le corps protoplasmique de son entourage, devient de plus en plus indistincte. Souvent on voit le protoplasma, qui circonscrit la vacuole, se rompre en un ou plusieurs points; mais, déjà auparavant, la lente disparition de la matière colorante prouvait que le protoplasma avait perdu son imperméabilité pour cette matière. Après que l'action de l'ammoniaque a encore continué quelque temps, le protoplasma est entièrement dissous. En arrêtant le changement à ses différentes phases, lavant le tissu pour le débarrasser de l'ammoniaque, et faisant agir la solution iodée, j'ai pu suivre pas à pas la diminution du protoplasma; peu de temps après la dissolution totale, ce même agent précipitait les parties dissoutes, qui apparaissaient alors sous la forme de grumeaux bruns irréguliers.

L'action de la potasse caustique sur le tissu des betteraves rouges m'a offert la même suite de modifications.

Si l'on prend des tranches transversales d'une feuille adulte d'*Agave americana*, dans lesquelles les corps protoplasmiques sont contractés en sphères à la suite d'un séjour dans une dissolution de sel, et qu'on les observe au microscope après avoir ajouté de l'iodo-iodure, on voit, dans beaucoup de tranches, les corps protoplasmiques des cellules médullaires exemptes de

chlorophylle ou pauvres en chlorophylle, absorber l'iode et en recevoir une couleur plus foncée que celle du liquide ambiant, sans qu'ils perdent leur transparence, leur forme sphérique et leurs contours lisses, en un mot, sans qu'ils soient tués par le réactif. Ce fait remarquable, — la seule exception que je connaisse à la règle posée par M. Nägeli, savoir, que le protoplasma vivant n'absorbe pas de matières colorantes en dissolution, — je l'ai observé sur beaucoup de tranches de feuilles différentes, mais non dans tous les cas indistinctement. Le plus souvent, la couleur que l'iode communique aux corps protoplasmiques est le jaune clair; une fois, en employant une solution iodée assez concentrée, je l'ai vue passer au brun-rougeâtre foncé. Ordinairement, les corps protoplasmiques meurent au bout de quelques minutes ou d'une demi-heure, en se contractant un peu et en devenant opaques, bruns, plissés et granuleux. Mais il m'est arrivé aussi de les conserver plus longtemps en vie: quand j'avais employé une solution de NaCl de 5 %, beaucoup de cellules pauvres en chlorophylle étaient encore vivantes deux et même trois heures après qu'elles avaient absorbé l'iode. Dans tous les cas néanmoins, après un temps plus ou moins long, les cellules traitées par l'iode finissaient par mourir.

Les pétioles du *Begonia marinata* ont sous l'épiderme, aux endroits où s'insèrent les écailles, des groupes de cellules colorées en rouge. Des coupes tangentielles de ce tissu ayant été placées sous le microscope avec très peu d'eau, je laissai affluer sous le couvre-objet de l'acide sulfurique concentré. Dès que celui-ci commença à pénétrer, je vis dans toutes les cellules les corps protoplasmiques se contracter très fortement, parfois se diviser en 2—3 parties, et toujours se rapprocher de la forme sphérique ou prendre exactement cette forme lorsque aucune adhérence locale à la paroi ne s'y opposait; le protoplasma ne se laissait pas encore traverser par la matière colorante, de sorte que les vacuoles montraient une couleur plus intense qu'auparavant. Les choses restèrent en cet état pendant 1—2 minutes; ensuite les contenus des cellules commencèrent de nouveau à se dilater un peu, en

tendant vers la forme sphérique lorsqu'ils n'avaient pas déjà cette forme, et en prenant une teinte orangée; cette dilatation ne dura que peu de temps et n'atteignit pas, à beaucoup près, le volume de la cellule; pendant ce temps, la couleur vira de plus en plus au rouge orangé. Après que la dilatation se fut arrêtée, la couleur commença à perdre de son intensité et à se montrer aussi en dehors des corps protoplasmiques; les contours de ceux-ci restèrent constamment lisses, mais devinrent peu à peu invisibles. Il résulte de ces observations que, dans les premiers instants, l'acide sulfurique enleva une grande quantité d'eau au protoplasma et n'y pénétra lui-même qu'en faible quantité; ensuite, cette dernière quantité augmentant peu à peu, la vacuole s'agrandit de nouveau et la matière colorante fut modifiée par l'acide; finalement, le protoplasma mourut sous l'action de l'acide et devint alors perméable à la matière colorante modifiée. Ce qui prouve que la dilatation des sphères protoplasmiques était le résultat d'un accroissement de volume de la vacuole, c'est, entre autres, que je vis le protoplasma se rompre là où la dilatation était très rapide.

J'ai observé le même phénomène, avec toutes ses particularités, dans les cellules épidermiques du pédoncule du *Cypripedium insigne*, dont la couleur rouge foncé passe au rouge pourpre sous l'influence de l'acide sulfurique.

Si l'on tient un petit fragment d'épiderme du pétiole du *Primula sinensis* pendant quelques secondes dans de l'ammoniaque concentrée, la matière colorante rouge des cellules devient bleue; cette matière bleue n'abandonne pas la cellule. En ajoutant, quelques minutes après, de l'acide acétique concentré, on voit les corps protoplasmiques se contracter très fortement et la couleur primitive reparaitre; au bout de quelques minutes, la matière colorante commence alors à traverser le protoplasma. Si l'on ne traite pas par l'acide acétique les cellules que l'ammoniaque a colorées en bleu, mais qu'on les mette ensuite dans l'ammoniaque ou dans l'eau, le protoplasma ne meurt qu'au bout d'un certain temps; après plus d'un quart d'heure, je trouvai encore quelques

cellules qui avaient conservé leur couleur foncée, bien qu'elles eussent déjà perdu la propriété d'être contractées par l'acide acétique concentré. Ni l'ammoniaque ni l'acide acétique ne tuent donc immédiatement le protoplasma de ces cellules, mais seulement quelque temps après qu'ils y ont pénétré.

J'ai répété les mêmes observations, avec le même résultat, sur les cellules de l'épiderme du pédoncule du *Cypripedium insigne* (qui deviennent vertes par l'ammoniaque) et sur celles des taches colorées sous les écailles du pétiole du *Begonia marinata*; dans ces dernières, un quart d'heure après le traitement par l'ammoniaque, l'acide acétique provoquait encore la contraction du protoplasma, sans perte de matière colorante; quelques minutes plus tard toutefois, ce protoplasma était devenu également perméable à la matière colorante.

Si l'on contracte les corps protoplasmiques d'une betterave rouge dans une dissolution de chlorure de sodium qui ne soit pas trop concentrée (par ex. de 5 à 10 ‰), et qu'on laisse alors arriver de l'eau sur des tranches minces placées entre deux verres sous le microscope, on voit les corps protoplasmiques se gonfler, sans abandonner leur matière colorante, jusqu'à remplir de nouveau entièrement ou presque entièrement la capacité de la cellule. L'agrandissement de la vacuole occasionne une diminution d'intensité de la couleur, mais cette diminution continue même après que la vacuole a cessé de s'agrandir, preuve que, par l'absorption rapide de l'eau, le protoplasma est devenu perméable à la matière colorante et a, par conséquent, été tué. D'un autre côté toutefois, la dilatation, qui n'entraîne la rupture que lorsque l'absorption se fait avec une rapidité par trop grande, montre que l'eau, en pénétrant dans le protoplasma, ne le tue pas immédiatement.

Le fait généralement connu, que les acides etc. contractent souvent le protoplasma avant de le tuer, ne peut rien décider au sujet des propositions ci-dessus énoncées, attendu que l'on ne sait pas à quel moment l'acide commence à pénétrer dans le protoplasma.

### V. Sur les changements moléculaires qui accompagnent la mort du protoplasma.

Depuis que M. Brücke a émis l'idée que les corps capables d'imbibition se composent de noyaux ou molécules solides, impénétrables à l'eau <sup>1)</sup>, d'une petitesse minime, formés par l'assemblage de molécules chimiques, et pouvant s'entourer d'une sphère d'eau, cette théorie a trouvé des partisans de plus en plus nombreux, de sorte que, aujourd'hui, elle peut être considérée comme assez généralement admise. A l'état où un pareil corps est complètement privé d'eau, ces „molécules solides” sont rapprochées l'une de l'autre; quand il absorbe de l'eau, la distance mutuelle des molécules et, par suite, son propre volume augmentent. (Cet accroissement de volume distingue l'imbibition véritable ou moléculaire de l'imbibition capillaire, dont je n'ai pas à m'occuper ici). De la nature de ses molécules solides dépendent les propriétés de tout corps capable d'imbibition, parmi lesquelles nous devons surtout considérer en ce moment la capacité pour l'eau et la soi-disant affinité pour les matières dissoutes dans l'eau; de la proportion d'eau dépend la mobilité des molécules solides les unes par rapport aux autres.

Les corps capables d'imbibition peuvent être partagés en organisés et inorganisés. Les molécules solides des premiers sont inéquiaxes <sup>2)</sup> et arrangées régulièrement; c'est ce qui a été montré, entre autres, par M. Nägeli pour la fécule et pour les parois de cellulose, par MM. Nägeli, Cohn et autres pour les cristalloïdes, par M. Brücke pour les prismes de la chair musculaire; c'est ce qui est rendu très probable, pour le protoplasma végétal, par l'observation de couches et de stries, par exemple dans les grains de chlorophylle du *Bryopsis plumosa* et de quelques autres plantes

<sup>1)</sup> Dans ce qui suit, je n'ai pas égard à l'imbibition de corps solides par l'huile et d'autres matières non dissoutes dans l'eau.

<sup>2)</sup> J'entends par là que leur attraction pour l'eau, dans beaucoup de cas (dans tous?) leur action sur la lumière polarisée et d'autres propriétés encore sont inégales suivant des directions différentes.



(Rosanoff, *Mém. de la Soc. imp. d. sc. nat. de Cherbourg*, XIII, 1868, p. 226—234), dans les zoospores du *Vaucheria* (Sachs, *Lehrbuch*, 2<sup>e</sup> éd., p. 42), dans les branches des plasmodies de l'*Aethalium* et du *Didymium* (De Bary, *Mycetozoen*, p. 46; Hofmeister, *Pflanzenzelle*, p. 24); mais surtout par l'intensité inégale de l'accroissement dans les différentes directions, ainsi que M. Sachs <sup>1)</sup> l'a développé.

Les molécules solides des prismes de la chair musculaire ont été nommées disdiaclastes par M. Brücke, celles des parois cellulaires et de la fécule ont été désignées par M. Nägeli sous le nom de molécules cristallines.

Les molécules solides des corps capables d'imbibition non organisés sont ou bien équiaxes, ou bien inéquiaxes mais arrangées irrégulièrement. C'est là une conséquence nécessaire du fait que les propriétés de ces corps sont les mêmes dans toutes les directions; quant à savoir laquelle de ces deux possibilités se trouve réalisée dans chaque cas particulier, la question reste indécise jusqu'à présent. Les corps de ce groupe se partagent en ceux dont les molécules solides sont insolubles dans l'eau (par ex. le collodion, l'albumine coagulée), et ceux dont les molécules solides sont solubles dans l'eau (par ex. la gomme, l'albumine). Les premiers possèdent une capacité limitée pour l'eau. Dans les seconds, l'eau d'imbibition des molécules solides non dissoutes contient toujours en dissolution une partie de la substance de celles-ci; plus on ajoute d'eau, plus il se dissout de matière, plus la distance des noyaux devient grande et plus par conséquent l'ensemble devient incohérent, jusqu'à ce que finalement tout soit dissous; quand on soustrait de l'eau, les noyaux solides se forment et s'agrandissent aux dépens de la matière dissoute.

La nature de ces phénomènes d'imbibition est toute différente de celle des phénomènes de gonflement, tels qu'on les observe

---

<sup>1)</sup> *Handbuch der Experimentalphysiologie*, 1865, p. 443 et suiv. On trouvera aussi, en cet endroit, des détails plus circonstanciés sur l'application de la théorie au protoplasma végétal. Voyez aussi: Sachs, *Lehrbuch der Botanik*. 2<sup>e</sup> Ed. p. 551 et suiv.

par exemple en faisant bouillir de la fécule ou en traitant par l'eau les parois cellulaires de l'épisperme des graines du Cognassier ou d'autres plantes. Ici, il n'y a pas seulement absorption d'eau, mais aussi désagrégation des molécules solides, d'où il résulte qu'en chassant l'eau, par exemple par l'évaporation, on ne ramène pas le corps à sa forme et à son volume primitifs; à l'aide de ce dernier caractère, il est toujours facile de distinguer le gonflement de l'imbibition. Le corps entièrement gonflé n'est plus le même que le corps qui lui a donné naissance; si celui-ci était organisé, l'autre est ordinairement devenu non-organisé, ainsi que le montre par exemple, pour la fécule, la perte de la propriété de double réfraction.

Tandis que le protoplasma vivant est un corps organisé, le protoplasma mort appartient selon toute apparence au second des trois groupes de corps capables d'imbibition signalés ci-dessus: il ne possède pas des propriétés différentes dans des directions différentes, et il est insoluble dans l'eau.

Si l'on reconnaît que les molécules solides du protoplasma, tant mort que vivant, en sont l'élément fondamental, et que leurs propriétés déterminent, à égalité de conditions extérieures, la nature du liquide d'imbibition qui les sépare, la raison des changements que le protoplasma éprouve en mourant devra être cherchée principalement dans les changements de ces molécules solides, et pour cela il faudra comparer les propriétés qu'elles possèdent avant et après la mort.

Avant de passer à cette comparaison, qu'il me soit permis de résumer succinctement quelques notions théoriques générales sur l'imbibition et la perméabilité, afin de pouvoir ensuite développer d'autant plus facilement les caractères spéciaux de l'imbibition et de la perméabilité du protoplasma.

Lorsqu'un corps capable d'imbibition peut absorber une certaine matière soluble dans l'eau, il est aussi perméable à cette matière, et réciproquement; ces deux propriétés dépendent, l'une et l'autre, de la solubilité de la matière dans le liquide d'imbibition. En général, cette solubilité n'est pas la même que la

solubilité de la matière dans l'eau; tantôt elle est plus petite que celle-ci, tantôt plus grande. De plus, elle varie généralement pour la même matière dissoute suivant la nature du corps capable d'imbibition, et pour le même corps capable d'imbibition suivant la nature de la matière dissoute. Ces différences peuvent atteindre de très grandes proportions, et même la solubilité d'une matière dans le liquide d'imbibition d'un corps peut être tout à fait nulle, bien que cette matière soit soluble dans l'eau ordinaire; cela est, entre autres, très probable pour certains sels par rapport aux membranes de collodion de M. Fick, et parfaitement certain pour un grand nombre de matières par rapport au protoplasma vivant. Il est clair, en outre, que le coefficient de solubilité doit dépendre de la nature des molécules solides du corps capable d'imbibition. Cette solubilité peut bien être augmentée ou diminuée par la présence de quelque autre matière dissoute; mais, comme la possibilité de l'absorption de cette matière par le liquide d'imbibition dépend elle-même de la nature des molécules solides, cela ne change rien au fond de la question.

Il résulte entre autres de cette explication, que deux corps qui, placés dans les mêmes conditions, ne présentent pas les mêmes propriétés d'imbibition et de perméabilité, ne peuvent être formés de molécules solides semblables <sup>1)</sup>.

Tandis que la plupart des corps capables d'imbibition sont perméables, tout au moins à un faible degré, aux matières solubles dans l'eau, le protoplasma vivant jouit de la propriété de ne se laisser ni pénétrer ni traverser par beaucoup de ces matières: à ce point, que les cas où la perméabilité du protoplasma d'une espèce végétale, pour une matière déterminée, a été prouvée directement, sont encore très rares. Indirectement, et pour les matières nécessaires à l'entretien ou aux fonctions spéciales du protoplasma, sa perméabilité est mise hors de doute par les phénomènes vitaux eux-mêmes; dans ces cas, comme

---

<sup>1)</sup> Ou de molécules semblables en proportion égale, si toutes les molécules solides d'un même corps ne sont pas semblables entre elles.

probablement dans tous ceux où elle existe, la perméabilité peut être très faible.

En ce qui concerne les matières étrangères, je mentionnerai ici rapidement quelques exemples d'impénétrabilité et d'imbibition.

L'impénétrabilité du protoplasma vivant aux matières colorantes est une propriété généralement connue depuis les recherches de M. Nägeli (*Pflanzenphys. Unters.*, 1855, I, p. 91); M. Kühne a trouvé le protoplasma des poils du *Tradescantia virginica* imperméable à la vératrine; l'imperméabilité du protoplasma des cellules contenant du tannin aux solutions d'acide tannique et des sels de fer a été signalée pour la première fois par M. Sachs (*Berichte d. K. Sächs. Ges. d. Wiss.*, 1860, I, p. 1599), qui a aussi indiqué d'autres cas, où des matières chimiquement différentes existent dans des cellules voisines sans qu'il s'opère un mélange entre elles: j'ai moi-même montré que le protoplasma des betteraves rouges est impénétrable à différents sels (*Arch. néerl.*, VI, p. 116). Pour tout les cas où des cellules à contenu liquide de nature différente sont contiguës dans un tissu, l'imperméabilité du protoplasma est donc certaine, et pour un assez grand nombre d'autres cas elle a été démontrée directement. — M. Hofmeister a observé l'imbibition du protoplasma de Myxomycètes par une dissolution de carbonate de potasse (Sachs, *Handbuch*, p. 457); j'ai constaté que l'ammoniaque étendue peut pénétrer le protoplasma des betteraves rouges et transformer la matière colorante rouge de la vacuole en matières humiques, sans que le protoplasma soit tué (*Arch. néerl.*, VI, p. 123); j'ai aussi vu les rubans de chlorophylle du *Spirogyra* se gonfler dans l'eau sucrée (ci-dessus p. 260). Des cas assez nombreux, où des matières étrangères peuvent passer dans le protoplasma sans déterminer immédiatement sa mort, ont été mentionnés précédemment (p. 280—283).

Si le protoplasma vivant est imperméable à beaucoup de matières et extrêmement peu perméable à un grand nombre d'autres, le protoplasma mort jouit au contraire d'une grande perméabilité, et possède à un degré prononcé la propriété d'enlever certaines

matières à leurs dissolutions et de les accumuler pour ainsi dire en lui. Dans le cours de ce Mémoire j'ai déjà eu assez l'occasion de citer des exemples de ces propriétés.

La conclusion à tirer de ces faits, c'est que les molécules solides du protoplasma vivant cessent d'exister avec leurs caractères propres quand la mort intervient, et qu'à leur place apparaissent d'autres molécules solides, qui proviennent peut-être des premières par voie de changement chimique.

On est amené à la même conclusion par l'observation que la capacité pour l'eau du protoplasma vivant, et la facilité connexe avec laquelle les molécules solides glissent les unes sur les autres, se perdent presque entièrement quand la vie s'éteint; les molécules solides qui se forment lors de la mort du protoplasma possèdent une très faible capacité pour l'eau et, par suite, très peu de mobilité entre elles. Le changement de la capacité pour l'eau entraîne, au moins quand le protoplasma vivant renferme une proportion considérable d'eau, l'expulsion d'une portion de ce liquide, laquelle, dans beaucoup de cas, se manifeste par la diminution de volume du protoplasma au moment de la mort. Un phénomène remarquable, bien que non expliqué jusqu'ici, nous est offert par le groupement des nouvelles molécules solides qui prennent naissance. Le protoplasma qui, contracté par une dissolution saline, forme une couche mince et d'apparence homogène entourant une grande vacuole, n'est plus, après la mort, une membrane homogène tendue, mais une masse isolée dans la cellule, à plis grands et petits et surtout à granulations inégales résultant de la condensation de sa substance, laquelle masse n'est plus susceptible d'éprouver un changement ultérieur de forme par l'action des réactifs. Des causes de mort différentes occasionnent une contraction plus ou moins forte, ce qui indique peut-être une décomposition simultanée ou successive des diverses molécules. On a vu que dans certains cas le protoplasma qui, par suite de son adhérence à la paroi de la cellule, ne s'était pas contracté dans l'eau bouillante, peut être amené à contraction par les réactifs énergiques; ce

fait, ainsi que plusieurs autres (p. 260) montre que le protoplasma mort n'a pas encore entièrement perdu son extensibilité.

Les changements qu'on observe dans les propriétés optiques du protoplasma après la mort ne permettent encore aucune conclusion au sujet des changements moléculaires, bien qu'ils plaident aussi en faveur de la destruction des anciennes molécules solides et de la formation de molécules nouvelles et différentes; comme M. Brücke l'a déjà remarqué pour les disdiaclasses de la chair musculaire tués par des réactifs chimiques énergiques (*Sitzungsber. d. K.K. Acad. zu Wien* LXV. 23 Juli 1857).

Quant à la nature chimique des molécules solides du protoplasma mort, tout ce qu'on peut dire, c'est que leur composition est très compliquée, qu'elles sont azotées mais ne contiennent pas de corps albumineux, qu'elles appartiennent par conséquent au groupe des *albuminoïdes*. En effet, partout et toujours le protoplasma, porté dans la potasse après avoir été chauffé avec l'acide nitrique, montre la couleur orangée de la xanthoprotéine, qui indique des matières azotées d'une structure compliquée. On peut conclure qu'elles ne renferment pas de corps albumineux, du fait que l'albumine n'est pas un principe constituant général du protoplasma vivant, puisqu'il manque, entre autres, dans les tissus parenchymateux adultes dépourvus de chlorophylle; c'est ce que M. Sachs a reconnu à l'aide de la réaction successive du sulfate de cuivre et de la potasse (*Flora*, 1862, p. 289), réaction qui, d'après MM. Piotrowsky et Czermak, donne une certitude complète au sujet de la présence ou de l'absence des corps albumineux. La propriété d'absorber l'iode et d'autres matières colorantes en dissolution vient aussi à l'appui de l'existence de matières azotées, mais elle ne décide rien quant à la présence de l'albumine (Maschke, *Bot. Zeit.*, 1859, p. 21).

Dans les cellules qui renferment, outre la matière fondamentale, aussi de l'albumine, les caractères en question sont naturellement masqués.

Comme il est permis de croire, surtout d'après la considération des cellules qui tant à l'état vivant qu'à l'état mort paraissent

être composées uniquement de la matière fondamentale, que les molécules solides du protoplasma mort dérivent par voie de transformation chimique de celles du protoplasma vivant, on peut admettre que ces dernières contiennent également de l'azote; et comme cette transformation est selon toute apparence une décomposition, attendu que les éléments du protoplasma mort capables d'absorber les matières colorantes n'existent évidemment pas comme tels dans le protoplasma vivant, il est probable que les molécules solides du protoplasma vivant possèdent une composition encore plus compliquée que celle des albuminoïdes.

La variété infinie que présentent soit les fonctions vitales et les réactions du protoplasma vivant, soit les réactions du protoplasma mort, surtout si on les compare aussi, dans les cas qui s'y prêtent, au point de vue quantitatif, fait naître la présomption d'une matière fondamentale différente dans les cellules ou dans les parties d'un même corps protoplasmique qui fonctionnent d'une manière différente. Ces différences de la matière fondamentale peuvent résulter de différences dans la forme et la grandeur des molécules solides, et de différences dans leur composition chimique; on est ainsi conduit à soupçonner une très grande diversité de composition chimique dans les molécules solides, diversité qui à son tour fait supposer une structure très compliquée.

Les matières chimiques qui constituent essentiellement les molécules solides du protoplasma vivant, et qui, d'après ce qui précède, sont probablement d'une nature telle qu'elles fournissent des albuminoïdes en se décomposant, sont donc le substratum chimique de toutes les formations protoplasmiques. Quant à toutes les autres matières existant dans le protoplasma, qui n'appartiennent pas à ce groupe chimique ou qui ne sont pas unies aux premières dans les molécules solides, on doit admettre qu'elles se trouvent à l'état de granulations solides et de gouttelettes liquides non miscibles avec le protoplasma, et font par conséquent partie du métaplasma ou qu'elles sont dissoutes dans l'eau d'imbibition du protoplasma.

Il me resterait maintenant à parler des changements que

l'albumine <sup>1)</sup> éprouve lors de la mort du protoplasma, mais malheureusement on manque complètement d'observations pouvant apprendre quelque chose à cet égard. La question de savoir si l'albumine, qui chez le protoplasma vivant est en dissolution, à l'état libre ou combiné, dans l'eau d'imbibition des molécules solides <sup>2)</sup>, se coagule au moment de la mort, cette question ne peut être résolue au moyen de la réaction de MM. Piotrowsky et Czermak, attendu que celle-ci colore en violet aussi bien l'albumine coagulée que l'albumine dissoute. L'apparence extérieure du protoplasma mort, dit quelquefois simplement coagulé, plaide en faveur de l'affirmative, mais elle ne tranche pas la question, car le protoplasma dépourvu d'albumine présente après la mort le même aspect extérieur, quoique à un degré moins prononcé. Ce qui plaide aussi en sa faveur, c'est l'analogie du rôle des matières albumineuses dans le protoplasma végétal et dans les faisceaux musculaires des animaux supérieurs.

Le rôle que joue dans les faisceaux musculaires la matière albumineuse propre à ces parties, la myosine, est en peu de mots, d'après M. Hermann (*Lehrbuch der Physiologie des Menschen*, 3<sup>e</sup> éd., 1870, p. 236), le suivant: Comme, pour produire du travail, l'organisme ne consomme pas de matériaux azotés, mais seulement des matériaux non azotés, on doit admettre que la quantité de matière albumineuse reste constante pendant le travail; il est probable toutefois, pour plus d'une raison, que cette matière prend part à la transformation chimique qui fournit la force nécessaire, et la manière la plus simple de se représenter son rôle, comme aussi d'expliquer beaucoup d'autres faits, est de supposer que la myosine forme, en combinaison avec les matériaux nutritifs non azotés et avec l'oxygène de l'air, une matière qui, par simple dédoublement, donne naissance à de la

<sup>1)</sup> D'après M. A. Mayer (*Lehrb. d. Agriculturchemie*, 1871, I, p. 202), la matière albumineuse du protoplasma des cellules végétales est toujours de l'albumine, tandis que les autres corps de ce groupe ne se trouvent dans les plantes que comme matières nutritives de réserve.

<sup>2)</sup> Je n'ai pas égard aux cas où de l'albumine se trouve dans le liquide de la vacuole.



myosine et aux produits d'excrétion, riches en oxygène, du tissu musculaire. Lorsqu'une certaine quantité de cette matière, que M. Hermann appelle matière inogène, vient, sous l'incitation du nerf moteur, à se dédoubler subitement, la myosine se sépare d'abord à l'état gélatineux, mais immédiatement après une partie se coagule, en se contractant et en produisant ainsi la contraction du muscle. La contraction achevée, la myosine repasse aussitôt à l'état gélatineux, et elle peut alors se combiner de nouveau avec d'autres matériaux nutritifs et avec l'oxygène, sous forme de matière inogène. Lors de la mort du muscle, la décomposition de la matière inogène et la séparation de la myosine s'opèrent également, mais avec plus de lenteur; dès que toute la myosine est passée à l'état coagulé, le retour à l'état gélatineux, et par conséquent la formation de matière inogène, n'est plus possible: le muscle ne peut donc plus accomplir de travail, il est mort.

Les agents d'irritation et les conditions d'irritabilité étant les mêmes pour toutes les formations protoplasmiques, M. Hermann en conclut que très probablement il existe dans toutes une matière inogène identique ou du moins analogue (*l. c.*, p. 263), chargée de produire, aux dépens de la force de tension chimique, la totalité du travail de la cellule. Pour les plantes, ces arguments sont corroborés par le fait que la germination, la formation et l'accroissement des organes ont lieu sans dépense de matières azotées (Boussingault; voyez aussi Oudemans et Rauwenhoff, dans: *Mulder Scheikundige Verhandelingen*, II, 1, p. 115); de sorte qu'il y a un grand degré de probabilité en faveur de la présence, dans le protoplasma végétal, d'une matière inogène, donnant par sa décomposition de l'albumine, qui ensuite la régénère en se combinant de nouveau avec des matériaux nutritifs et de l'oxygène. Si cette manière de voir est fondée, au moment de la mort toute la matière inogène sera décomposée, et l'albumine, qui en est un des produits, passera à l'état coagulé. Il n'est pas encore possible, toutefois, de décider jusqu'à quel point cette coagulation contribue, dans les cellules végétales riches en albumine, à la contraction qui se manifeste dans le passage de la vie à la mort.

---

Je suis très éloigné d'avoir voulu donner, dans ce qui précède, une théorie des changements éprouvés par le protoplasma au moment de la mort. Mon but a été simplement de signaler quelques conséquences qu'on peut déduire des observations déjà faites, surtout lorsqu'on les combine avec la théorie de M. Brücke sur la structure moléculaire des corps capables d'imbibition; si je ne me trompe, ces considérations pourront contribuer à établir un lien plus intime entre les faits connus, à en donner une meilleure vue d'ensemble, et à mettre mieux en évidence les points de départ pour de nouvelles recherches expérimentales sur ces questions souvent ardues.

Les résultats principaux de mon travail peuvent être résumés dans les propositions suivantes; j'ajoute quelques-unes, qui sous une forme un peu différente, ont déjà été énoncées par d'autres, afin de pouvoir mieux signaler les rapports qu'ils ont entre eux.

1°. La limite de température pour la désorganisation de la paroi des cellules est (souvent de plusieurs degrés) plus élevée que celle pour la mort du protoplasma; les altérations que la paroi des cellules éprouve au-dessus de cette limite sont d'autant plus considérables que la chaleur est plus forte.

2°. La limite de température pour la vie du protoplasma est d'autant plus élevée que la proportion d'eau est plus faible; elle dépend de l'âge du tissu étudié; elle est différente pour des tissus différents de la même espèce de plantes, et pour le même tissu chez des espèces différentes; elle est même loin de montrer une égalité parfaite pour toutes les cellules d'un tissu homogène.

3°. Les changements visibles que la mort par une température élevée détermine dans le protoplasma sont essentiellement: la perte de la transparence; la perte de la solubilité dans quelques réactifs (lorsque celle-ci appartenait à l'état vivant); un changement de la perméabilité et de la faculté d'imbibition pour des substances dissoutes dans l'eau, lesquelles (dans les cas examinés) deviennent ordinairement plus grandes; une diminution considérable de la capacité pour l'eau, entraînant la perte presque com-

plète de la mobilité des molécules, et accompagnée dans la majorité des cas d'une expulsion d'eau et par conséquent d'une diminution de volume.

4°. Les changements que détermine dans le protoplasma la mort par d'autres causes sont, sous les rapports essentiels, les mêmes que les précédents, à moins qu'il ne s'opère une dissolution totale ou partielle du protoplasma. Sous les rapports secondaires, par exemple en ce qui concerne la visibilité et la grandeur de la contraction due à la mort, ou la possibilité d'être contracté par les réactifs après la mort, le protoplasma offre des différences suivant qu'il a été tué par telle ou telle cause.

5°. Les réactifs pour lesquels un corps protoplasmique est capable d'imbibition sont les seuls qui peuvent le tuer directement; dans tous les cas, cet effet exige que le réactif atteigne dans le protoplasma une concentration déterminée, quoique souvent très faible; dans beaucoup de cas, le protoplasma ne meurt que longtemps après qu'il a été pénétré par le réactif.

6°. Le changement moléculaire qui accompagne la mort du protoplasma consiste essentiellement dans la destruction des molécules solides, probablement par dédoublement chimique de leur substance; un des produits de cette décomposition présumée est une matière qui appartient au groupe des albuminoïdes et qui se sépare à l'état de molécules solides; de cette manière, il se forme un corps capable d'imbibition qui, par ses propriétés, se rapproche le plus d'autres albuminoïdes analogues.

Sur le rôle de l'albumine dans le protoplasma végétal on doit adopter la théorie de M. Hermann. La matière inogène qui, d'après celle-ci, se trouve dissoute dans le protoplasma de toutes les cellules à fonctions vitales énergiques; qui, par son dédoublement en un corps albumineux et en matières non-azotées riches en oxygène, est la source de tout travail; et qui elle-même est régénérée par le corps albumineux (chez les plantes: l'albumine), les matières non-azotées et l'oxygène, — cette matière, dans cette théorie, subit lors de la mort une décomposition complète, dont le produit albumineux passe à l'état de coagulation.

---

SUR LES  
PLUMES CAUDALES ALLONGÉES DES  
OISEAUX DE PARADIS,

PAR

W. M A R S H A L L.

---

Dans presque aucune famille d'oiseaux on ne trouve, entre le plumage exclusivement propre aux vieux mâles et celui des jeunes mâles ou des femelles, des différences de forme et de couleur aussi caractéristiques que chez les Oiseaux de Paradis.

A ne considérer que le plumage des vieux mâles, les différentes espèces de cette famille s'éloignent singulièrement les unes des autres; mais en tenant compte des femelles et des jeunes mâles, on découvre facilement la grande affinité qui existe entre ces espèces. Si les *Paradisea Wallacei* et *apoda* nous étaient seuls connus, et s'ils l'étaient uniquement par de vieux individus mâles, je doute qu'aucun naturaliste voulût les réunir en une même famille. La „sélection sexuelle” peut effacer presque entièrement, chez les vieux mâles d'espèces très voisines, les signes extérieurs de l'affinité, et pour constater ceux-ci il est nécessaire d'étudier des séries complètes, telles que les possède, seul peut-être, le Musée de Leyde. Depuis que M. le professeur Schlegel dirige cet établissement, il s'est toujours attaché à former de pareilles séries, et tous ceux qui sont admis à les voir reconnaissent que le résultat de ses efforts a été des plus remarquables. C'est ainsi, par exemple, que le Musée ne renferme

pas moins de 53 *Paradisea apoda* et de 72 *Paradisea regia*, mâles et femelles; chacun de ces individus a ses particularités propres, chacun se distingue des autres par quelque différence, soit que ces différences dépendent de la saison ou de l'âge, ou bien qu'elles tiennent à la diversité des lieux d'habitation, ou enfin qu'elles constituent des variétés intéressantes.

A l'aspect de ces riches matériaux, on reconnaît que les espèces des Oiseaux de Paradis (du genre *Paradisea* tel que l'entend M. Schlegel)<sup>1)</sup> forment deux groupes naturels. A l'un de ces groupes appartiennent *P. apoda*, *papuana*, *rubra* et *Wallacei*; les trois premières de ces espèces se ressemblent aussi passablement chez les vieux mâles, mais *P. Wallacei* s'écarte des autres; chez toutes ces espèces les femelles sont d'une couleur presque uniforme, brun-rougeâtre ou grise (*P. Wallacei*); tout au plus, les régions de la tête et de la gorge sont-elles marquées de couleurs particulières, correspondant aux teintes bariolées que ces parties présentent dans les vieux mâles; chez *P. papuana* le ventre est de nuance claire.

L'autre groupe se compose des *P. regia*, *Wilsoni*, *speciosa* et peut-être *sexpennis*. Les vieux mâles diffèrent beaucoup entre eux et de ceux du groupe précédent; les femelles des différentes espèces, au contraire, se ressemblent tellement qu'on est exposé à les confondre: en dessus, toutes sont de couleur foncée, grise ou brunâtre; en dessous, d'un gris clair avec des ondes transversales noires. Les jeunes mâles ont une grande analogie d'aspect avec les femelles; les riches et superbes ornements de leur plumage n'apparaissent qu'aux approches de l'âge adulte, dont ils sont l'expression extérieure.

Le mode de développement de ces plumes est très intéressant, mais, par une suite naturelle de l'imperfection des matériaux, il n'a été que peu étudié jusqu'à présent. Je m'en tiendrai ici exclusivement à la considération des deux plumes allongées de

<sup>1)</sup> Voir: Schlegel, *Muséum d'histoire naturelle des Pays-Bas*, livr. 9, *Coraces*, p. 78—92.

la queue, lesquelles se rencontrent chez toutes les espèces, à l'exception des *P. Wallacei* et *sexpennis* <sup>1)</sup>.

La seule observation que m'ait fournie à ce sujet la littérature zoologique se trouve dans l'essai bien connu de M. A. R. Wallace <sup>2)</sup>. Ce naturaliste dit à propos du *Paradisea apoda*:

„En examinant ma série de spécimens, je trouve quatre états bien marqués de l'oiseau mâle, qui me conduisent à supposer que trois mues sont nécessaires pour qu'il arrive à la perfection. Dans sa première condition il est d'une couleur brun-café presque uniforme, plus foncée sur la tête et plus pâle sur le ventre, mais sans aucune espèce de dessins ou de diversités de couleurs. Les deux plumes caudales moyennes ont exactement la même longueur que les autres, dont elles ne diffèrent que par leurs barbes plus étroites. Dans la série suivante d'individus, les deux plumes caudales moyennes sont encore barbelées, mais elles sont maintenant de deux ou trois pouces plus longues que le reste. Dans l'état suivant, ces plumes ont été remplacées par les tiges nues et excessivement allongées, qui présentent déjà tout le développement qu'elles sont susceptibles d'atteindre.”

Malheureusement M. Wallace n'indique pas, en parlant de chaque état, la date de l'année. Ces états ne sont d'ailleurs pas nettement tranchés, mais il y a entre eux de nombreux passages: les plumes en question croissent d'une manière continue, et non en quelque sorte par saccades.

D'après mes observations, le développement des plumes caudales allongées est loin de se faire de la même manière chez toutes les espèces, mais on trouve sous ce rapport des différences notables et intéressantes.

Les *P. apoda* et *papuana* offrent le mode de développement le plus simple. Chez un jeune mâle du 12 mars, les deux plumes dont il s'agit ne sont pas encore plus longues que les autres plumes caudales, mais elles sont plus étroites et, contrairement

<sup>1)</sup> Je ne crois pas que l'espèce *sexpennis* appartienne aux Oiseaux de Paradis proprement dits; elle me paraît plus voisine des *Epimachus*.

<sup>2)</sup> *Ann. and Magaz. of nat. hist.*, vol. XX, 1857, p. 415 et 416.

à ce qui a lieu pour ces dernières, terminées en pointe au bas. Dans une phase suivante, ces deux plumes dépassent notablement le reste de la queue et se rétrécissent régulièrement vers la pointe. Il est vrai que ce spécimen est à peu près de la même époque de l'année que le précédent, savoir du milieu de mars, mais cela n'a pas une importance exclusive. On sait, en effet, que même les oiseaux d'une seule et même couvée ne montrent pas toujours une croissance également rapide: d'un côté, l'œuf pondu en premier lieu se développe le premier, tandis que l'œuf pondu en dernier lieu éclôt le dernier (culots); et, d'un autre côté, il s'établit souvent dès le berceau une vive lutte pour l'existence, le jeune le plus fort et le plus hardi arrachant mainte bouchée aux autres et devenant ainsi, au détriment de ses frères, de plus en plus vigoureux.

Au 31 mai, les deux plumes ont pris un nouvel accroissement, elles ont maintenant trois fois la longueur des autres rectrices. La moitié supérieure a les barbes tout à fait semblables à celles qui garnissaient la plume entière dans la seconde phase; à son origine elle est large de 16 mm., mais elle se rétrécit graduellement jusqu'à 5 mm.; cette dernière largeur se conserve dans le quart supérieur de la seconde moitié, mais ensuite viennent de nouveau des barbes plus larges, d'une forme telle que le dernier quart de la plume constitue un disque ovale.

A partir de cette phase, la plume continue à croître, tout en conservant ses barbes dans la partie supérieure, qui recouvre les autres rectrices et qui ne se dégarnit *jamais*; plus bas, les barbes disparaissent dès la première année, le disque terminal seul persistant plus longtemps, mais finissant par se perdre aussi chez le mâle tout à fait vieux. Ces plumes paraissent atteindre une longueur maximum de 620—640 mm.

Quand les mâles déposent le reste de leur robe de noces, ils n'en conservent pas moins les deux plumes caudales allongées; celles-ci paraissent ne se perdre que par accident et se régénérer alors de la même manière qu'elles se sont développées la première fois. A cet égard, un vieux mâle du 15 mai (N<sup>o</sup> 16, p. 81, du

Catalogue cité de M. Schlegel) est particulièrement instructif. Chez cet individu, la plume gauche montre la conformation ordinaire : elle est longue de 600 mm., garnie, comme toujours, de barbes dans sa partie supérieure, et pourvue encore de son disque terminal; mais la plume droite, développée en même temps que cette plume gauche, s'est perdue, et à sa place il s'en est formé une nouvelle, qui ressemble beaucoup aux plumes correspondantes du jeune mâle du 12 mars.

Le développement de ces plumes suit la même marche chez le *P. papuana*, mais chez le *P. rubra* les choses se passent autrement.

Durant la première année, les jeunes mâles de cette espèce se comportent en général comme ceux des deux espèces précédentes. Au mois de mars, on voit les deux plumes en question couchées sur les autres plumes caudales, dont elles ne se distinguent en rien, si ce n'est par leur extrémité plus pointue. Ensuite, la plume s'allonge de plus en plus, sa tige se dégarnit presque entièrement de barbes à partir du bout de la queue et — différence caractéristique entre cette espèce et les *P. apoda* et *papuana* — devient peu à peu quatre fois aussi large qu'elle l'était originairement; cette tige conserve encore, comme dans les deux espèces précédentes, un disque au bout, lequel disque toutefois ne tarde pas à se perdre également, de sorte qu'alors de toute la plume il ne reste plus qu'une tige élargie en forme de ruban, d'un brun foncé et longue de 400 mm. C'est ainsi que ces plumes apparaissent dans la première robe de noces, qui est complète à la fin de juin ou au commencement de juillet. Après la période nuptiale, l'oiseau se dépouille des plumes rouges des flancs et des riches teintes qui ornaient sa tête et sa gorge, attendu que cette parure est dorénavant sans utilité, et même très probablement préjudiciable à la conservation de l'individu; en même temps tombent aussi les deux plumes caudales allongées.

L'année suivante, lorsque se forme une nouvelle livrée de noces, les deux plumes caudales modifiées se montrent aussi de nouveau, mais la marche de leur développement s'est abrégée :



sautant la phase dans laquelle elles ressemblaient aux autres plumes caudales et portaient des barbes, elles apparaissent directement sous la forme de tiges nues, larges de 5 mm.; elles sont très dures, analogues à de la baleine, noires et brillantes. Chez un spécimen du 20 mars, elles ne présentent qu'une longueur de 400 mm. et montrent encore à leur extrémité supérieure, sur une étendue de 56 mm., les restes de leurs gâines; la plus grande longueur que ces plumes atteignent paraît être de 600 mm. L'époque des amours passée, les vieux mâles perdent de nouveau les plumes rouges des flanes, mais ils conservent les plumes caudales allongées; du moins, de pareils individus se voient au Musée de Leyde, par exemple, N<sup>o</sup> 8, p. 85, du Catalogue de M. Schlegel.

Un troisième mode de développement s'observe chez le *Paradisea regia* et, très probablement, chez les *P. Wilsoni* et *speciosa*. Chez le jeune mâle (*regia*) de la première année, les deux plumes caudales en question sont, le 14 mai, une fois plus longues que les autres rectrices, mais elles sont plus étroites et à barbes plus lâches et plus écartées entre elles; en même temps, elles se recourbent un peu à la pointe, savoir, en dedans; comme ces deux plumes se croisent toutefois à petite distance de leur origine, l'extrémité de la plume droite se trouve à gauche, et vice versâ; sous le rapport de la couleur, elle ne se distingue pas encore des autres plumes caudales: elles sont, comme celles-ci, d'un brun-châtain mat. Chez un individu du 23 mai, ces plumes sont presque trois fois aussi longues que les autres rectrices; elles portent au bout un disque un peu recourbé, de 22 mm. de longueur, formé par les barbes extérieures, les barbes intérieures ayant disparu; plus haut sur la tige les barbes sont également appauvries, elles ont perdu en grande partie leurs barbules et sont très isolées les unes des autres: leur développement est donc resté en arrière par rapport à celui de la tige et des barbes extérieures du disque terminal. Dans une phase subséquente, du 12 juin, les plumes se sont de nouveau allongées d'une manière assez marquée, jusqu'à 102 mm.;

le disque terminal a maintenant une longueur de 28 mm. et décrit une spirale de  $1\frac{1}{2}$  tours; abstraction faite de ce disque, presque toutes les autres barbes se sont perdues; on n'en trouve plus que quelques-unes, isolées, à la partie supérieure de la tige; celle-ci est brune, et il en est de même des barbes, qui seulement ont de plus un reflet bronzé.

Il paraît donc que dans ces plumes, non-seulement la tige croît par la base, mais le disque terminal se développe aussi d'une manière indépendante: il devient plus long, plus large, se courbe et change de couleur.

C'est ainsi que chez cette espèce les deux plumes caudales se présentent dans le premier plumage de noces; mais, tout comme chez *P. rubra*, elles se perdent avec lui, pour reparaitre toutefois au printemps suivant (en prenant ce terme dans son application à notre hémisphère) avec plus de magnificence.

Au commencement de mai on voit alors sur le croupion, quand on écarte en soufflant les couvertures de la queue, deux coques blanches de forme singulière. Elles sont rapprochées l'une de l'autre, longues de 30 à 40 mm. et courbées en dedans, de telle sorte que chacune d'elles ressemble au dernier tour de quelque grande Planorbe plate, dont les circonvolutions intérieures auraient été cassées. Ces coques ou bourses sont les capsules des deux jeunes plumes. Quelques jours plus tard, la plume a déjà percé; elle se trouve alors en dessus des autres plumes caudales, et on peut constater que, chez cette espèce aussi, le développement des deux plumes modifiées suit une marche accélérée dans les robes nuptiales succédant à la première. Il est vrai qu'il y a encore un disque terminal semblable à celui que nous avons appris à connaître chez le jeune mâle du milieu de juin, et formé également des barbes extérieures, bien que, à un œil peu attentif, ces barbes paraissent être celles du côté interne, par suite du croisement qui s'opère de nouveau entre les deux plumes à peu de distance de leur origine; mais ici le disque, long de 25 mm., au lieu d'être brun, est d'un vert foncé superbe, avec des reflets d'émeraude; dans le reste de son étendue, la tige ne

montre absolument aucune trace de barbes; elle est d'un vert noirâtre, et jouit d'une élasticité approchant de celle d'un ressort de montre et que ne possédaient pas les plumes correspondantes de la première robe de noces. La tige de la plume croît jusqu'à la fin de juin ou au milieu de juillet, époque à laquelle elle atteint, en même temps que le reste de la parure, le plus haut degré de perfection: elle mesure alors 160 mm. de longueur; la barbe terminale a d'ailleurs aussi pris un nouvel accroissement, et forme maintenant une élégante spirale, longue de 36 à 40 mm. et faisant presque 2 tours entiers.

Chaque fois que l'oiseau dépouille les autres parties de sa robe de noces, les deux rectrices modifiées disparaissent également, mais pour se reproduire l'année suivante de la manière qui vient d'être décrite.

Il est probable que les choses se passent, en général, d'une façon analogue chez les *Paradisea Wilsoni* et *speciosa*; mais à cet égard je ne puis rien préciser, attendu que les matériaux dont je disposais, quoique considérables, ne suffisaient pas pour arriver à une conclusion certaine. Les plumes se croisent chez ces deux espèces exactement comme chez le *P. regia*, mais, au lieu de n'être barbelées qu'au bout, elles ont toujours, aux deux côtés, de courtes barbes sur toute la longueur de la tige; chez *P. speciosa* cette tige est simplement courbée vers le haut, chez *P. Wilsoni* au contraire elle décrit une spirale.

Les faits que je viens d'exposer se laissent résumer de la manière suivante.

1°. Le développement des deux plumes caudales allongées des Oiseaux de Paradis mâles de la première année nous montre comment a agi successivement la sélection sexuelle, puisque ces divers états ontogéniques doivent être regardés comme récapitulant en quelque sorte la série des phénomènes phylogéniques.

2°. Il est digne de remarque que, dans les robes de noces suivantes, les plumes n'ont pas à parcourir chaque fois de nouveau tous ces états ontogéniques: la marche du développement est simplifiée.

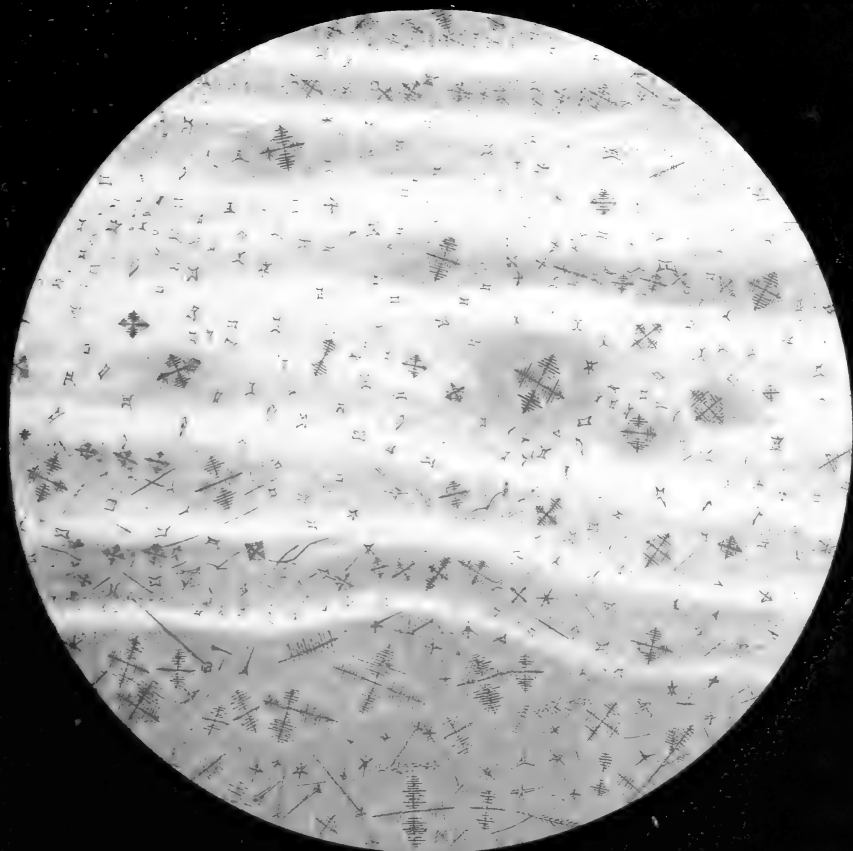
3°. Les jeunes mâles de la première année sont surpassés par les vieux en élégance et en richesse du plumage, et il est par conséquent probable qu'ils n'arrivent à se reproduire que dans des cas exceptionnels. Or, comme les vieux mâles sont non-seulement les plus beaux, mais aussi les plus forts et les plus experts, il est favorable à la conservation et au perfectionnement de la race qu'ils restent chargés, autant que possible exclusivement, du soin de la reproduction.

4°. Les Oiseaux de Paradis sont au nombre des oiseaux dont les mâles perdent leur brillant plumage au moment où cessent les influences de la sélection sexuelle; mais, comme au retour de la saison de l'hymen ils ont de nouveau à soutenir la lutte pour le prix de l'amour, ce brillant plumage doit aussi se régénérer chaque année.

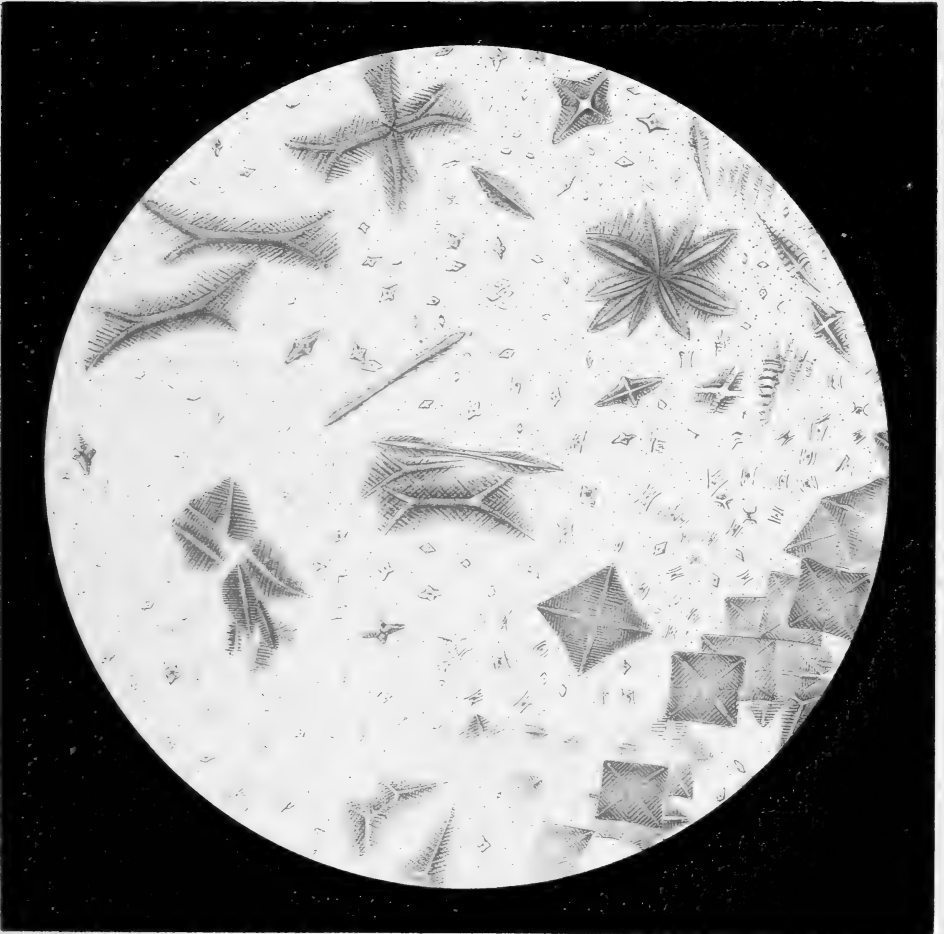
5°. Plusieurs espèces (*papuana*, *apoda*) conservent pendant toute leur vie ou ne perdent qu'accidentellement certaines parties de ce plumage de noces, savoir, les plumes caudales modifiées; d'autres espèces (*rubra*) ne dépouillent ces mêmes parties qu'une seule fois, après la première robe de noces; d'autres enfin (*regia*, *speciosa*? *Wilsoni*?) en changent tous les ans.

LEYDE, avril 1871.

---

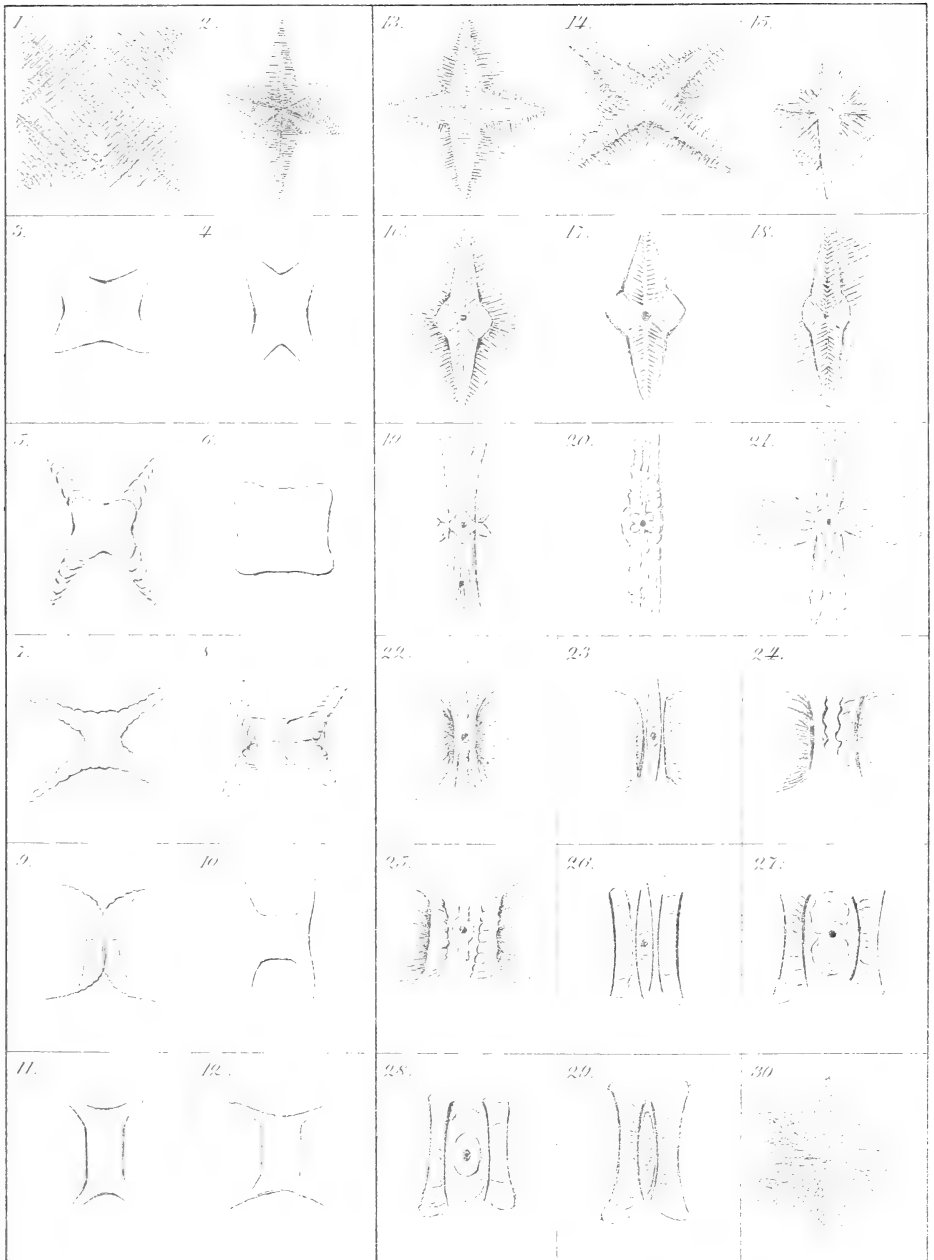














# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

---

SUR LA

MÉTÉORITE DE TJABÉ,

DANS L'INDE NÉERLANDAISE,

PAR

E. H. VON BAUMHAUER.

---

Je dois à la bienveillante intervention de son Exc. le Ministre des Colonies et de son Exc. le Gouverneur général de l'Inde néerlandaise, d'être entré en possession d'une partie, pesant plus d'un kilogramme, de la météorite tombée, le 19 septembre 1869, dans le dessa Tjabé, district de Padangan; grâce au même bienveillant appui, j'ai reçu la communication suivante au sujet de la chute de cette pierre.

„Le 19 septembre 1869, vers 9 heures du soir, un globe lumineux, qui se mouvait dans la direction du N. E. et dont l'éclat surpassait celui de la lune, fut vu non-seulement dans le dessa Tjabé (district de Padangan, division de Bodgo-Négoro), mais aussi à Padangan, chef-lieu du district, éloigné dudit dessa d'environ 9 poteaux itinéraires, ainsi qu'à Bodgo-Négoro, chef-lieu de la division, à 20 poteaux à l'est de Padangan.

Au même instant, une pierre météorique tomba dans le dessa Tjabé, à vingt mètres de distance de la maison d'un indigène nommé Sokromo.

Ensuite on entendit une forte détonation, pareille à un coup de canon, et à laquelle succéda un bruit analogue au roulement d'une voiture sur un pont, bruit qui persista quelque temps. Dans le dessa Tjabé même, les habitants éprouvèrent la même sensation qu'aurait fait naître un tremblement de terre. La femme dudit Sokromo, se trouvant seule à la maison, fut réveillée par une violente détonation, et sortit de son habitation pour voir ce qui se passait. Elle trouva sur sa propriété plusieurs habitants du dessa, occupés à chercher la place où la pierre était tombée.

Ce ne fut que le lendemain matin, à 6 heures, que la pierre fut trouvée, à vingt mètres de distance, comme il a été dit, de la maison de Sokromo, et à 2 pieds de profondeur dans le sol.

Au dire des habitants du dessa, la pierre météorique, au moment où ils la découvrirent, était encore tellement chaude qu'on ne pouvait la toucher des mains.

La circonstance que la pierre ne s'était enfoncée qu'à la profondeur de 2 pieds peut être attribuée à la dureté que le sol avait prise sous l'influence d'une longue sécheresse.

La pierre météorique fut ensuite portée par le chef du dessa Tjabé à Padangan, chez le wédon; celui-ci la plongea dans un seau d'eau, ce qui, d'après sa déclaration, occasionna un bruissement, comme si l'eau commençait à bouillir.

Aux environs de la place où la pierre avait été trouvée, des recherches furent faites pour en découvrir d'autres; mais ces recherches n'eurent aucun résultat."

Le Président de Rembang  
(était signé) MEYER.

pour copie conforme

Le Secrétaire du Gouvernement  
(était signé) DE GROOT.

Ce sont là tous les renseignements que j'ai pu me procurer sur les phénomènes qui ont accompagné la chute de cette météorite. On remarquera que, d'après la pièce ci-dessus, la pierre, tombée le soir à 9 heures, aurait, le lendemain matin à 6 heures, par conséquent après 9 heures de temps, été trouvée encore assez

chaude pour qu'on ne pût la toucher sans se brûler les doigts. Mais je crois qu'on ne doit pas accorder grande confiance à ce renseignement, pas plus qu'à l'assertion du chef du dessa, suivant laquelle, au moment de l'immersion dans l'eau, celle-ci aurait manifesté comme un commencement d'ébullition. On sait en effet que la chaleur possédée par les météorites à l'instant où elles tombent, et qui est une conséquence de la vitesse avec laquelle elles se sont mues dans l'atmosphère, est toute superficielle; en 9 heures de temps, cette chaleur superficielle a dû se perdre, selon toute probabilité.

Le fragment que j'ai reçu avait été détaché, à l'aide du marteau, de la masse météorique, laquelle a dû peser originairement environ 20 kilogrammes. Sur la surface naturelle, ce fragment était recouvert d'une croûte noir-grisâtre, terne, d'un demi millimètre d'épaisseur, très rugueuse et inégale. Sur la surface de cassure la pierre avait une couleur gris-foncé, avec une multitude de petits points brillants; çà et là on y voyait des lamelles brillantes d'environ un millimètre carré d'étendue, et, en un petit nombre de points, des grains plus foncés, presque noirs, de forme sphérique et atteignant parfois 2 millimètres de diamètre. Bien qu'à la loupe on distingue des particules à éclat métallique, et que la cassure ancienne montre beaucoup de taches de rouille, on ne trouve pas dans cette pierre de parties métalliques un peu volumineuses, telles qu'on les observe dans un grand nombre de météorites. La pâte de la pierre présente une texture grenue à gros grains, et possède une grande dureté, de sorte qu'elle ne se laisse pas pulvériser facilement dans le mortier d'agate, et qu'on n'en peut détacher que très difficilement des parties par le marteau.

Je n'ai pu savoir quelle a été la forme de la météorite entière; la partie encroûtée du fragment qui m'a été envoyé présentait un angle obtus, complètement arrondi.

Mis à même, par la bonté de Leurs Exc. le Ministre des Colonies et le Gouverneur général, auxquels je suis heureux de témoigner publiquement ma reconnaissance, de m'occuper de

nouveau de l'analyse d'une pierre météorique, j'ai saisi cette occasion avec empressement.

Lorsque, il y a plus de 25 ans, je soumis à un examen chimique la météorite de Nashville (tombée, le 9 mai 1827, à Drake-Creek, Sumner County, dans le Tennessee) et celle d'Utrecht (tombée, le 2 juin 1843, dans le hameau de Blauw-Kapel), je suivis fidèlement <sup>1)</sup> la méthode d'analyse donnée par Berzelius <sup>2)</sup>.

La marche tracée par ce grand maître est encore, a de petites modifications près, celle que tous les chimistes suivent aujourd'hui. Les difficultés qu'on éprouve à obtenir une connaissance exacte des pierres météoriques, et que Berzelius avait déjà signalées il y a 40 ans, subsistent encore en grande partie, en dépit des excellents travaux auxquels se sont livrés, dans différentes directions, les frères H. et G. Rose, Wöhler, Rammelsberg, Shepard, von Reichenbach, Buchner, Daubrée, Nordenskjöld, G. von Rath et beaucoup d'autres. Ces difficultés sont d'une double nature. Les méthodes de séparation quantitative, pour quelques-uns des éléments que renferment les météorites, sont encore très imparfaites. Il n'y a qu'à rappeler les procédés de dosage des métaux, fer, nickel et cobalt, sur lesquels j'ai fixé récemment l'attention. Mais, quand même les difficultés de cette espèce seraient entièrement surmontées par la découverte de meilleures méthodes analytiques, et qu'on pût arriver à déterminer avec une exactitude absolue la composition centésimale d'un petit fragment de météorite, on ne serait guère plus avancé à l'égard de la connaissance de la véritable constitution de ces corps cosmiques (nous faisons abstraction ici des masses formées exclusivement de fer météorique). En effet, qui voudrait prétendre savoir quelque chose de la nature d'un mélange, fait en proportions arbitraires, de différents minéraux réduits en poudre, par cela seul qu'il connaîtrait le rapport pondéral exact des acides et des bases existant dans ce mélange? Et tel est pourtant le cas des météorites. Le plus simple examen

<sup>1)</sup> Poggendorf, *Annalen*, t. LXVI p. 465.

<sup>2)</sup> Pogg. *Ann.* t. XXXIII, p. 1 et 113.

à l'œil nu, et infiniment mieux encore l'étude microscopique d'un fragment taillé en lame mince, montrent qu'on a affaire ici à un agglomérat excessivement hétérogène de minéraux très divers de couleur, d'aspect et de transparence. Chez la plupart des météorites on trouve en outre, indépendamment du sulfure de fer cristallin, un alliage métallique, le fer nickélifère, qui enveloppe partout les grains lithoïdes; de sorte que, s'il était possible d'éloigner complètement les minéraux, il resterait, dans un grand nombre de cas, un squelette ou éponge métallique, dont les cavités seraient séparées en beaucoup d'endroits par des cloisons extrêmement minces, tandis qu'en d'autres points la même combinaison métallique formerait des grains plus ou moins volumineux.

Bien que Berzelius ait déjà insisté sur la nécessité de reconnaître les différentes espèces minérales qui entrent dans la constitution d'une météorite, distinction pour laquelle il a recommandé l'analyse préliminaire par l'aimant, suivie de l'analyse par l'acide chlorhydrique, dans lequel certains silicates sont solubles, tandis que d'autres ne s'y dissolvent pas; et bien que plusieurs savants, entre autres Rammelsberg et Rose, se soient engagés dans cette voie avec plus ou moins de succès, on doit pourtant avouer que les résultats fournis par ces recherches ne sont pas proportionnés aux soins et au temps précieux qui y ont été consacrés. C'est là une vérité dont j'ai eu de nouveau l'occasion de me convaincre dans l'étude de la météorite des Indes orientales; cette étude, pour laquelle je disposais de toute la quantité désirable de matière, et que j'ai poursuivie dans diverses directions, m'a coûté beaucoup de temps, mais n'a donné que très peu de résultats positifs. Aussi n'est-ce pas sans éprouver une certaine consolation que j'ai pris connaissance, tout récemment, des „Matériaux pour la connaissance des météorites” que M. Rammelsberg a communiqués à l'Académie de Berlin, dans la séance du 27 Juin 1870. Les résultats rapportés dans ce travail et qui ont été obtenus, de l'étude d'une même météorite, par des savants tels que Rammelsberg, von Rath, Werther, Shepard et Silliman, diffèrent entre eux tout autant, sinon plus, que ceux auxquels ont conduit mes expéri-

ences comparatives sur la composition de la pierre des Indes orientales.

Prenons pour exemple les analyses auxquelles a donné lieu la pluie de météorites du 30 Juin 1868, à Pultusk en Pologne, dans laquelle quelques mille et peut-être même quelques centaines de mille pierres sont tombées sur un espace de plusieurs milles carrés; ces analyses, faites dans les deux dernières années et par conséquent avec toutes les méthodes analytiques perfectionnées, sont dues à MM. C. Rammelsberg, Werther et G. von Rath.

Pour la composition du fer nickélifère contenu dans ces météorites, les trois expérimentateurs ont trouvé les résultats suivants :

|                 | v. Rath. | Werther. | C. Rammelsberg.<br>dans 4 analyses différentes. |       |       |       |
|-----------------|----------|----------|---|-------|-------|-------|
| Fer . . . . .   | 93,07    | 92,0     | 90,51   | 90,87 | 90,60 | 91,75 |
| Nickel. . . . . | 6,93     | 8,0      | 9,49  | 9,13  | 9,40  | 8,25  |

En traduisant ces nombres en équivalents, la composition du fer nickélifère serait représentée comme suit :

|              | v. Rath.   | Werther.   | C. Rammelsberg. |
|--------------|------------|------------|-----------------|
| Fe . . . . . | 93,04 = 14 | 92,05 = 12 | 90,61 = 10      |
| Ni . . . . . | 6,96 = 1   | 7,95 = 1   | 9,39 = 1        |

Pour le silicate soluble dans l'acide chlorhydrique, après déduction du fer nickélifère et du sulfure de fer, c'est-à-dire, selon la manière de voir universellement adoptée, pour le silicate simple *olivine*, on a trouvé la composition centésimale suivante :

|                 | v. Rath. | Werther. | C. Rammelsberg. |       |       |       |
|-----------------|----------|----------|-----------------|-------|-------|-------|
|                 |          |          | 1               | 2     | 3     | 4     |
| Acide silicique | 39,67    | 40,53    | 41,08           | 40,56 | 40,19 | 40,41 |
| Oxyde de fer .  | 16,64    | 13,08    | 9,42            | 12,16 | 14,11 | 12,84 |
| Magnésie . . .  | 43,69    | 44,36    | 49,50           | 47,28 | 45,70 | 46,75 |
| Chaux . . . . . |          | 2,63     |                 |       |       |       |

De sorte que le rapport atomique entre le fer et le magnésium serait :

|              |   |     |     |   |     |   |
|--------------|---|-----|-----|---|-----|---|
| Fe . . . . . | 1 | 1   | 1   | 1 | 1   | 1 |
| Mg . . . . . | 7 | 6,3 | 9,5 | 7 | 5,8 | 7 |



Après avoir rapporté ces chiffres, qui varient de 5,8 à 9,5 pour le même expérimentateur, M. Rammelsberg dit: „D'après cela, le rapport 1 : 6 paraît être le plus probable, de sorte que l'olivine serait  $\frac{\text{Fe}_2 \text{SiO}_4}{6 \text{Mg}_2 \text{SiO}_4}$ .” Pourtant, la moyenne de ses résultats est située entre 1 : 7 et 1 : 8.

Enfin, pour ce qui concerne la partie insoluble dans l'acide, les trois chimistes ont trouvé :

|                 | v. Rath. | Werther. | Rammelsberg. |       |
|-----------------|----------|----------|--------------|-------|
|                 |          |          | 2            | 3     |
| Acide silicique | 60,1     | 57,76    | 56,93        | 55,48 |
| Alumine . . .   | 1,7      | 2,70     | 4,17         | 4,58  |
| Protox. de fer  | 10,0     | 10,71    | 9,54         | 9,01  |
| Magnésie . . .  | 24,8     | 22,43    | 24,23        | 24,14 |
| Chaux. . . . .  | 0,6      | 4,96     | 3,10         | 3,65  |
| Soude. . . . .  | 2,8      | 1,44     | —            | 2,22  |
| Potasse . . . . | —        | —        | —            | 0,92  |

Tandis que M. Rammelsberg arrive à la conclusion que la masse silicatée de la pierre de Pultusk se compose d'olivine et de bronzite, dans le rapport de 4 : 5, M. v. Rath déduit de ses recherches que cette masse consiste en olivine et shépardite, dans le rapport de 3 : 1.

Ces divergences considérables ne doivent pas nous étonner; elles sont plus apparentes que réelles. L'examen microscopique d'une lame mince d'une météorite montre de suite que les différents minéraux constituants y sont distribués avec la plus grande irrégularité, de sorte que la détermination du rapport dans lequel ces minéraux entrent dans la pierre n'a aucune valeur. Le fer nickélifère disséminé dans la masse n'est pas une combinaison unique, en proportions fixes, de nickel et de fer, mais un mélange de plusieurs de ces combinaisons. Le rapport de la magnésie et du protoxyde de fer dans l'olivine n'est pas non plus constant, mais présente, comme dans les olivines terrestres, de grandes variations. Enfin, quant au silicate insoluble dans l'acide, la détermination de sa composition est rendue très difficile, par suite

de la possibilité qu'il y reste encore de l'olivine non dissoute ou de l'acide silicique provenant de la décomposition de l'olivine. L'interprétation des résultats de l'analyse est en outre, à ce que je crois, très obscurcie par la présence d'une pâte non individualisée, dans laquelle les minéraux sont enclavés et sur la composition de laquelle on ne possède encore aucune indication. En général on doit aussi, dans le calcul auquel on soumet les résultats de l'analyse pour arriver à l'établissement des formules, se garder de pousser trop loin l'analogie présumée avec les minéraux terrestres.

Pour éclairer ce sujet obscur, il faut d'abord tâcher d'obtenir quelque certitude quand à la nature et la composition des minéraux constituants, ce qui, à mon avis, ne peut se faire que par l'étude minéralogique au microscope; après quoi, le chimiste doit s'efforcer d'isoler quelques-uns de ces minéraux et de les soumettre séparément à l'analyse.

Cette séparation constitue toutefois un problème des plus ardu, et bien que la méthode que je propose de suivre pour y arriver me paraisse propre à fournir quelques lumières nouvelles, je dois dire tout d'abord qu'elle est encore très imparfaite.

Si l'on examine une météorite sur une cassure ancienne, on voit dans la pâte blanche, grise ou de couleur plus foncée, outre de petits cristaux qui brillent çà et là, des particules douées de l'éclat métallique, mais, ordinairement aussi, des taches couleur de rouille; sur une cassure fraîche, ces taches sont moins abondantes, mais elles n'y manquent pourtant presque jamais lorsque la pierre est déjà conservée depuis longtemps. Ces points rubigineux ont été primitivement des particules métalliques, qui se sont oxydées sous l'influence de l'air et de l'humidité; tous ceux qui possèdent du fer météorique dans leur collection savent, en effet, combien il est difficile de préserver ce fer de la rouille; ce qui réussit encore le mieux, est d'enduire les échantillons de paraffine, après les avoir chauffés.

On n'a donc plus affaire à la météorite telle qu'elle était dans l'espace céleste, mais à une masse plus ou moins altérée. Quels

sont les effets de cette altération? Une partie du fer nickélicifère magnétique s'est changée en hydrate d'oxyde de fer et en protoxyde de nickel: en observant au microscope de minces lames taillées d'une pierre météorique, on trouve toujours les contours de la partie métallique enveloppés d'une couche oxydée brune. Le sulfure de fer (pyrite magnétique  $\text{Fe}_8 \text{S}_9$ , ou troïlite  $\text{FeS}$ ) que la masse renferme presque toujours, quoique ordinairement en faible quantité, peut également avoir subi une oxydation, et alors l'hydrate d'oxyde de fer et le sulfate ferreux formés ont pu réagir sur les silicates. Or, comme tous les silicates qui se rencontrent dans les météorites sont des silicates d'oxydure de fer (surtout d'oxydure de fer et de magnésie), le fer existe dans les météorites à l'état de fer métallique, de sulfure de fer, d'oxyde de fer formé aux dépens des deux substances précédentes, et d'oxydure de fer entrant dans la composition des silicates. On se trouve donc en présence d'un problème presque insoluble, lorsque, dans la détermination de la composition centésimale, il s'agit de savoir sous quelle forme le fer doit entrer en ligne de compte.

On a essayé de lever cette difficulté au moyen de l'analyse mécanique, c'est-à-dire, en réduisant la météorite en poudre et extrayant le fer nickélicifère métallique à l'aide de l'aimant. Mais, d'un côté, la partie qui suit l'aimant retient encore par adhérence beaucoup de particules des silicates, tandis que ses fragments les plus volumineux englobent aussi une portion de ces silicates; et, d'un autre côté, l'expérience prouve que dans le résidu pulvérent il reste encore une quantité notable de fines particules de fer nickélicifère, qu'on ne parvient pas à en extraire, même en y promenant l'aimant à différentes reprises. Il reste en outre dans la poudre toute la partie du fer nickélicifère qui s'est transformée en oxyde au contact de l'air; de sorte que la séparation mécanique par l'aimant est une méthode analytique très grossière et très imparfaite.

Pour obvier à ces inconvénients, M. Wöhler a proposé de traiter la poudre de météorite par le bichlorure de cuivre, qui laisserait,

sans les attaquer, les silicates et le sulfure de fer, et dissoudrait seulement la partie métallique. A la place du chlorure cuivrique, qui n'est pas sans exercer quelque action sur le sulfure de fer et les silicates, surtout parce qu'il est difficile de l'obtenir tout à fait neutre, M. Rammelsberg a recommandé le bichlorure de mercure, qui a d'ailleurs l'avantage qu'on s'en débarrasse facilement dans la suite de l'analyse, en faisant passer l'excès à l'état de sulfure et en chassant par volatilisation le mercure rendu libre. M. Rammelsberg lui-même a toutefois reconnu que le bichlorure de mercure attaque aussi un peu les silicates. Malgré cela, l'emploi de ce bichlorure dans l'analyse des météorites, pour séparer la partie métallique des autres principes constituants, doit être considéré comme un grand progrès. Quant à la partie du fer nickélifère que l'oxydation a changée en hydrate d'oxyde de fer et en protoxyde de nickel, elle n'est pas attaquée par le bichlorure, de sorte qu'elle est portée en compte comme appartenant aux silicates. Je crois que cette difficulté peut être écartée d'une manière très simple. Chauffé modérément dans un courant d'hydrogène sec, un silicate, par exemple l'olivine des pierres météoriques, ne se décompose pas, et il en est de même du monosulfure de fer; dans ces conditions, l'hydrate d'oxyde de fer et le protoxyde de nickel formés seront au contraire réduits, et par conséquent amenés à un état où ils pourront être dissous par le bichlorure de mercure, et aussi être attirés par l'aimant. Comme d'ailleurs, ainsi que je l'ai remarqué ci-dessus, la détermination exacte de la proportion relative des diverses parties constituantes d'une météorite n'a aucune espèce de valeur, attendu que cette proportion n'est jamais la même dans deux morceaux de la même pierre, je pense que la méthode d'analyse suivante pourra offrir quelque utilité pratique.

Un fragment de météorite, de préférence à cassures fraîches, ayant été réduit en poudre dans le mortier d'agate, on pèse une partie de cette poudre et on en retire par l'aimant tout ce qui veut suivre. Pour débarrasser autant que possible la partie magnétique des silicates adhérents, elle est de nouveau broyée

à plusieurs reprises dans le mortier et soumise à l'action de l'aimant. La partie magnétique et la partie non magnétique étant pesées l'une et l'autre, on obtient, par cette expérience grossière, une détermination approchée du rapport de ces deux éléments essentiels.

L'analyse de la partie magnétique s'exécute de la manière suivante. Après avoir été séchée dans une nacelle de platine à une température d'environ 120°, on la fait rougir légèrement dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène sec, on la laisse refroidir au milieu de ce courant, et on la pèse. Les combinaisons métalliques oxydées se trouvent ainsi réduites. Le contenu de la nacelle est versé dans un petit matras à moitié rempli d'une dissolution froide de bichlorure de mercure, puis on adapte au matras un bouchon à deux ouvertures, et on y fait passer, pendant toute la durée de l'action, un courant d'hydrogène, afin d'empêcher la transformation du protochlorure de fer en perchlorure basique insoluble <sup>1)</sup>). Après que l'action a été soutenue une couple d'heures, on décante avec précaution le liquide limpide, et on y détermine la proportion relative du fer, du nickel et du cobalt. Pour se débarrasser de l'excès de bichlorure de mercure, on peut ou bien traiter la liqueur par l'hydrogène sulfuré, ou bien l'évaporer dans un creuset de porcelaine et calciner le résidu. Dans tous les cas, on devra rechercher dans l'oxyde de fer obtenu la présence de l'alumine et de l'acide silicique, et dans le protoxyde de nickel celle de la magnésie. Au résidu non dissous du traitement par le bichlorure de mercure on ajoute une nouvelle portion de ce réactif, et on répète l'opération en chauffant le matras; dans la liqueur, on détermine de nouveau la proportion relative du fer, du nickel et du cobalt. La comparaison des deux résultats donne la réponse à la question de savoir si le fer nickélifère de la météorite est une combinaison unique de fer et de nickel ou un mélange de différentes combinaisons. Nous verrons plus loin qu'il existe plusieurs de ces

---

<sup>1)</sup> J'ai reconnu que ce perchlorure basique contient du nickel.

combinaisons dans les météorites, ce qu'on avait bien soupçonné, mais ce qui n'avait pas encore été établi expérimentalement.

Si, pour obtenir avec plus d'exactitude le rapport entre la partie magnétique et la partie non magnétique de la poudre, on veut déterminer les silicates restés adhérents à la première, on peut, après avoir lavé le résidu insoluble obtenu en dernier lieu, pour le débarrasser du bichlorure de mercure, le sécher, le calciner et le peser. Mais, pour les raisons déjà dites, la détermination de la proportion relative des divers minéraux constituants de la météorite n'a que peu d'importance.

La poudre non attirée par l'aimant est de nouveau broyée finement dans le mortier d'agate, ce qui maintenant se fait plus facilement, attendu que les gros grains métalliques, ordinairement tenaces, ont été extraits. Cette poudre est également réduite dans un courant d'hydrogène sec, avec détermination facultative de la perte en O et  $H_2O$  éprouvée, dans cette opération, par l'oxyde de fer et l'hydrate d'oxyde de fer. Ensuite, on traite la poudre, de la manière sus-indiquée, par le bichlorure de mercure, et dans la liqueur on détermine le rapport entre le fer et le nickel. La comparaison de ce résultat avec ceux obtenus précédemment est propre à faire connaître si le fer nickélifère des gros grains métalliques a la même composition que celui qui enveloppe, en couches très minces, les sphéroïdes des silicates. Après avoir été épuisée par des traitements réitérés avec le bichlorure de mercure, à froid et à chaud, la poudre est lavée à l'eau bouillante, séchée et pesée. Elle ne contient plus alors que les silicates, le fer chromé, qui ne manque presque jamais dans les météorites chondritiques, et le sulfure de fer. Ce dernier, toutefois, a été ordinairement décomposé en partie dans les opérations antérieures. Pour acquérir la connaissance de la proportion de fer sulfuré dans la météorite, on doit exécuter un dosage spécial du soufre, sur une portion de poudre n'ayant encore subi aucun autre traitement. Il est à peine besoin de dire que la proportion de fer sulfuré sera trouvée très différente dans les analyses successives faites sur une même météorite, attendu

que cet élément minéralogique, de même que tous les autres, est disséminé dans la pierre, en grains cristallins plus ou moins volumineux, d'une manière très inégale. J'ai essayé, mais sans succès, de séparer le sulfure de fer sans décomposer les silicates. Il est également impossible de résoudre, par la voie chimique, la question de savoir si le fer sulfuré est du monosulfure  $\text{FeS}$  ou de la pyrite magnétique  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ; l'étude microscopique seule pourra décider à cet égard.

Comme les silicates épuisés par le bichlore de mercure renferment encore du sulfure de fer, il est nécessaire de connaître dans cette poudre la proportion exacte du soufre, afin d'y unir une quantité proportionnelle de fer, qui, sans cette précaution, affecterait le résultat du calcul des silicates. La poudre, placée dans un petit matras de verre à bouchon percé de deux ouvertures, est traitée, sous l'influence d'un courant d'hydrogène, par l'acide chlorhydrique, à une douce chaleur; les gaz sont conduits dans une dissolution ammoniacale d'argent, où l'on détermine, de la manière connue, la proportion de soufre. Le traitement par de nouvelles portions d'acide chlorhydrique est continué pendant au moins 12 heures, toujours en chauffant modérément, mais non jusqu'à l'ébullition. La poudre qui ne s'est pas dissoute est lavée à l'eau bouillante, puis portée encore humide dans une capsule de platine contenant une dissolution bouillante de carbonate de soude, avec laquelle on la chauffe pendant une couple d'heures, en renouvelant de temps en temps la dissolution sodique. Dans la dissolution alcaline ainsi obtenue, on détermine de la manière ordinaire, et en observant les précautions connues, la proportion d'acide silicique. Mais, outre cet acide silicique, il y en a encore une quantité considérable dans la dissolution chlorhydrique, dont on la sépare, suivant le procédé habituel, par l'évaporation dans une capsule de platine et la dessiccation du résidu continuée pendant plusieurs heures. Jamais on ne doit négliger de s'assurer, au moyen de l'acide fluorhydrique, de la pureté de l'acide silicique obtenu. La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans le carbonate de soude peut, après lavage

et dessiccation ou calcination, être pesée; mais cette détermination n'a pas d'intérêt: elle n'indique nullement la proportion relative, dans la pierre, des silicates solubles et insolubles. J'ai trouvé en effet que la poudre de la météorite des Indes orientales, que j'avais traitée pendant plus de 24 heures par l'acide chlorhydrique puis par le carbonate de soude, perdait encore, quand on la soumettait de nouveau, pendant trois jours, à l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, plus de la moitié de son poids; de sorte que j'ai acquis la conviction que le traitement par l'acide chlorhydrique ne conduit pas à une séparation nette en silicates franchement solubles dans cet acide et en silicates franchement insolubles. Il ne s'ensuit pourtant pas que le traitement par l'acide chlorhydrique doive être abandonné, car il peut bien réellement nous fournir des renseignements au sujet de la composition des divers silicates. En effet, si l'on n'épuise qu'incomplètement par l'acide chlorhydrique le mélange des silicates, et qu'on traite le résidu par le carbonate de soude, la partie de la pierre qui est alors dissoute correspondra aux silicates les plus solubles; ce qui se dissout par une nouvelle ébullition avec l'acide chlorhydrique sera un mélange des silicates plus solubles et des silicates moins solubles; enfin ce qui reste après un traitement prolongé par l'acide chlorhydrique et par le carbonate de soude représentera les silicates les moins solubles ou complètement insolubles. Ce traitement fractionné me paraît être, dans l'état actuel de choses, la seule voie véritable à suivre pour parvenir à jeter quelque jour sur cette question singulièrement difficile.

Sans vouloir entrer ici dans l'appréciation des méthodes usitées pour la séparation des différentes bases, je noterai pourtant, en passant, que dans l'analyse des pierres météoriques il ne faut jamais opérer sur plus de 1 gramme de matière, et qu'on doit, autant que possible, éviter d'introduire dans l'analyse des réactifs non volatils. La grande facilité avec laquelle on peut s'assurer de la pureté des réactifs volatils est, en effet, un avantage que ne possèdent pas toujours les réactifs fixes.



## Résultats de l'analyse de la météorite de Tjabé.

La séparation par l'aimant a donné environ :

16,5 % de poudre magnétique,

83,5 % de poudre non magnétique ;

et comme, dans la partie magnétique, on a encore trouvé environ 2,33 % de silicates adhérents, le rapport des éléments magnétiques aux éléments non magnétiques est à peu près de 14 : 86. Ce rapport toutefois n'est pas encore exact, car la partie non magnétique a perdu environ 3 % dans le traitement par H et HgCl.

Dans une portion de la pierre il a été trouvé 6,17 % de sulfure de fer calculé comme ayant la composition FeS.

Dans la partie métallique, après réduction par H, on a trouvé : 65,37 % où le rapport du Ni au Fe était de 1 : 15.

20,51 % " " " " " " " " " 1 : 7.

14,12 % de silicates adhérents.

La densité de la partie magnétique a été trouvée = 6,80, à 15°; cette partie contenait cependant encore des silicates adhérents. La densité des silicates, après qu'ils eurent été traités longtemps par H et HgCl, était 3,36 à 15°, tandis que la densité des silicates, traités pendant 12 heures par l'acide hydrochlorique et ensuite par le carbonate de soude, fut trouvée égale à 3,01; cette densité diminua encore jusqu'à 2,85, après un traitement par l'acide hydrochlorique et le carbonate de soude prolongé pendant quelques jours. Toutes ces déterminations se firent au moyen du picnomètre.

Une pesée hydrostatique d'un morceau intact et non pulvérisé de la pierre donna les résultats remarquables que voici :

poids de la pierre et du fil de platine dans l'air 159,215 à 18°.

" " " " dans l'eau 113,130 à 18°.

" du fil de platine dans l'air . . . . . 1,129

" " " dans l'eau . . . . . 1,112

donc densité de la pierre = 3,456.

Dans cette expérience toutes les bulles d'air adhérentes avaient été éloignées avec soin au moyen d'un pinceau; sous la cloche

de la machine pneumatique cette pierre si dure et en apparence si compacte perdit une quantité énorme d'air; de façon qu'après avoir séjourné pendant longtemps dans le vide presque absolu le poids de la pierre avec le fil de platine fut trouvé égal à 116,115; elle avait ainsi perdu environ 3 C. C. d'air; la densité de la pierre était par conséquent 3,695 à 18°.

La masse silicatée, traitée d'abord par H et HgCl, puis analysée au moyen de l'action de l'acide chlorhydrique, continuée pendant une douzaine d'heures, et du traitement subséquent répété par le carbonate de soude bouillant, donna les résultats suivants:

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Partie insoluble . . . . .        | 50,14 |
| Sulfure de fer . . . . .          | 3,71  |
| Acide silicique . . . . .         | 15,95 |
| Magnésie . . . . .                | 16,40 |
| Protoxyde de fer . . . . .        | 12,01 |
| Chaux . . . . .                   | 0,74  |
| Soude (trace de potasse). . . . . | 0,32  |
| Alumine . . . . .                 | 0,22  |
| Protoxyde de manganèse . . . . .  | 0,30  |
| Protoxyde de nickel . . . . .     | trace |
|                                   | <hr/> |
|                                   | 99,79 |

L'analyse de la partie non attaquée dans l'opération précédente conduisit aux résultats suivants:

|                            | par l'ac.-fluorhydrique. | par le carb. sod.-pot. |
|----------------------------|--------------------------|------------------------|
| Acide silicique . . . . .  | 60,83 (perte)            | 61,31                  |
| Magnésie . . . . .         | 14,14                    | 14,63                  |
| Protoxyde de fer . . . . . | 12,92                    | 12,74                  |
| Chaux . . . . .            | 3,30                     | 2,93                   |
| Alumine . . . . .          | 4,74                     | 4,96                   |
| Protoxyde de manganèse.    | 0,60                     |                        |
| Soude . . . . .            | 1,53                     |                        |
| Potasse . . . . .          | 0,82                     |                        |
| Fer chromé . . . . .       | 1,12                     |                        |
|                            | <hr/>                    |                        |
|                            | 100,00                   |                        |

Enfin, l'analyse du résidu non attaqué après que la masse silicatée eut été épuisée pendant plusieurs jours par l'acide chlor-

hydrique bouillant et ensuite, à différentes reprises, par le carbonate de soude, fournit les nombres suivants :

|                                  | par H Fl.     | par CO <sub>2</sub> , Na et CO <sub>2</sub> , K. |
|----------------------------------|---------------|--|
| Acide silicique . . . . .        | 58,50 (perte) | 59,10  |
| Magnésie . . . . .               | 16,39         |  |
| Protoxyde de fer . . . . .       | 11,63         |  |
| Chaux . . . . .                  | 3,05          |  |
| Alumine . . . . .                | 4,35          |  |
| Protoxyde de manganèse . . . . . | 0,50          |  |
| Soude . . . . .                  | 1,78          |  |
| Potasse . . . . .                | 1,29          |  |
| Fer chromé . . . . .             | 2,51          |  |
|                                  | 100,00        |  |

Si, de ces données, nous cherchons à remonter à la composition des silicates, nous trouvons que 100 parties du silicate soluble dans l'acide chlorhydrique se composent de :

|                                     | O     |             |
|-------------------------------------|-------|-------------|
| Acide silicique . . . . .           | 34,72 | 18,39 18,39 |
| Magnésie . . . . .                  | 35,70 | 14,28       |
| Protoxyde de fer . . . . .          | 26,14 | 5,81        |
| Chaux . . . . .                     | 1,61  | 0,46        |
| Soude et trace de potasse . . . . . | 0,48  | 0,22        |
| Alumine . . . . .                   | 0,70  | 0,18        |
| Protoxyde de manganèse . . . . .    | 0,65  | 0,15        |

} 21,10

On a donc affaire ici décidément à un monosilicate  $R_2 Si O_4$ , c'est-à-dire à un silicate où le rapport entre l'oxygène de l'acide et celui de la base est de 1 : 1. La proportion d'acide silicique a certainement été trouvée trop basse, comme dans le plupart des analyses de pierres météoriques, à cause de la grande difficulté qu'on éprouve à débarrasser complètement le silicate insoluble dans les acides, au moyen du carbonate de soude, de l'acide silicique mis en liberté par l'acide chlorhydrique.

La partie soluble dans les acides est donc une olivine, dans laquelle le fer et le magnésium entrent dans le rapport de 2 : 5.

La composition centésimale du silicate resté après le traitement

pendant 12 heures par l'acide chlorhydrique, suivi du traitement par le carbonate de soude, a été trouvée en faisant abstraction du fer chromé, et prenant pour base l'analyse par l'acide fluorhydrique, qui m'inspire le plus de confiance; on a obtenu ainsi :

|                              |               | O     |         |
|------------------------------|---------------|-------|---------|
| Acide silicique . . . . .    | 61,52         | 32,59 | 32,49   |
| Magnésie . . . . .           | 14,30         | 5,74  |         |
| Protoxyde de fer . . . . .   | 13,07         | 2,91  |         |
| Chaux . . . . .              | 3,34          | 0,95  | } 12,50 |
| Soude . . . . .              | 1,55          | 0,40  |         |
| Potasse . . . . .            | 0,83          | 0,14  |         |
| Alumine . . . . .            | 4,79          | 2,23  |         |
| Protoxyde de manganèse . . . | 0,60          | 0,14  |         |
|                              | <u>100,00</u> |       |         |

Nous trouvons ici un silicate dans lequel l'oxygène des bases est à l'oxygène de l'acide silicique comme 1 : 2,6.

Calculant de la même manière la composition du silicate resté après l'épuisement successif, pendant plusieurs jours, par l'acide chlorhydrique bouillant et par le carbonate de soude bouillant, on obtient :

|                              |               | O     |         |
|------------------------------|---------------|-------|---------|
| Acide silicique . . . . .    | 60,02         | 31,80 | 31,80   |
| Magnésie . . . . .           | 16,81         | 6,70  |         |
| Protoxyde de fer . . . . .   | 11,93         | 2,65  |         |
| Chaux . . . . .              | 3,13          | 0,89  | } 13,13 |
| Soude . . . . .              | 1,82          | 0,47  |         |
| Potasse . . . . .            | 1,32          | 0,22  |         |
| Alumine . . . . .            | 4,46          | 2,08  |         |
| Protoxyde de manganèse . . . | 0,51          | 0,12  |         |
|                              | <u>100,00</u> |       |         |

On voit que par cette action longtemps continuée des agents de dissolution la composition du silicate n'a pas été notablement modifiée; le rapport entre l'oxygène des bases et l'oxygène de l'acide silicique n'a changé que de 1 : 2,6 à 1 : 2,4, bien que plus de la moitié du silicate non attaqué dans le premier traitement par l'acide chlorhydrique ait été dissous par le second traitement.

On ne peut donc admettre ici l'existence d'un bisilicate, comme cela paraît être le cas chez beaucoup de météorites chondritiques. Ce même rapport de 2,6 : 1, entre l'oxygène de l'acide silicique et celui des bases, a toutefois été trouvé aussi dans la partie insoluble dans les acides de la météorite tombée, le 4 septembre 1852, à Mezö-Madaras, en Transylvanie, et analysée par Wöhler et Atkinson; l'analogie de composition du silicate insoluble de cette météorite et de celui de notre pierre des Indes orientales est frappante :

|                            | Tjabé. | Mezö-Madaras. |
|----------------------------|--------|---------------|
| Acide silicique . . . . .  | 61,52  | 61,23         |
| Magnésie . . . . .         | 17,30  | 15,44         |
| Protoxyde de fer . . . . . | 13,07  | } 15,35       |
| Protoxyde de manganèse .   | 0,60   |               |
| Chaux . . . . .            | 3,34   | 3,08          |
| Soude . . . . .            | 1,55   | 1,91          |
| Potasse . . . . .          | 0,83   | 1,16          |
| Alumine . . . . .          | 4,79   | 1,83          |

Ainsi qu'il a été dit précédemment, la masse météorique renfermait des parties sphéroïdales noires, qui pouvaient en être extraites, quoique difficilement, avec la pointe d'un couteau. M. le professeur Vogelsang, de Delft, a eu la bonté de rassembler pour moi quelques-uns de ces éléments constitutifs, qu'il semble permis de regarder comme des sphéroïdes homogènes de chondrite. Leur quantité était toutefois très faible, de sorte que je ne pus disposer que d'environ  $\frac{1}{10}$  de gramme. Néanmoins, il me parut important d'en déterminer aussi exactement que possible la composition.

Ces sphéroïdes furent réduits en poudre fine dans un mortier d'agate. L'action de l'aimant y décéla la présence du fer nickélicifère, mais en quantité trop petite pour être déterminée par la pesée. La poudre avait une couleur grise, mais elle devenait brun jaunâtre par la chaleur.

Après l'action de l'aimant, 0,1013 gr. de cette poudre furent traités dans une capsule de platine, au bain-marie, par l'acide chlorhydrique, ce qui ne donna lieu à aucune odeur appréciable d'hydrogène sulfuré, mais détermina la dissolution partielle de la

matière. Le traitement ayant été continué avec de nouvelles portions d'acide chlorhydrique, le liquide fut évaporé, et, après une heure de dessiccation au bain-marie, le résidu insoluble fut séparé par le filtre. L'acide chlorhydrique avait dissous 0,0195 gr. ou 9,37 % de la masse, abstraction faite d'une certaine quantité d'acide silicique, qui était devenue insoluble par l'évaporation et la dessiccation. Le résidu insoluble fut humecté d'acide sulfurique dans une petite capsule de platine, et exposé dans un vase de plomb aux vapeurs de l'acide fluorhydrique. Après que l'excès d'acide sulfurique eut été chassé, on trouva 0,1075 gr. de sulfates, qui étaient complètement solubles dans l'acide chlorhydrique.

Cette dissolution chlorhydrique fut réunie à celle qui avait été obtenue antérieurement, par le traitement direct de la poudre, et après évaporation réitérée avec l'acide nitrique, pour amener le fer au maximum d'oxydation, l'oxyde de fer et l'alumine furent précipités par l'ammoniaque. Ce précipité fut encore deux fois redissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par l'ammoniaque; le chlorure d'ammonium résultant de la dernière opération ne laissait, après volatilisation, que  $\frac{1}{2}$  milligramme; l'oxyde de fer et l'alumine obtenus s'élevaient à 0,0213 gr. Ce précipité fut calciné dans un creuset d'argent avec de l'hydrate de soude; le résidu, coloré en vert par du manganèse, donna une dissolution verte, d'où l'on retira 0,0032 gr. d'alumine salie par de l'oxyde de manganèse. Les liqueurs, d'où l'on avait séparé l'oxyde de fer et l'alumine, furent évaporées dans une capsule de platine, et, après volatilisation du chlorure ammonique, le résidu fut humecté d'acide sulfurique; les sulfates, légèrement rougis, pesaient 0,089 gr.; on y trouva 0,011 gr. de sulfate de chaux (précipité par l'oxalate d'ammoniaque) et 0,0783 gr. de sulfate de magnésie (pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie), ensemble 0,0893 gr. Il ne paraît donc pas y avoir d'alcalis dans ces sphéroïdes; la minime quantité de matière que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis d'examiner ce point de plus près.

Appliquant le calcul aux résultats qui précèdent, et portant la perte au compte de l'acide silicique, on trouve pour la composition des sphéroïdes:

|                            |        | O     |         |
|----------------------------|--------|-------|---------|
| Acide silicique . . . . .  | 50,33  | 26,66 | 26,66   |
| Magnésie . . . . .         | 25,96  | 10,38 | } 16,50 |
| Protoxyde de fer . . . . . | 16,09  | 3,57  |         |
| Chaux . . . . .            | 4,47   | 1,27  |         |
| Alumine avec               | } 3,15 | 1,28  |         |
| Protox. de manganèse       |        |       |         |

par conséquent un silicate dans lequel l'oxygène des bases est à celui de l'acide silicique comme 1 : 1,6.

Ces sphéroïdes consistent-ils maintenant en un silicate défini, présentant entre l'oxygène des bases et celui de l'acide silicique le rapport simple  $2 : 3 = R_4 S_3 O_{10}$ , ou bien sont-ils formés par le même mélange de silicates, en proportions quelconques, qui constitue la masse de la pierre? C'est une question que je ne veux pas décider ici, pas plus que je ne construirai de théorie concernant les minéraux qui peuvent exister dans la météorite des Indes orientales. J'espère revenir plus tard sur ce sujet, lorsque je ferai connaître l'analyse, dont je m'occupe en ce moment, de deux autres météorites chondritiques, celles de l'Aigle et de Kryahinya, qui n'ont été étudiées jusqu'ici que d'une manière très imparfaite sous le rapport chimique.

J'appellerai seulement encore l'attention sur le fait que M. A. E. Nordenskjöld <sup>1)</sup>, qui a extrait les sphéroïdes de chondrite de la pierre météorique tombée le 1<sup>er</sup> janvier 1869 à Hessle en Suède, et qui les a soumis à l'analyse, y a trouvé presque le même rapport de 2 : 3 :

|                            |         | O     |            |
|----------------------------|---------|-------|------------|
| Acide silicique . . . . .  | 47,55   | 25,19 | 25,19 1,46 |
| Magnésie . . . . .         | 29,22   | 11,68 | } 17,25 1  |
| Protoxyde de fer . . . . . | 17,09   | 3,80  |            |
| Chaux . . . . .            | 1,86    | 0,53  |            |
| Alumine . . . . .          | 2,41    | 1,12  |            |
| Soude . . . . .            | 0,47    | 0,12  |            |
| Fer chromé . . . . .       | 0,52    |       |            |
| Protox. de nickel          |         |       |            |
| et de manganèse . . . . .  | traces. |       |            |

<sup>1)</sup> *Pogg. Ann.*, t. CXLI, p. 205.

## DESCRIPTION

### DE DEUX ESPÈCES INÉDITES DE LABROÏDES D'AMBOINE,

PAR

**P. BLEEKER.**

---

#### *Cirrhilabrus heterodon* Blkr. Fig. 1.

*Cirrhil.* corpore oblongo compresso, altitudine  $3\frac{3}{4}$  circiter in ejus longitudine, latitudine 2 circiter in ejus altitudine; capite obtuso convexo 4 circiter in longitudine corporis, paulo longiore quam alto; oculis diametro 3 circiter in longitudine capitis, diametro  $\frac{3}{4}$  circiter distantibus; linea rostro-frontali convexa; rostro fronte, regione suborbitali limboque praeoperculi poris pluribus conspicuis; naribus posterioribus bene-, anterioribus parum conspicuis; ore parvo; maxillis aequalibus, superiore ante oculum desinente 4 circiter in longitudine capitis; dentibus, intermaxillaribus, caninis exceptis, in cristam osseam laevem unitis, caninis 6, mediis 4 parvis lateralibus magnis extrorsum curvatis; dentibus inframaxillaribus parvis numerosis acutis et insuper antice caninis 2 parvis rectiusculis; squamis genis biseriatis iis serie inferiore praeoperculi limbum non tegentibus; praeoperculo subrectangulo angulo rotundato, margine posteriore denticulis vix conspicuis scabro margine inferiore edentulo membranaceo; osse pharyngeali inferiore dentibus conicis acutiusculis corpore biseriatis serie posteriore ceteris majoribus, crista uniseriatis; linea dorsali linea ventrali non convexiore; squamis lateribus 25 in linea laterali; linea laterali singulis squamis tubulo simplice notata; pinnis dorsali et anali basi vagina squamosa sat elevata, dorsali spinis medioeribus postorsum longitudine accrescentibus posterioribus ceteris longioribus corpore triplo circiter humilioribus, membrana inter singulas spinas parum incisa lobata; dorsali radiosa dorsali spinosa paulo altiore postice rotundata; pinnis pectoralibus obtusiuscule rotundatis  $5\frac{1}{2}$  circiter-, ventralibus acutis radio nullo producto 7 circiter-, caudali obtusa convexa majore parte squamis caudalibus elongatis tecta 5 circiter in longitudine corporis; anali dorsali radiosa vix humiliore postice angulata; colore corpore superne fusciscente-olivaceo,



inferne olivascente-margaritaceo; iride rubra margine pupillari aurea; pinnis aurantiacis, pectoralibus basi vitta transversa violascente-coerulea.

B. 5. D. 12/8 vel 12/9. P. 2/13. V. 1/5. A. 3/9 vel 3/10. C. 1/11/1 et lat. brev. Hab. Amboina, in mari.

Longitudo speciminis unici 70''.

Rem. L'espèce actuelle, la quatrième du genre *Cirrhilabrus* qui vient d'être introduite dans la science, nécessite une petite modification dans la diagnose du genre en ce sens que le nombre des épines dorsales n'est pas constamment de onze mais varie entre onze et douze. Du reste j'ai retrouvé le nombre de douze épines dorsales dans deux de mes individus du *Cirrhilabrus solorensis*, de sorte que ce nombre varie tout aussi bien dans une espèce donnée. Cette variation n'influe pas cependant sur le nombre total des rayons de la dorsale puisque dans les individus à douze épines il y a un rayon divisé de moins. C'est donc manifestement le premier rayon de la dorsale qui, dans quelques individus, devient épineux. Le nombre de 12 épines dorsales ne suffit donc pas pour distinguer l'espèce actuelle du *Cirrhilabrus solorensis*, dont du reste il est le plus voisin. Elle en diffère cependant par plusieurs autres caractères, par l'absence de filet ventral, par l'absence de la bande violâtre à la base de la dorsale et de l'anale, mais surtout par l'absence de dents distinctes à la crête intermaxillaire et par l'extrême petitesse des canines inframaxillaires. A ces caractères on peut ajouter encore que l'espèce actuelle a le corps plus trapu, la tête plus obtuse et plus convexe, les yeux plus grands, les couleurs en général moins vifs, etc.

### *Cheilinus bifasciatus* Blkr. Fig. 3.

Cheilin. corpore oblongo compresso, altitudine  $3\frac{2}{3}$  ad  $3\frac{4}{5}$  circiter in ejus longitudine, latitudine 2 circiter in ejus altitudine; capite acutiuseculo 4 circiter in longitudine corporis paulo longiore quam alto; oculis diametro 4 ad  $4\frac{1}{2}$  circiter in longitudine capitis, diametro 1 fere distantibus; linea rostro-frontali declivi rectiuscula; naribus vix conspicuis; rostro acutiuseculo oculo vix longiore; maxillis aequalibus superiore ante oculum desinente  $3\frac{1}{2}$  circiter in longitudine capitis; maxillis dentibus uniseriatis conicis mediocribus, antice caninis 2 medi-

ocribus curvatis, intermaxillaribus ore clauso inframaxillares recipientibus; mento sat humili non prominente; squamis genis biseriatis, iis serie inferiore praeoperculi limbum tegentibus; praeoperculo obtusangulo angulo rotundato; osse pharyngeali inferiore dentibus corpore uniseriatis, crista biseriatis conicis acutiusculis; squamis lateribus 22 in serie longitudinali; linea laterali singulis squamis tubulo simplice squamis trunco antice sursum curvato squamis ceteris recto notata; pinnis dorsali et anali basi vagina squamosa sat humili, dorsali spinosa dorsali radiosa humiliore, spinis medioeribus postorsum longitudine sensim accrescentibus postica ceteris longiore corpore minus triplo humiliore, membrana inter singulas spinas vix emarginata; dorsali radiosa obtuse rotundata; pinnis pectoralibus flabelliformibus 9 circiter-, ventralibus obtusiusculis vel acutiusculis radio producto nullo 6½ ad 6 circiter-, caudali subrhomboidea postice medio convexa radio fisso superiore in filum breve producto absque filo 4½ circiter in longitudine corporis; anali postice obtusangula dorsali radiosa non altiore; colore corpore superne roseo-aurantiaco, inferne dilutiore; iride viridi margine pupillari aurea; vittulis 2 oculo-maxillaribus rubris; corpore faciei 2 longitudinalibus fuscis, superiore lineae dorsali contigua, inferiore oculo-caudali fascia superiore duplo circiter latiore; pinnis pectoralibus flavis; pinnis ceteris pulchre viridibus violaceo-viridi profundiore reticulatis; dorsali radiosa dimidio posteriore aurantiaca immaculata.

B. 5. D. 9/10 vel 9/11. P. 2/10. V. 1/5. A. 3/8 vel 3/9. C. 1/11/1 et lat. brev.

Hab. Amboina, in mari.

Longitudo 2 speciminum 95''' et 99'''.

Rem. Le *Cheilinus bifasciatus* est voisin du *Cheilinus cera-mensis*, mais se distingue au premier coup d'œil par les deux bandes brunes et longitudinales dont la supérieure touche la base de la dorsale tandis que l'inférieure qui est beaucoup plus large s'étend de l'orbite jusqu'au milieu de la base de la caudale. Il paraît être voisin aussi du *Cheilinus bimaculatus* Val., mais la description des couleurs de cette espèce ne vas pas exactement à mes individus et elle aurait aussi les rayons mitoyens de la caudale prolongées, tandis que dans le *bifasciatus* ce n'est que l'angle supérieur de la caudale qui est prolongé en filet.

J'ajoute ici la figure du *Cheilinus melanopleura*, espèce qui ne se trouve pas dans l'Atlas Ichthyologique des Indes orientales néerlandaises et que j'ai décrite dans le *Nederlandsch Tijdschrift voor de Dierkunde*, Tom. III p. 134.

## NOTE SUR LA

# Différentiation et l'intégration d'une intégrale multiple par rapport à une constante.

PAR

D. BIERENS DE HAAN.

---

Verslagen en Mededeelingen, 2<sup>e</sup> Reeks, Deel V, blz. 53 — 64 et 65 — 77.

---

1. L'on connaît la méthode de différentier une intégrale définie ordinaire par rapport à une constante, lorsque les limites de l'intégration ne dépendent pas de cette constante: sauf une correction dans le cas de discontinuité, on n'a qu'à différentier la fonction sous le signe intégral. De même l'intégration d'une intégrale définie par rapport à une constante, dont les limites ne dépendent point, peut se faire en intégrant simplement sous le signe d'intégration définie: ici encore il faut une correction dans le cas de discontinuité. Dans la théorie des intégrales doubles on appelle cela le changement de l'ordre des intégrations. Sauf les corrections mentionnées, tout cela était connu à Euler.

Depuis c'est Schlömilch, qui nous à appris à étendre la première méthode au cas que les limites de l'intégrale définie dépendent de la constante en question. Les formules pour l'intégration dans ce même cas, je les ai données pour la première fois dans les *Verslagen en Mededeelingen* 1<sup>e</sup> Reeks, Dl. IV, page 332 — 346, 1856.

2. Quand on passe à des intégrales multiples à limites constantes, mais qui ne sont pas fonction de la constante, par rapport à laquelle on fait la différentiation ou l'intégration, — l'ap-

plication des deux méthodes a le même résultat, c'est-à-dire que l'on peut différentier ou intégrer la fonction sous le signe d'intégration multiple. Cela était connu à Cauchy.

Il nous reste maintenant à considérer le cas où dans ces deux méthodes les limites des intégrations dépendent bien de la constante en question. C'est ce qui sera l'objet de cette note.

3. Commençons par écrire la formule pour la différentiation d'une intégrale définie par rapport à une constante, dont les limites sont fonction,

$$\frac{d}{d\varrho} \int_r^R f(\varrho, x) dx = \int_r^R \frac{df(\varrho, x)}{d\varrho} dx + \frac{dR}{d\varrho} f(\varrho, R) - \frac{dr}{d\varrho} f(\varrho, r), \quad (1)$$

que l'on peut aussi écrire ainsi:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varrho} \int_r^R f(\varrho, x) dx = & \int_r^R \frac{df(\varrho, x)}{d\varrho} dx + \frac{d}{d\varrho} \left[ R f(\varrho, R) - r f(\varrho, r) \right] - \\ & - \left[ R \frac{df(\varrho, R)}{d\varrho} - r \frac{df(\varrho, r)}{d\varrho} \right] \quad 1) \dots (2) \end{aligned}$$

Pour en déduire la formule analogue pour une intégrale double, il faut prendre pour la fonction  $f(\varrho, x)$  dans l'équation (1) la fonction  $\int_q^Q f(\varrho, x, y) dy$ , où les limites  $q$  et  $Q$  seront encore des fonctions de la constante  $\varrho$ . Lorsque ensuite, auprès du premier terme dans le second membre, on emploie de nouveau l'équation (1), il vient

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varrho} \int_r^R dx \int_q^Q f(\varrho, x, y) dy = \\ = \int_r^R dx \frac{d}{d\varrho} \int_q^Q f(\varrho, x, y) dy + \frac{dR}{d\varrho} \int_q^Q f(\varrho, R, y) dy - \frac{dr}{d\varrho} \int_q^Q f(\varrho, r, y) dy = \\ = \left[ \int_r^R dx \int_q^Q \frac{df(\varrho, x, y)}{d\varrho} dy + \int_r^R dx \frac{dQ}{d\varrho} f(\varrho, x, Q) - \right. \end{aligned}$$

1) Voyez pour la déduction de ces formules mon „*Exposé de la théorie*, etc. des intégrales définies, Partie I, § 4, No. 28 et No. 33. Verhandelingen, Dl. VIII, page 21 et 25.

$$\begin{aligned}
 & - \int_r^R dx \frac{dq}{dq} f(q, x, q) \Big] + \frac{dR}{dq} \int_q^Q f(q, R, y) dy - \frac{dr}{dq} \int_q^Q f(q, r, y) dy = \\
 & = \int_r^R dx \int_q^Q \frac{df(q, x, y)}{dq} dy + \frac{dQ}{dq} \int_r^R f(q, x, Q) dx - \frac{dq}{dq} \int_r^R f(q, x, q) dx + \\
 & + \frac{dR}{dq} \int_q^Q f(q, R, y) dy - \frac{dr}{dq} \int_q^Q f(q, r, y) dy, \dots \dots \dots (3)
 \end{aligned}$$

où l'on a ôté les coefficients  $\frac{dQ}{dq}$  et  $\frac{dq}{dq}$  sous le signe d'intégration, parce qu'ils ne dépendent aucunement de  $x$ . Cette formule est tout-à-fait analogue à la précédente (1).

On peut poursuivre la même voie pour une intégrale triple. En effet on n'a qu'à remplacer la fonction  $f(q, x, y)$  dans la formule (3) par l'intégrale  $\int_p^P f(q, x, y, z) dz$ , et à réduire ensuite le premier terme dans le second membre à l'aide de la formule (1). C'est ainsi que l'on obtient le résultat

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dq} \int_r^R dx \int_q^Q dy \int_p^P f(q, x, y, z) dz & = \int_r^R dx \int_q^Q dy \int_p^P \frac{df(q, x, y, z)}{dq} dz + \\
 & + \frac{dP}{dq} \int_r^R dx \int_q^Q f(q, x, y, P) dy - \frac{dp}{dq} \int_r^R dx \int_q^Q f(q, x, y, p) dy + \\
 & + \frac{dQ}{dq} \int_r^R dx \int_p^P f(q, x, Q, z) dz - \frac{dq}{dq} \int_r^R dx \int_p^P f(q, x, q, z) dz + \\
 & + \frac{dR}{dq} \int_q^Q dy \int_p^P f(q, R, y, z) dz - \frac{dr}{dq} \int_q^Q dy \int_p^P f(q, r, y, z) dz. \quad (4)
 \end{aligned}$$

4. Maintenant on peut aisément conclure de là la règle générale pour différentier une intégrale multiple quelconque à  $n$  intégrations successives, par rapport à une constante, qui se trouve tant dans la fonction à intégrer que dans les limites des intégrations.

Le premier terme se trouve en différentiant simplement la fonction à intégrer sous le signe d'intégration multiple.

Ensuite il faut former  $n$  paires d'intégrales multiples à  $n - 1$  intégrations, de la manière suivante. Dans chacun de ces cou-

ples l'on supprime une seule intégration par rapport à une quelconque des variables : ce qui fait que l'on a  $n$  de ces couples ; mais alors on remplace la variable supprimée alternativement par les limites supérieure et inférieure pour cette variable : ensuite on multiplie chaque intégrale multiple, ainsi obtenue, par le coefficient différentiel de cette limite par rapport à la constante : enfin on soustrait le résultat pour la limite inférieure de celui pour la limite supérieure.

La somme de ces  $n$  couples jointe au premier terme donnera le résultat cherché.

A l'égard de ce résultat il y a deux observations à faire. En premier lieu, dans le cas, que la fonction à intégrer ne contienne pas la constante en question, le premier terme s'évanouit. En second lieu, aussi-tôt qu'une parmi les  $2n$  limites ne dépende pas de cette même constante son coefficient différentiel par rapport à la constante s'anulle, et par conséquent l'intégrale, qu'elle multiplie, s'évanouit.

5. Tout ceci donne un résultat analogue la formule (1), mais on peut tout aussi bien le présenter sous une forme analogue à la formule (2).

A cet effet, écrivons la règle connue pour l'intégration par parties sous la forme.

$$\frac{du}{dq} \int_a^b f(q, v) dv = \frac{d}{dq} \left[ u \int_a^b f(q, v) dv \right] - u \frac{d}{dq} \int_a^b f(q, v) dv; \quad (a)$$

et servons-nous en pour réduire les quatre derniers termes du second membre de la formule (3) : il viendra

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dq} \int_q^Q f(q, R, y) dy &= \frac{d}{dq} \left[ R \int_q^Q f(q, R, y) dy \right] - \\ &- R \left[ \int_q^Q \frac{df(q, R, y)}{dq} dy + \frac{dQ}{dq} f(q, R, Q) - \frac{dq}{dq} f(q, R, q) \right], \\ - \frac{dr}{dq} \int_q^Q f(q, r, y) dy &= - \frac{d}{dq} \left[ r \int_q^Q f(q, r, y) dy \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + r \left[ \int_q^Q \frac{df(\varrho, r, y)}{d\varrho} dy + \frac{dQ}{d\varrho} f(\varrho, r, Q) - \frac{dq}{d\varrho} f(\varrho, r, q) \right], \\
 \frac{dQ}{d\varrho} \int_r^R f(\varrho, x, Q) dx &= \frac{d}{d\varrho} \left[ Q \int_r^R f(\varrho, x, Q) dx \right] - \\
 - Q \left[ \int_r^R \frac{df(\varrho, x, Q)}{d\varrho} dx + \frac{dR}{d\varrho} f(\varrho, R, Q) - \frac{dr}{d\varrho} f(\varrho, r, Q) \right], \\
 - \frac{dq}{d\varrho} \int_r^R f(\varrho, x, q) dx &= - \frac{d}{d\varrho} \left[ q \int_r^R f(\varrho, x, q) dx \right] + \\
 + q \left[ \int_r^R \frac{df(\varrho, x, q)}{d\varrho} dx + \frac{dR}{d\varrho} f(\varrho, R, q) - \frac{dr}{d\varrho} f(\varrho, r, q) \right].
 \end{aligned}$$

Lorsqu'on veut substituer ces résultats dans l'équation (3), l'on voit qu'il se trouvera quatre sommes de la forme

$$\pm \left[ A \frac{dB}{d\varrho} f(\varrho, A, B) + B \frac{dA}{d\varrho} f(\varrho, A, B) \right],$$

que l'on pourra remplacer par cette autre valeur

$$\pm \left[ \frac{d}{d\varrho} \{ A B f(\varrho, A, B) \} - A B \frac{d}{d\varrho} f(\varrho, A, B) \right]. \dots (b)$$

De cette manière l'on trouvera

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{d\varrho} \int_r^R dx \int_r^Q f(\varrho, x, y) dy &= \int_r^R dx \int_r^Q \frac{df(\varrho, x, y)}{d\varrho} dy + \\
 + \frac{d}{d\varrho} \left[ R \int_q^Q f(\varrho, R, y) dy - r \int_q^Q f(\varrho, r, y) dy + Q \int_r^R f(\varrho, x, Q) dx - \right. \\
 - \left. q \int_r^R f(\varrho, x, q) dx \right] - \left[ R \int_q^Q \frac{df(\varrho, R, y)}{d\varrho} dy - r \int_q^Q \frac{df(\varrho, r, y)}{d\varrho} dy + \right. \\
 + \left. Q \int_r^R \frac{df(\varrho, r, Q)}{d\varrho} dx - q \int_r^R \frac{df(\varrho, x, q)}{d\varrho} dx \right] - \frac{d}{d\varrho} \left[ QR f(\varrho, R, Q) - \right. \\
 - \left. q R f(\varrho, R, q) - Q r f(\varrho, r, Q) + q r f(\varrho, r, q) \right] + \left[ QR \frac{df(\varrho, R, Q)}{d\varrho} - \right. \\
 - \left. q R \frac{df(\varrho, R, q)}{d\varrho} - Q r \frac{df(\varrho, r, Q)}{d\varrho} + q r \frac{df(\varrho, r, q)}{d\varrho} \right], \dots (5^a)
 \end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varrho} \int_r^R dx \int_q^Q f(\varrho, x, y) dy &= \int_r^R dx \int_q^Q \frac{df(\varrho, x, y)}{d\varrho} dy + \\ &+ \frac{d}{d\varrho} \left[ R \int_q^Q f(\varrho, R, y) dy - r \int_q^Q f(\varrho, r, y) dy + Q \int_r^R f(\varrho, x, Q) dx - \right. \\ &- q \int_r^R f(\varrho, x, q) dx - QRf(\varrho, R, Q) + qRf(\varrho, R, q) + Qrf(\varrho, r, Q) - \\ &- qr f(\varrho, r, q) \left. \right] - \left[ R \int_q^Q \frac{df(\varrho, R, y)}{d\varrho} dy - r \int_q^Q \frac{df(\varrho, r, y)}{d\varrho} dy + \right. \\ &+ Q \int_r^R \frac{df(\varrho, x, Q)}{d\varrho} dx - q \int_r^R \frac{df(\varrho, x, q)}{d\varrho} dx - QR \frac{df(\varrho, R, Q)}{d\varrho} + \\ &+ qR \frac{df(\varrho, R, q)}{d\varrho} + Qr \frac{df(\varrho, r, Q)}{d\varrho} - qr \frac{df(\varrho, r, q)}{d\varrho} \left. \right] \dots \dots (5) \end{aligned}$$

Pour transformer la formule (4), il faut employer la règle

$$\begin{aligned} \frac{du}{d\varrho} \int_a^b dv \int_c^d f(\varrho, v, w) dw &= \frac{d}{d\varrho} \left[ u \int_a^b dv \int_c^d f(\varrho, v, w) dw \right] - \\ &- u \frac{d}{d\varrho} \int_a^b dv \int_c^d f(\varrho, v, w) dw, \dots \dots \dots (c) \end{aligned}$$

que l'on trouve tout de même par le principe d'intégration par parties. Appliquons-la aux six derniers termes de la formule (4); transformons les résultats qui sont dûs à la dernière intégrale double de la formule (c) à l'aide de l'équation (3); remplaçons les douze termes de la forme

$$\pm \left[ A \frac{dB}{d\varrho} \int_a^b f(\varrho, A, B, v) dv + B \frac{dA}{d\varrho} \int_a^b f(\varrho, A, B, v) dv \right]$$

par leur valeur équivalente

$$\pm \left[ \frac{d}{d\varrho} \left\{ A B \int_a^b f(\varrho, A, B, v) dv \right\} - A B \frac{d}{d\varrho} \int_a^b f(\varrho, A, B, v) dv \right]; \dots (d)$$

transformons encore les résultats que donne la dernière intégrale de cette dernière équation, à l'aide de la formule (1); enfin changeons les huit termes de la forme

$$\pm \left[ AB \frac{dC}{d\varrho} f(\varrho, A, B, C) + AC \frac{dB}{d\varrho} f(\varrho, A, B, C) + BC \frac{dA}{d\varrho} f(\varrho, A, B, C) \right]$$



dans la différence suivante, de même valeur,

$$\pm \left[ \frac{d}{d\varrho} \{ A B C f(\varrho, A, B, C) \} - A B C \frac{d}{d\varrho} (f(\varrho, A, B, C)) \right] \dots (e)$$

Ainsi l'on trouvera la formule

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varrho} \int_r^R dx \int_q^Q dy \int_p^P f(\varrho, x, y, z) dz &= \int_r^R dx \int_q^Q dy \int_p^P \frac{df(\varrho, x, y, z)}{d\varrho} dz + \\ &+ \frac{d}{d\varrho} \left[ P \int_r^R dx \int_q^Q f(\varrho, x, y, P) dy - p \int_r^R dx \int_q^Q f(\varrho, x, y, p) dy + \right. \\ &+ Q \int_r^R dx \int_p^P f(\varrho, x, Q, z) dz - q \int_r^R dx \int_p^P f(\varrho, x, q, z) dz + \\ &+ R \int_q^Q dy \int_p^P f(\varrho, R, y, z) dz - r \int_q^Q dy \int_p^P f(\varrho, r, y, z) dz \left. \right] - \\ &- \left[ P \int_r^R dx \int_q^Q \frac{df(\varrho, x, y, P)}{d\varrho} dy - p \int_r^R dx \int_q^Q \frac{df(\varrho, x, y, p)}{d\varrho} dy + \right. \\ &+ Q \int_r^R dx \int_p^P \frac{df(\varrho, x, Q, z)}{d\varrho} dz - q \int_r^R dx \int_p^P \frac{df(\varrho, x, q, z)}{d\varrho} dz + \\ &+ R \int_q^Q dy \int_p^P \frac{df(\varrho, R, y, z)}{d\varrho} dz - r \int_q^Q dy \int_p^P \frac{df(\varrho, r, y, z)}{d\varrho} dz \left. \right] - \\ &- \frac{d}{d\varrho} \left[ PQ \int_r^R f(\varrho, x, Q, P) dx - Pq \int_r^R f(\varrho, x, q, P) dx - \right. \\ &- pQ \int_r^R f(\varrho, x, Q, p) dx + pq \int_r^R f(\varrho, x, q, p) dx + \\ &+ PR \int_q^Q f(\varrho, R, y, P) dy - Pr \int_q^Q f(\varrho, r, y, P) dy - \\ &- pR \int_q^Q f(\varrho, R, y, p) dy + pr \int_q^Q f(\varrho, r, y, p) dy + \\ &+ QR \int_p^P f(\varrho, R, Q, z) dz - Qr \int_p^P f(\varrho, r, Q, z) dz - \\ &- qR \int_p^P f(\varrho, R, q, z) dz + qr \int_p^P f(\varrho, r, q, z) dz \left. \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \left[ P Q \int_r^R \frac{df(\varrho, x, Q, P)}{d\varrho} dx - P q \int_r^R \frac{df(\varrho, x, q, P)}{d\varrho} dx - \right. \\
 &- p Q \int_r^R \frac{df(\varrho, x, Q, p)}{d\varrho} dx + p q \int_r^R \frac{df(\varrho, x, q, p)}{d\varrho} dx + \\
 &+ P R \int_q^Q \frac{df(\varrho, R, y, P)}{d\varrho} dy - P r \int_q^Q \frac{df(\varrho, r, y, P)}{d\varrho} dy - \\
 &- p R \int_q^Q \frac{df(\varrho, R, y, p)}{d\varrho} dy + p r \int_q^Q \frac{df(\varrho, r, y, p)}{d\varrho} dy + \\
 &+ Q R \int_p^P \frac{df(\varrho, R, Q, z)}{d\varrho} dz - Q r \int_p^P \frac{df(\varrho, r, Q, z)}{d\varrho} dz - \\
 &- q R \int_p^P \frac{df(\varrho, R, q, z)}{d\varrho} dz + q r \int_p^P \frac{df(\varrho, r, q, z)}{d\varrho} dz \left. \right] + \\
 &+ \frac{d}{d\varrho} \left[ P Q R f(\varrho, R, Q, P) - P Q r f(\varrho, r, Q, P) - P q R f(\varrho, R, q, P) + \right. \\
 &+ P q r f(\varrho, r, q, P) - p Q R f(\varrho, R, Q, p) + p Q r f(\varrho, r, Q, p) + \\
 &\quad \left. + p q R f(\varrho, R, q, p) - p q r f(\varrho, r, q, p) \right] - \\
 &- \left[ P Q R \frac{df(\varrho, R, Q, P)}{d\varrho} - P Q r \frac{df(\varrho, r, Q, P)}{d\varrho} - P q R \frac{df(\varrho, R, q, P)}{d\varrho} + \right. \\
 &+ P q r \frac{df(\varrho, r, q, P)}{d\varrho} - p Q R \frac{df(\varrho, R, Q, p)}{d\varrho} + p Q r \frac{df(\varrho, r, Q, p)}{d\varrho} + \\
 &\left. + p q R \frac{df(\varrho, R, q, p)}{d\varrho} - p q r \frac{df(\varrho, r, q, p)}{d\varrho} \right] \dots \dots \dots (6)
 \end{aligned}$$

6. Après avoir atteint ainsi le but dans le cas de différentiation, cherchons à y parvenir de même lorsqu'il faut intégrer une intégrale multiple par rapport à une constante dont tant la fonction à intégrer que les limites des intégrations soient fonction. Commençons toujours comme plus haut par le cas d'une intégrale double et écrivons préalablement la formule analogue que j'ai trouvée pour l'intégrale définie simple <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Sur cette formule on peut consulter mon „*Exposé de la théorie etc. des intégrales définies*. Partie I, § 5, No. 37. Verhandelingen, Dl. VIII, page 28.

$$\begin{aligned} \int d\varrho \int_r^R f(\varrho, x) dx &= \\ &= \int_r^R dx \int f(\varrho, r) d\varrho - \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int f(\varrho, R) d\varrho + \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int f(\varrho, r) d\varrho - \\ &- \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int x(\varrho, R) \frac{dR}{d\varrho} d\varrho + \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int x(\varrho, r) \frac{dr}{d\varrho} d\varrho; \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

où l'on a 
$$x(\varrho, y) = \frac{\partial}{\partial y} \int f(\varrho, y) d\varrho \dots \dots \dots (7^a)$$

La manière, dont celle-ci a été déduite, nous montre qu'ici il faut changer le signe  $f$  en  $\varphi$  dans l'équation (3) et qu'ensuite il faut intégrer par rapport à la constante. Ainsi nous aurons

$$\begin{aligned} \int_r^R dx \int_q^Q \varphi(\varrho, x, y) dy &= \int d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q \frac{d\varphi(\varrho, x, y)}{d\varrho} dy + \\ &+ \int \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho \int_r^R \varphi(\varrho, x, Q) dx - \int \frac{dq}{d\varrho} d\varrho \int_r^R \varphi(\varrho, x, q) dx + \\ &+ \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q \varphi(\varrho, R, y) dy - \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q \varphi(\varrho, r, y) dy; \dots (f) \end{aligned}$$

et le premier terme du second membre devient ce que nous cherchons, après que nous aurons changé la fonction à intégrer, qui ici se trouve sous forme de quotient différentiel, en une fonction  $f(\varrho, x, y)$ . Mais les arguments  $x$  et  $y$ , dont elle est fonction, se trouvent remplacés plus tard par des fonctions de  $\varrho$  : donc il faut faire une supposition telle, qu'elle puisse représenter ces cas différents. Nous satisferons à ces conditions, en prenant

$$\frac{d\varphi(\varrho, z, v)}{d\varrho} = f(\varrho, z, v) + x_1(\varrho, z, v) \frac{dz}{d\varrho} + x_2(\varrho, z, v) \frac{dv}{d\varrho}; \dots (g)$$

supposition analogue à celle qui a conduit à l'équation (7). Il s'ensuit pour les cas différents de la formule (f)

pour  $z = x$ , et  $v = y$  : 
$$\frac{d\varphi(\varrho, x, y)}{d\varrho} = f(\varrho, x, y);$$

pour  $z = R$ , et  $v = y$  : 
$$\frac{d\varphi(\varrho, R, y)}{d\varrho} = f(\varrho, R, y) + x_1(\varrho, R, y) \frac{dR}{d\varrho},$$

$$\text{pour } z = r, \text{ et } v = y: \frac{d\varphi(\varrho, r, y)}{d\varrho} = f(\varrho, r, y) + z_1(\varrho, r, y) \frac{dr}{d\varrho},$$

$$\text{pour } z = x, \text{ et } v = Q: \frac{d\varphi(\varrho, x, Q)}{d\varrho} = f(\varrho, x, Q) + z_2(\varrho, x, Q) \frac{dQ}{d\varrho},$$

$$\text{pour } z = x, \text{ et } v = q: \frac{d\varphi(\varrho, x, q)}{d\varrho} = f(\varrho, x, q) + z_2(\varrho, x, q) \frac{dq}{d\varrho};$$

dont nous déduisons le résultat  $\varphi(\varrho, x, y) = \int f(\varrho, x, y) d\varrho$ ,

$$\varphi(\varrho, R, y) = \int f(\varrho, R, y) d\varrho + \int z_1(\varrho, R, y) \frac{dR}{d\varrho} d\varrho,$$

$$\varphi(\varrho, R, y) = \int f(\varrho, r, y) d\varrho + \int z_1(\varrho, r, y) \frac{dr}{d\varrho} d\varrho,$$

$$\varphi(\varrho, x, Q) = \int f(\varrho, x, Q) d\varrho + \int z_2(\varrho, x, Q) \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho,$$

$$\varphi(\varrho, x, q) = \int f(\varrho, x, q) d\varrho + \int z_2(\varrho, x, q) \frac{dq}{d\varrho} d\varrho.$$

Substituons tout ceci dans l'équation (f) et cherchons le premier terme mentionné du second membre; nous trouvons

$$\begin{aligned} \int d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q f(\varrho, x, y) dy &= \int_r^R dx \int_q^Q dy \int f(\varrho, x, y) d\varrho - \\ &- \left[ \int \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int f(\varrho, x, Q) d\varrho - \int \frac{dq}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int f(\varrho, x, q) d\varrho + \right. \\ &+ \left. \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int f(\varrho, R, y) d\varrho - \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int f(\varrho, r, y) d\varrho \right] - \\ &- \left[ \int \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int z_2(\varrho, x, Q) \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho - \int \frac{dq}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int z_2(\varrho, x, q) \frac{dq}{d\varrho} d\varrho + \right. \\ &+ \left. \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int z_1(\varrho, R, y) \frac{dR}{d\varrho} d\varrho - \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int z_1(\varrho, r, y) \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \right]; \quad (2) \end{aligned}$$

où maintenant l'on a

$$\int f(\varrho, z, v) d\varrho = \varphi(\varrho, z, v),$$

$$\left. \begin{aligned} z_1(\varrho, z, v) &= \frac{\partial \varphi(\varrho, z, v)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \int f(\varrho, z, v) d\varrho, \\ z_2(\varrho, z, v) &= \frac{\partial \varphi(\varrho, z, v)}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \int f(\varrho, z, v) d\varrho. \end{aligned} \right\} \dots \dots (8^a)$$

Ce résultat nous montre, qu'ici l'on ne peut pas suivre le chemin, qui nous conduit de la formule (1) à (3). Car si dans la formule (7) on voudrait remplacer  $f(\varrho, x)$  par  $\int_q^Q f(\varrho, x, y) dy$  comme auprès de la différentiation, on ne saurait parvenir à notre résultat (8). On s'apercevra bientôt que la difficulté se trouve cachée sans la nécessité de distinguer entre les coefficients différentiels partiels  $z_1$  et  $z_2$ .

7. Ainsi dans la suite, il sera toujours nécessaire de se replier sur la formule correspondante pour la différentiation par rapport à une constante. Dans le cas d'une intégrale triple il faut se servir de la formule (4), y changer le  $f$  en  $\varphi$ , et appliquer l'intégration par rapport à la constante.

$$\begin{aligned} \int_r^Q dx \int_q^Q dy \int_p^P \varphi(\varrho, x, y, z) dz &= \int d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int_p^P \frac{d\varphi(\varrho, x, y, z)}{d\varrho} dz + \\ &+ \int \frac{dP}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q \varphi(\varrho, x, y, P) dy - \int \frac{dp}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q \varphi(\varrho, x, y, p) dy + \\ &+ \int \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_p^P \varphi(\varrho, x, Q, z) dz - \int \frac{dq}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_p^P \varphi(\varrho, x, q, z) dz + \\ &+ \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int_p^P \varphi(\varrho, R, y, z) dz - \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int_p^P \varphi(\varrho, r, y, z) dz \dots (i) \end{aligned}$$

Dans le premier terme au second membre il faut changer le quotient différentiel dans la fonction  $f(\varrho, x, y, z)$ , pour avoir la

forme cherchée : mais comme au Nr. précédent, les termes suivants contiennent des  $\varphi$ , où les  $x, y, z$  sont remplacées par des fonctions de  $\varphi$ . Par conséquent nous devons généralement prendre des différentielles partielles.

$$\frac{d\varphi(\varphi, u, v, w)}{d\varphi} = f(\varphi, u, v, w) + \chi_1(\varphi, u, v, w) \frac{du}{d\varphi} + \chi_2(\varphi, u, v, w) \frac{dv}{d\varphi} + \chi_3(\varphi, u, v, w) \frac{dw}{d\varphi} \dots (k)$$

Nous en déduisons pour les cas particuliers de l'équation (i), pour

$$u=x, v=y, \text{ et } r=z : \frac{d\varphi(\varphi, x, y, z)}{d\varphi} = f(\varphi, x, y, z),$$

$$u=R, v=y, \text{ et } r=z : \frac{d\varphi(\varphi, R, y, z)}{d\varphi} = f(\varphi, R, y, z) + \chi_1(\varphi, R, y, z) \frac{dR}{d\varphi},$$

$$u=r, v=y, \text{ et } r=z : \frac{d\varphi(\varphi, r, y, z)}{d\varphi} = f(\varphi, r, y, z) + \chi_1(\varphi, r, y, z) \frac{dr}{d\varphi},$$

$$u=x, v=Q, \text{ et } r=z : \frac{d\varphi(\varphi, x, Q, z)}{d\varphi} = f(\varphi, x, Q, z) + \chi_2(\varphi, x, Q, z) \frac{dQ}{d\varphi},$$

$$u=x, v=q, \text{ et } r=z : \frac{d\varphi(\varphi, x, q, z)}{d\varphi} = f(\varphi, x, q, z) + \chi_2(\varphi, x, q, z) \frac{dq}{d\varphi},$$

$$u=x, v=y, \text{ et } r=P : \frac{d\varphi(\varphi, x, y, P)}{d\varphi} = f(\varphi, x, y, P) + \chi_3(\varphi, x, y, P) \frac{dP}{d\varphi},$$

$$u=x, v=y, \text{ et } r=p : \frac{d\varphi(\varphi, x, y, p)}{d\varphi} = f(\varphi, x, y, p) + \chi_3(\varphi, x, y, p) \frac{dp}{d\varphi};$$

avec le resultat

$$\varphi(\varphi, x, y, z) = \int f(\varphi, x, y, z) d\varphi,$$

$$\varphi(\varphi, R, y, z) = \int f(\varphi, R, y, z) d\varphi + \int \chi_1(\varphi, R, y, z) \frac{dR}{d\varphi} d\varphi,$$

$$\varphi(\varrho, r, y, z) = \int f(\varrho, r, y, z) d\varrho + \int x_1(\varrho, r, y, z) \frac{dr}{d\varrho} d\varrho,$$

$$\varphi(\varrho, x, Q, z) = \int f(\varrho, x, Q, z) d\varrho + \int x_2(\varrho, x, Q, z) \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho,$$

$$\varphi(\varrho, x, q, z) = \int f(\varrho, x, q, z) d\varrho + \int x_2(\varrho, x, q, z) \frac{dq}{d\varrho} d\varrho,$$

$$\varphi(\varrho, x, y, P) = \int f(\varrho, x, y, P) d\varrho + \int x_3(\varrho, x, y, P) \frac{dP}{d\varrho} d\varrho,$$

$$\varphi(\varrho, x, y, p) = \int f(\varrho, x, y, p) d\varrho + \int x_3(\varrho, x, y, p) \frac{dp}{d\varrho} d\varrho; \quad (l)$$

et maintenant l'équation (1) nous fournit

$$\begin{aligned} \int d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int_p^P f(\varrho, x, y, z) dz &= \int_r^R dx \int_q^Q dy \int_p^P dz \int f(\varrho, x, y, z) d\varrho - \\ &- \left[ \int \frac{dP}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int f(\varrho, x, y, P) d\varrho - \int \frac{dp}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int f(\varrho, x, y, p) d\varrho + \right. \\ &+ \int \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_p^P dz \int f(\varrho, x, Q, z) d\varrho - \int \frac{dq}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_p^P dz \int f(\varrho, x, q, z) d\varrho + \\ &+ \left. \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int_p^P dz \int f(\varrho, R, y, z) d\varrho - \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int_q^P dz \int f(\varrho, r, y, z) d\varrho \right] - \\ &- \left[ \int \frac{dP}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int z_3(\varrho, x, y, P) \frac{dP}{d\varrho} d\varrho - \right. \\ &- \int \frac{dp}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int z_3(\varrho, x, y, p) \frac{dp}{d\varrho} d\varrho + \\ &+ \int \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_p^P dz \int z_2(\varrho, x, Q, z) \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho - \\ &- \left. \int \frac{dq}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_p^P dz \int z_2(\varrho, x, q, z) \frac{dq}{d\varrho} d\varrho + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int_p^P dz \int z_1(\varrho, r, y, z) \frac{dR}{d\varrho} d\varrho - \\
& - \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int_p^P dz \int z_1(\varrho, r, y, z) \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \quad ] ; \dots \quad (9)
\end{aligned}$$

où il est d'après la supposition (h)

$$\begin{aligned}
\int f(\varrho, u, v, w) d\varrho &= \varphi(\varrho, u, v, w), \\
z_1(\varrho, u, v, w) &= \frac{\partial \varphi(\varrho, u, v, w)}{\partial u} = \frac{\partial}{\partial u} \int f(\varrho, u, v, w) d\varrho, \\
z_2(\varrho, u, v, w) &= \frac{\partial \varphi(\varrho, u, v, w)}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \int f(\varrho, u, v, w) d\varrho, \\
z_3(\varrho, u, v, w) &= \frac{\partial \varphi(\varrho, u, v, w)}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial w} \int f(\varrho, u, v, w) d\varrho.
\end{aligned} \quad (9^a)$$

8. Le raisonnement précédent nous montre le chemin à suivre auprès de l'intégration par rapport à une constante, d'une intégrale multiple quelconque à  $n$  intégrations successives.

1°. Le premier terme se trouve, lorsqu'on change la fonction à intégrer dans son coefficient différentiel par rapport à la constante en question.

2°. Il faut former  $n$  couples d'intégrales multiples à  $n - 1$  intégrations successives; on les obtient en supprimant l'intégration par rapport à chaque variable respectivement. Dès-lors la première intégration doit se faire par rapport à notre constante: dans la fonction à intégrer la variable supprimée doit être remplacée par les deux limites dans l'intégrale multiple donnée. Ainsi l'on obtient de nouveau une intégrale multiple à  $n$  intégrations successives, qu'il faut multiplier par le coefficient différentiel de la limite introduite par rapport à la constante. Ce produit il faut l'intégrer par rapport toujours à cette même constante. Dans chaque couple il faut soustraire le résultat pour la limite supérieure du résultat pour la limite inférieure. La somme de ces  $n$  différences doit s'ajouter au premier terme.



3°. Dans chaque intégrale multiple, ainsi obtenue, il faut ensuite remplacer la fonction à intégrer par un produit de deux facteurs. L'un est le coefficient différentiel de la limite substituée par rapport à la constante. Pour trouver l'autre, il faut prendre la fonction à intégrer dans l'intégrale multiple, à laquelle nous voulons appliquer notre méthode: et il faut intégrer cette fonction par rapport à la constante en question. Ensuite de ce résultat dernier il faut prendre le coefficient différentiel partiel par rapport à la limite, que l'on substituée; et enfin il faut remplacer la variable supprimée par la même limite.

Ainsi l'on forme  $n$  couples en diminuant le résultat pour la limite inférieure de celui pour la limite supérieure. La somme de ces  $n$  différences s'ajoute encore à la somme que l'on obtenue au 2°.

De cette manière le second membre de la formule, que nous cherchons à établir, se compose de  $1 + 2n + 2n = 4n + 1$  termes, qui tous sont des intégrales multiples et tous à  $n + 1$  intégrations successives, si l'on comprend l'intégration par rapport à la constante dans ce nombre.

9. Observons à l'égard de cette formule générale en premier lieu, qu'il n'a pas été fait mention de la constante indéterminée qu'introduisait l'intégration par rapport à la constante en question. Or, d'une part toutes ces intégrations sont encore indéfinies, et alors il n'y a pas lieu d'ajouter une constante indéterminée. Et d'autre part, quand on prend l'intégrale par rapport à la constante entre certaines limites, par exemple  $\alpha$  et  $\beta$ , on verra aisément que cette indéterminée s'évanouit; en effet on n'a qu'à évaluer les limites de l'intégration pour une des  $n$  variables pour démontrer cette assertion.

Cette observation vaut tout de même pour les formules précédentes (7), (8) et (9).

En second lieu, lorsque quelqu'une des limites de dépend pas de la constante, son coefficient différentiel par rapport à cette constante s'annule et par conséquent les deux intégrales multiples correspondantes s'évanouissent.

En troisième lieu quand c'est la fonction à intégrer, qui ne

dépend pas de la constante, il faut supprimer dans le premier terme, de 1<sup>o</sup> au N<sup>o</sup>. 8, l'intégration par rapport à cette constante, mais multiplier simplement l'intégrale multiple, qui nous reste, par cette constante comme coefficient.

10. Quoiqu'il ne soit pas impossible de transformer les formules obtenues, nous arriverions à des résultats bien compliqués. C'est seulement en cas que la fonction à intégrer ne dépende pas de la constante, que l'on puisse obtenir des formules dignes de remarque.

Considérons d'abord la formule (8). Dans le cas, que nous supposons, les formules (8<sup>a</sup>) se changeront en

$$\int f(x, y) d\varrho = \varrho f(x, y),$$

$$x_1(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \varrho f(x, y) = \varrho \frac{df(x, y)}{dx},$$

$$x_2(x, y) = \frac{\partial}{\partial y} \cdot \varrho f(x, y) = \varrho \frac{df(x, y)}{dy}; \dots \dots (m)$$

de telle sorte que les coefficients différentiels partiels se changent ici en coefficients différentiels totaux. Ce changement est d'une grande influence. Car maintenant il est devenu possible de transformer les intégrales doubles dans la dernière partie du second membre par la méthode de l'intégration par parties.

$$\int x_2(\varrho, x, Q) \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho = \int \varrho \frac{df(x, Q)}{dQ} \cdot \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho =$$

$$= \int \varrho \frac{df(x, Q)}{d\varrho} d\varrho = \varrho f(x, Q) - \int f(x, Q) d\varrho,$$

donc

$$\int \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int x_2(\varrho, x, Q) \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho =$$

$$= \int \frac{dQ}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R f(x, Q) dx - \int \frac{dQ}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int f(x, Q) d\varrho;$$

et de même

$$\begin{aligned} \int \frac{dq}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int z_2(\varrho, x, q) \frac{dq}{d\varrho} d\varrho &= \\ &= \int \frac{dq}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R f(x, q) dx - \int \frac{dq}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int f(x, q) d\varrho. \end{aligned}$$

On a encore

$$\begin{aligned} \int z_1(\varrho, R, y) \frac{dR}{d\varrho} d\varrho &= \int \varrho \frac{df(R, y)}{dR} \frac{dR}{d\varrho} d\varrho = \\ &= \int \varrho \frac{df(R, y)}{d\varrho} d\varrho = \varrho f(R, y) - \int f(R, y) d\varrho, \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int z_1(\varrho, R, y) \frac{dR}{d\varrho} d\varrho &= \\ &= \int \frac{dR}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_q^Q f(R, y) dy - \int \frac{dR}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int f(R, y) d\varrho; \end{aligned}$$

et tout de même

$$\begin{aligned} \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int z_1(\varrho, r, y) \frac{dr}{d\varrho} d\varrho &= \\ &= \int \frac{dr}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_q^Q f(\varrho, y) dy - \int \frac{dr}{d\varrho} d\varrho \int_q^Q dy \int f(r, y) d\varrho. \end{aligned}$$

Substituons ces résultats dans la formule (8), et observons que chaque dernier terme de ces transformations détruira un terme analogue dans la seconde partie de cette équation (8), il vient ici la formule beaucoup plus simple

$$\begin{aligned} \int d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q f(x, y) dy &= \\ &= \varrho \int_r^R dx \int_q^Q f(x, y) dy - \left[ \int \frac{dQ}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R f(x, Q) dx - \int \frac{dq}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R f(x, q) dx + \right. \end{aligned}$$

$$+ \left[ \int \frac{dR}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_q^Q f(R, y) dy - \int \frac{dr}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_q^Q f(r, y) dy \right] \dots \dots (10)$$

Ensuite la formule (9) donne lieu à des transformations analogues. On a d'abord au lieu de (9<sup>a</sup>)

$$\int f(x, y, z) d\varrho = \varrho f(x, y, z), \quad z_1(x, y, z) = \varrho \frac{df(x, y, z)}{dx},$$

$$z_2(x, y, z) = \varrho \frac{df(x, y, z)}{dy}, \quad z_3(x, y, z) = \varrho \frac{df(x, y, z)}{dz}; \dots (n)$$

et l'on n'y obtient que des coefficients différentiels totaux. Dès lors la même méthode d'intégration par parties peut s'appliquer à cette formule.

Par exemple on a

$$\int z_3(\varrho, x, y, P) \frac{dP}{d\varrho} d\varrho = \int \varrho \frac{df(x, y, P)}{dP} \frac{dP}{d\varrho} d\varrho =$$

$$= \int \varrho \frac{df(x, y, P)}{d\varrho} d\varrho = \varrho f(x, y, P) - \int f(x, y, P) d\varrho,$$

et par conséquent

$$\int \frac{dP}{d\varrho} d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int z_3(\varrho, x, y, P) \frac{dP}{d\varrho} d\varrho =$$

$$= \int \frac{dP}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q f(x, y, P) dy - \int \frac{dP}{dy} d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int f(x, y, P) d\varrho,$$

et le dernier terme de cette transformation détruira toujours un terme analogue dans les reste de la formule (9), qui enfin obtient la forme très simple

$$\int d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q \int_p^P f(x, y, z) dz = \varrho \int_r^R dx \int_q^Q dy \int_p^P f(x, y, z) dz -$$

$$- \left[ \int \frac{dP}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q f(x, y, P) dy - \int \frac{dp}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R dx \int_q^Q f(x, y, p) dy + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \int \frac{dQ}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R dx \int_p^P f(x, Q, z) dz - \int \frac{dq}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_r^R dx \int_p^P f(x, y, z) dz + \\
 & + \left[ \int \frac{dR}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_q^Q dy \int_p^P f(R, y, z) dz - \int \frac{dr}{d\varrho} \varrho d\varrho \int_p^Q dy \int_p^P f(r, y, z) dz \right] \dots \quad (11).
 \end{aligned}$$

11. La règle générale dans le cas que, dans une intégrale multiple à  $n$  intégrations successives la fonction à intégrer ne contienne pas la constante mentionnée, se trouve facilement comme suit.

Le premier terme devient le produit de l'intégrale multiple elle-même avec la constante.

Ensuite il faut former  $n$  couples de différences. A cet effet, il faut former des intégrales multiples à  $n - 1$  intégrations successives en supprimant chaque fois l'intégration par rapport à l'une quelconque des  $n$  variables; dans la fonction à intégrer il faut remplacer la variable supprimée par ses deux limites. On multiplie cette intégrale par un produit de la constante avec le coefficient différentiel de la limite substituée par rapport a cette constante; ce résultat il faut l'intégrer encore une fois par rapport a notre constante.

Lorsque maintenant on soustrait le résultat pour la limite inférieure, et qu'on prend la somme de toutes ces différences, il faut ajouter cette somme au terme formé en premier lieu.

# HOMOGRAPHIE

ET SON APPLICATION A LA THÉORIE DES SURFACES DU  
SECOND ORDRE.

PAR

P. H. S C H O U T E.

---

(Homographie en hare toepassing op de theorie der oppervlakken van den tweeden graad, Academisch Proefschrift van P. H. SCHOUTE, Leiden S. C. van Doesburgh, 1870).

---

Dans la thèse publiée sous le titre ci-dessus, et dont je vais essayer de donner une analyse succincte, je me suis proposé principalement d'appliquer la méthode géométrique à la recherche des propriétés des systèmes homographiques de l'espace.

En entreprenant cette étude, j'avais cru qu'il suffirait de prendre pour guide la manière dont Mr. Chasles, dans sa „Géométrie supérieure”, a traité cette question pour le plan; quant aux résultats à obtenir, je devais en trouver la plus grande partie dans un mémoire sur l'Homographie, annexé à „l'Aperçu historique” du même auteur. Rien ne paraissait donc plus facile que mon travail.

Mais l'expérience m'a appris que l'extension de la méthode du plan à l'espace a des difficultés qui lui sont propres. De plus, il s'en faut de beaucoup que cette méthode soit sortie parfaite des mains de Mr. Chasles. En général, les démonstrations géométriques qui se trouvent dans la „Géométrie supérieure” sentent trop l'analyse, et, chose plus grave encore, quelquefois elles ne permettent pas une critique sévère. On n'a qu'à lire la définition

des figures homographiques (page 362), celle des figures corrélatives (page 413), etc.

Le mémoire sur l'Homographie, que je viens de nommer, ne pouvait non plus me servir de guide, quant à la méthode à suivre. Là, l'auteur base les propriétés de l'homographie sur celles de la corrélation, qu'il vient de déduire dans le mémoire précédent „sur le Principe de Dualité”. Quoiqu'on puisse procéder ainsi, sans employer ni l'instrument de l'analyse, ni la connaissance de la théorie des surfaces du second ordre, la longueur fastidieuse du chemin suffisait pour m'en détourner. J'ai préféré établir l'Homographie d'une manière indépendante, ce qui m'a de plus permis d'appliquer cette doctrine à la théorie des surfaces du second ordre.

---

On voit d'abord ce qui a servi de point de départ; c'est la définition: „Deux systèmes dans l'espace sont homographiques, quand des points de l'un correspondent à des points de l'autre, de telle sorte que des points dans un plan de l'un correspondent à des points dans un plan de l'autre.” De cette définition on déduit l'équivalence des rapports anharmoniques correspondants, de la manière suivante. On imagine dans l'un des systèmes deux séries de quatre points en deux droites qui se croisent, de manière que les deux rapports anharmoniques soient égaux, et l'on démontre qu'à ces points correspondent dans l'autre système deux séries de quatre points en ligne droite, dont les rapports anharmoniques sont aussi égaux entre eux. Alors le rapport anharmonique de quatre points est constant ou variable en même temps que le rapport correspondant; l'un est donc une fonction de l'autre. Si l'on nomme ces rapports  $x$  et  $y$ , la fonction qui les unit doit être de la forme  $ax y + bx + cy + d = 0$ . Cependant, quand  $x$  a les valeurs  $0, 1, \infty$ , il faut que  $y$  ait la même valeur. Cela donne  $d = 0, a = 0, b = -c$ , et la relation devient  $x = y$ .

De ce que, aux points à l'infini dans l'un des systèmes correspondent des points dans un plan dans l'autre, je déduis, en ayant

égard à la définition fondamentale, que les points à l'infini se trouvent dans un plan. Ensuite on trouve dans mon travail un examen de la question : comment la correspondance homographique peut-elle être déterminée ? La réponse est qu'on n'a qu'à assigner cinq paires d'éléments (points et plans), indépendants entre eux, qui se correspondent un à un, en exceptant toutefois la combinaison de trois paires de points ou de plans avec deux paires de plans ou de points. Cet examen donne naissance à deux systèmes de coordonnées, que j'ai nommés coordonnées tétraédriques non homogènes, après avoir démontré qu'ils sont tous deux linéaires. Le cas, où les éléments qui doivent déterminer la correspondance homographique ne sont pas indépendants entre eux, est traité d'une manière détaillée. On verra qu'en ce cas il y a impossibilité ou indétermination.

Le nombre des points et des plans, qui dans deux systèmes homographiques peuvent se correspondre à eux-mêmes, est déterminé ensuite, ainsi que la réalité permanente de deux des six côtés du tétraèdre formé par ces points et ces plans, même en cas que tous les points et plans soient imaginaires. Le premier chapitre se termine par l'examen des différents cas spéciaux qu'offre l'homographie, à l'exception d'une catégorie particulière, dont on trouve le développement au chapitre suivant. On obtient ces différents cas en reculant à l'infini un ou plusieurs des points qui se correspondent à eux-mêmes ou en les faisant coïncider.

A la tête du deuxième chapitre se trouvent l'une à côté de l'autre les deux définitions suivantes : „Deux systèmes homographiques sont homologues, quand quatre points situés dans un plan, parmi lesquels il n'y en a pas trois en ligne droite, se correspondent entre eux. Deux systèmes homographiques sont homologues, quand quatre plans passant par un même point, parmi lesquels il n'y en a pas trois qui passent par une même droite, se correspondent à eux-mêmes.” En se basant sur l'une ou l'autre des deux définitions, on parvient toujours à ces propriétés des systèmes homologues, que les droites et les plans correspondants se coupent dans un même plan, le plan d'homologie, et



que les droites passant par des points correspondants concourent toutes en un même point, le centre d'homologie. On voit sans peine que l'une de ces propriétés amène l'autre. Maintenant, il n'y a qu'un pas à faire pour trouver que la droite, qui joint deux points correspondants, coupe le plan d'homologie en un point formant avec le centre un couple qui, avec le couple des points correspondants, détermine quatre points dont le rapport anharmonique est constant.

Après l'examen de la question comment on peut déterminer des systèmes homologues, et une application du résultat (Poncelet, *Traité des propriétés projectives des figures*, 1822, pag. 159—162), l'attention du lecteur est dirigée sur cette autre question, s'il est possible de déplacer un système homographique par rapport à un autre, de manière qu'ils deviennent homologues. On trouve qu'une position dans laquelle les deux systèmes sont homologues en amène une autre; qu'en général le déplacement demandé est impossible. La démonstration est faite au moyen de deux principes de déformation, dont on trouve plus loin une généralisation. On voit aussi que deux systèmes, qui sont homologues à un troisième, ne sont pas en général homologues entre eux, que même il n'est pas possible de déplacer l'un d'eux de manière qu'ils deviennent homologues.

A la fin de ce chapitre, les différents cas spéciaux de l'homologie sont énumérés et combinés avec ceux de l'homographie, représentés par des symboles dont Mr. Cayley est l'inventeur.

Les chapitres suivants sont consacrés à l'application de l'homographie. La définition qui sert ici de base est: „Une surface du second ordre est une surface qui est coupée par une droite en deux points à la fois réels ou imaginaires”. Partant de cette définition, on trouve d'abord que les lignes d'intersection d'une telle surface avec une série de plans parallèles sont des sections coniques homothétiques; ensuite, que le lieu d'un point qui, sur chaque droite passant par un point fixe, forme avec ce dernier un couple harmonique par rapport aux points d'intersection de la droite avec une surface du second ordre donnée, est un

plan. A son tour, ce dernier résultat donne lieu à toute une théorie de pôles et de plans polaires et à une classification des surfaces d'après la situation du centre, après la démonstration que la sphère, le cône et le cylindre, dont la stéréométrie nous a appris les propriétés, sont des surfaces du second ordre. Plus loin on trouve le développement d'un théorème de feu Steiner (Crelle, Tome I, page 41), et successivement le tétraèdre polaire parfait et imparfait, les diamètres conjugués, les polaires réciproques, les tangentes conjuguées de Dupin passent la revue. C'est par une démonstration de l'existence des deux sections circulaires que le troisième chapitre se termine.

Le quatrième chapitre offre d'abord une démonstration de cette vérité: que deux surfaces du second ordre ont toujours un tétraèdre polaire commun, que ce tétraèdre est parfait si elles ne se touchent pas, qu'il est imparfait si elles se touchent dans un point, qu'il y en a une infinité si elles se touchent en plusieurs points, que toutes les surfaces qui passent par la courbe d'intersection de deux surfaces données du second ordre ont un tétraèdre polaire commun, dont les sommets sont aussi les sommets des cônes qui passent par cette courbe. On trouve aussi le théorème réciproque. Chemin faisant, on arrive à la détermination de ces surfaces par neuf points, par neuf plans tangents.

L'objet principal de ce chapitre est l'examen de la question si deux surfaces du second ordre quelconques peuvent appartenir à des systèmes homographiques, de telle façon, que ces surfaces se correspondent point pour point. Le résultat auquel on arrive est que cela peut avoir lieu de cent quatre-vingt-douze manières, quand on fait correspondre un tétraèdre polaire de l'une à un tétraèdre polaire quelconque de l'autre. En faisant coïncider les surfaces, la surface se correspond à elle-même.

Si ensuite on fait coïncider les centres de deux surfaces, l'infini sera une des faces de leur tétraèdre polaire; ces surfaces auront un système de diamètres conjugués commun. De la comparaison d'une surface quelconque à une sphère, on déduit les axes. Plus loin, les surfaces du second degré sont divisées en

deux groupes, un groupe elliptique et un groupe hyperbolique, liés l'un à l'autre par le cône. Cette division se fonde sur le nombre des côtés du tétraèdre polaire, passant par un point, qui contiennent des points réels de la surface. Si ce nombre est impair la surface est elliptique, s'il est pair la surface est hyperbolique. Le chapitre se termine par le développement de quelques théorèmes de Mr. Hesse (par ex. : il passe une surface déterminée du second ordre par les douze sommets des trois tétraèdres polaires de trois surfaces du second ordre, prises deux à deux) et de quelques autres théorèmes de Mr. Painvin (Crelle, 63).

Le premier des deux chapitres suivants contient la théorie des surfaces elliptiques, c'est-à-dire de l'ellipsoïde, de l'hyperboloïde elliptique (à une nappe) et du paraboloidé elliptique; le dernier chapitre renferme la théorie des surfaces hyperboliques, c'est-à-dire de l'hyperboloïde hyperbolique (à deux nappes), de la nihiloïde (la surface dont tous les axes sont imaginaires, qui ne présente pas de points réels, mais très bien des propriétés réelles) et du paraboloidé hyperbolique. Les propriétés du premier groupe de surfaces se déduisent toutes de celles de la sphère (voir „l'Aperçu historique”, où cependant ne se trouve pas la démonstration du théorème, que le lieu du point d'intersection de trois plans orthogonaux, tangents à un ellipsoïde, est une sphère); tandis que les surfaces hyperboliques ont été considérées comme le lieu des droites d'intersection de deux faisceaux de plans homographiques. Le cinquième chapitre est terminé par une déduction homologique de toutes les surfaces elliptiques de révolution et de la sphère, et par le calcul de la constante d'homologie. Le sixième chapitre se termine par le développement d'une propriété des foyers des surfaces de révolution.

LEYDE, 13 Novembre 1870.

SUR LES RELATIONS ENTRE  
LES POUVOIRS ROTATOIRES DES CORPS ORGANIQUES,

PAR

F. W. KRECKE.

---

La chimie organique a fait dans la dernière période des pas de géant. Il ne lui suffit plus d'avoir appris à connaître le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène qui entrent dans la composition d'une molécule organique; elle veut savoir aussi *comment* ces atomes sont arrangés dans la molécule. En beaucoup de cas on est parvenu à construire des hypothèses plausibles au sujet de ce groupement des atomes dans la molécule et à le représenter ainsi par des formules de structure. Par là on a pu saisir des rapports entre des corps qui auparavant se trouvaient placés à une grande distance les uns des autres dans le système, et on a réussi à engendrer une foule de matières organiques au moyen de leurs principes constituants.

Dans ces recherches il n'est peut-être aucune branche de la science qui soit plus propre à guider le chimiste que celle qui a pour objet la polarisation rotatoire. Chez les corps organiques, en effet, le pouvoir de faire dévier le plan de polarisation réside dans les molécules mêmes de la matière organique, et c'est là précisément ce qui lui donne une si grande importance dans la chimie des combinaisons carbonées. Il fait connaître les changements les plus délicats que la molécule éprouve sous l'influence des causes chimiques et physiques, et fournit au chimiste une mesure à l'aide de laquelle il peut exprimer ces changements en nombres.

Jusqu'à présent, toutefois, la polarisation rotatoire n'a exercé

qu'une influence assez restreinte sur les progrès de la chimie. Il n'est pas difficile d'en trouver la raison : précisément parce qu'elle est capable de dévoiler les plus légères altérations de la molécule organique, les lois auxquelles elle est soumise ont paru passablement compliquées et on n'a réussi que très imparfaitement à relier entre elles et à ramener à des règles générales les données dont elle enrichit la science.

En 1860 encore, M. Berthelot <sup>1)</sup>, à qui la polarisation rotatoire a tant d'obligations, pouvait écrire : „Si le pouvoir rotatoire des combinaisons les plus simples ne présente pas de relation connue avec celui des principes actifs générateurs, à plus forte raison en est-il ainsi des dérivés formés en vertu d'altérations plus profondes, telles que les hydratations, les oxydations, les chlorurations, etc. Tantôt le pouvoir rotatoire diminue, comme on l'observe dans le changement de l'amidon en glucose, et dans celui du camphre en acide camphorique (oxydation); tantôt il augmente, tantôt enfin il change de signe, comme le montre la transformation du sucre de canne en sucre interverti (hydratation), etc.”

Depuis lors, M. le professeur E. Mulder <sup>2)</sup> a fait voir qu'il existe réellement une relation entre les pouvoirs rotatoires d'un grand nombre de corps organiques.

Mais jusqu'ici personne n'a indiqué une méthode générale pouvant conduire à mettre de l'harmonie dans l'ensemble des faits connus au sujet de la polarisation rotatoire.

Les développements suivants pourront contribuer peut-être à jeter du jour sur la relation qui existe entre ces faits et à faire connaître les lois auxquelles la polarisation rotatoire obéit.

## I<sup>ère</sup> SECTION. LOIS DE LA POLARISATION ROTATOIRE.

La rotation que certains corps impriment au plan de polarisation peut être rapportée à deux causes différentes. On peut l'attribuer

<sup>1)</sup> *Chimie organique fondée sur la synthèse*, tome II, p. 753.

<sup>2)</sup> *Scheikundige Aanteekeningen*, livr. 2, p. 1; *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 58.

soit au groupement des molécules du corps actif, soit à l'influence que chacune de ces molécules exerce sur le plan de polarisation.

Ces deux manières d'expliquer les phénomènes sont exactes l'une et l'autre. La première convient pour les cristaux, la seconde trouve son application chez les liquides. Il s'ensuit qu'il y a trois catégories différentes de corps actifs :

1°. Ceux dont la propriété rotatoire résulte de l'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres ;

2°. Ceux chez qui cette propriété est due à l'action que chaque molécule exerce sur le plan de polarisation ;

3°. Ceux où les deux causes spécifiées concourent à produire la rotation.

A la première catégorie appartiennent presque exclusivement des substances cristallisées inorganiques, telles que le quartz, le bromate et le chlorate de soude ; de plus, l'acétate d'urane et de soude. Ces corps ne possèdent le pouvoir rotatoire qu'à l'état de cristallisation ; dès qu'on change le mode de groupement de leurs molécules, ils perdent la faculté de dévier le plan de polarisation. Cette faculté ne se retrouve dans aucune des variétés de la silice autres que le quartz. Il en est de même des sels précités : on n'a qu'à les dissoudre dans l'eau pour leur enlever la propriété rotatoire.

Les corps faisant partie de la seconde catégorie présentent aussi le pouvoir rotatoire à l'état de fusion ou de dissolution. Chez eux la forme cristalline régulière contrarie même la manifestation de cette propriété. Le sucre cristallisé montre à peine des traces de rotation, tandis que le même corps à l'état amorphe, sous forme de sucre d'orge, fait tourner le plan de polarisation encore plus fortement que lorsqu'il est dissous ; en supposant, bien entendu, que les rayons lumineux aient à traverser, dans les deux cas, un nombre égal de molécules de sucre.

Le camphre, qui, dissous dans l'alcool, dévie fortement le plan de polarisation, se montre tout à fait inactif lorsqu'il est à l'état solide.

A l'appui de son opinion que, dans cette classe de corps,

le pouvoir rotatoire réside dans les molécules elles-mêmes, Biot <sup>1)</sup> citait déjà les trois observations suivantes:

1°. Si de la térébenthine, rendue fluide par la chaleur, est renfermée dans un cube de verre creux, et qu'ensuite on mesure la rotation du plan de polarisation, celle-ci conserve une valeur identique, quelle que soit la direction suivant laquelle les rayons lumineux traversent le cube, à la seule condition qu'ils aient toujours à parcourir, dans la térébenthine, un chemin de longueur égale.

2°. La déviation reste la même lorsque, au moyen d'un moulinet mu par un mécanisme d'horlogerie, on communique au liquide un mouvement giratoire rapide.

3°. Lorsqu'on fait passer l'essence de térébenthine à l'état de vapeur, elle conserve le pouvoir de dévier le plan de polarisation.

M. Gernez <sup>2)</sup> a trouvé postérieurement, que le pouvoir rotatoire décroît à peu près dans le même rapport suivant lequel le volume de l'essence augmente lorsqu'elle prend l'état de vapeur.

La seconde catégorie de corps actifs comprend uniquement des combinaisons carbonées, qui toutefois diffèrent encore beaucoup entre elles quant à leur nature chimique. C'est ainsi qu'on y trouve:

- 1°. Des *hydrates de carbone* (glucose, sucre de canne, dextrose, etc.);
- 2°. Des *glucosides* (salicine, populine, amygdaline, etc.);
- 3°. Des *hydrocarbures* et des matières qui leur sont alliées (essence de térébenthine, essence de citron, camphre, etc.);
- 4°. Des *acides* (acide tartrique, acide malique, etc.);
- 5°. Des *alcools* (alcool amylique);
- 6°. Des *alcaloïdes* (quinine, cinchonine, strychnine, etc.);
- 7°. Des *éléments de la bile* (cholestérine, acide cholalique, etc.);
- 8°. Des *matières albuminoïdes*.

La troisième catégorie de corps doués du pouvoir rotatoire n'est encore représentée que par un seul exemple connu. Suivant M.

---

<sup>1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>me</sup> Série, X, p. 5.

<sup>2)</sup> *Ann. de l'École normale supérieure*, I, p. 1.

Descloizeaux <sup>1)</sup>, le sulfate de strychnine offre, à l'état cristallisé, un pouvoir rotatoire 24 à 25 fois plus grand qu'à l'état de dissolution, lorsque, dans les deux cas, il y a un même nombre de molécules placées sur le trajet des rayons lumineux.

Ici le groupement régulier des molécules vient donc en aide à l'influence qu'elles exercent, chacune individuellement, sur le plan de polarisation.

---

L'étude du quartz, celui des corps de la première catégorie qui a été reconnu le premier, a fourni à Biot les quatre lois suivantes <sup>2)</sup>:

1°. La rotation du plan de polarisation, produite par une lame de quartz perpendiculaire à l'axe, est proportionnelle à l'épaisseur de cette lame, et est la même pour des lames égales tirées de cristaux différents.

2°. Certains cristaux font tourner le plan de polarisation vers la droite, d'autres vers la gauche. Pour une même épaisseur de la lame de quartz, la grandeur de la rotation, quel qu'en soit le sens, est toujours la même.

3°. Quand on superpose plusieurs plaques de quartz, la rotation totale produite est égale à la somme algébrique des rotations particulières à chacune d'elles, en donnant le signe + aux rotations qui se font dans un sens, et le signe — à celles qui ont lieu dans le sens opposé.

4°. L'angle de rotation correspondant aux différentes couleurs simples est à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde.

Les mêmes lois paraissent convenir aussi aux autres corps appartenant à cette catégorie.

Pour les corps organiques du second groupe, les lois de Biot sont encore applicables, sous cette forme légèrement modifiée:

1°. La rotation du plan de polarisation, produite par un liquide,

---

<sup>1)</sup> *Comptes rendus*, XLIV, p. 909.

<sup>2)</sup> *Mém. de l'Institut* (Acad. des Sciences), 1819, T. II, pag. 41.



est proportionnelle à la longueur du chemin que les rayons lumineux parcourent dans ce liquide.

2°. Lorsqu'un corps doué du pouvoir rotatoire est mélangé avec des substances inactives, qui n'exercent sur lui aucune influence chimique, la rotation est proportionnelle à la quantité du premier corps.

3°. Si l'on place différentes colonnes liquides sur le trajet des rayons lumineux, la rotation totale produite par l'ensemble est égale à la somme algébrique des rotations imprimées par chaque liquide séparément.

4°. L'angle de rotation, pour les divers rayons simples, est à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde.

A l'exception de l'acide tartrique (sur lequel nous reviendrons plus tard), tous les corps de la seconde catégorie obéissent à ces lois.

Pour pouvoir comparer entre elles les rotations produites par les différents corps de cette section, Biot a introduit une nouvelle grandeur, qu'il a nommée *pouvoir rotatoire moléculaire* ou *spécifique*. D'après la première des lois ci-dessus, la rotation est proportionnelle à la longueur du chemin que les rayons lumineux ont à parcourir dans la substance active. Pour rendre ces substances comparables entre elles, il faut donc adopter pour toutes une même longueur comme unité. A cet effet, Biot a fait choix du décimètre.

Nous avons rappelé plus haut les motifs qui ont porté Biot à admettre que la faculté de faire tourner le plan de polarisation est inhérente aux molécules mêmes de la matière. Cette hypothèse conduit aux conséquences suivantes :

Si un liquide actif est renfermé dans un tube d'un décimètre de longueur, il y aura un certain nombre de molécules placées sur le trajet des rayons lumineux. Vient-on maintenant à dilater le liquide en lui communiquant de la chaleur, et suppose-t-on que les parois latérales du tube soient inextensibles, tandis que sa longueur est susceptible d'augmentation, alors la longueur de la colonne liquide devra croître en raison inverse de la densité

du liquide. Si l'on admet en outre que l'élévation de température ne change rien à la déviation que chacune des molécules imprime au plan de polarisation, la rotation totale demeurera constante, puisque le nombre des molécules placées sur le trajet des rayons lumineux est, dans le second cas, le même que dans les conditions primitives. Rapportée à l'unité de longueur (1 décimètre), la rotation sera toutefois *plus petite* dans le second cas que dans le premier, bien que l'on soit parti de la supposition que le pouvoir rotatoire individuel des molécules est resté *invariable*.

Pour obvier à cette difficulté, on devra donc introduire, au dénominateur de la fraction qui exprime le pouvoir rotatoire spécifique, un facteur indiquant la densité du liquide. Par là, le pouvoir rotatoire spécifique se trouve rapporté à une densité idéale égale à l'unité.

Pour calculer le pouvoir rotatoire spécifique d'un liquide, on a donc besoin des 3 données suivantes :

1°. La rotation que le plan de polarisation a subie, =  $\varrho$  ;

2°. La densité du liquide, =  $\delta$  ;

3°. La longueur du tube dans lequel le liquide est renfermé, exprimée en décimètres, =  $l$ .

Le pouvoir rotatoire spécifique  $[\varrho]$  sera alors représenté par l'équation :

$$[\varrho] = \frac{\varrho}{\delta \cdot l} \dots \dots \dots (1)$$

Dans les cas, au contraire, où l'on a affaire à la dissolution d'un corps actif (le sucre de canne, par exemple) dans un liquide inactif (l'eau, par exemple), il y aura encore à tenir compte d'un quatrième facteur.

D'après la seconde loi de Biot, la rotation est proportionnelle à la quantité de sucre dissoute dans l'eau.

La concentration de la dissolution, =  $c$ , sera exprimée par l'équation :

$$c = \frac{P}{P + E}$$

où P représente la quantité de sucre, et E la quantité d'eau.

Pour ramener maintenant toutes les dissolutions à une même concentration, Biot considère une dissolution imaginaire dans laquelle  $c = 1$ . Cela suppose nécessairement  $P = P + E$ , et par conséquent  $E = 0$ .

On admet donc que cette dissolution se compose uniquement de la matière active: l'agent dissolvant en est éliminé par le calcul.

Pour rapporter à cette même unité une dissolution quelconque, il suffit de faire entrer  $c$ , en qualité de facteur, dans le dénominateur de la fraction qui exprime le pouvoir rotatoire spécifique.

L'équation (1) devient alors:

$$[\varrho] = \frac{\varrho (P + E)}{P \cdot \delta \cdot l}$$

ou

$$[\varrho] = \frac{\varrho}{\delta \cdot l \cdot c} \dots \dots \dots (2)$$

C'est à tort que Biot a désigné cette grandeur sous le nom de „pouvoir rotatoire *moléculaire*”. La remarque en avait déjà été faite par Wilhelmy <sup>1)</sup>. En effet, le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume n'est pas le même pour tous les corps, mais il est proportionnel à  $\frac{1}{m}$ , si  $m$  exprime le poids moléculaire de la matière active. Lorsqu'on veut obtenir des nombres qui soient pour tous les corps un même multiple de la rotation produite par une molécule, il faut donc diviser le pouvoir rotatoire spécifique par le nombre  $\frac{1}{m}$  des molécules, ou, en d'autres termes, le multiplier par  $m$ .

Le poids moléculaire de la plupart des corps organiques étant exprimé par un nombre assez grand, le pouvoir rotatoire moléculaire, calculé de cette manière, serait le plus souvent représenté par un nombre très élevé, tandis que, d'un autre côté, les déterminations sont en général affectées d'erreurs d'observation assez notables. Comme il s'agit simplement de rapports, il vaut mieux diviser par 100 le produit ainsi obtenu. Cela revient à prendre

<sup>1)</sup> *Pogg. Ann.*, LXXXI, p. 527.

pour unité de longueur le millimètre. Le pouvoir rotatoire moléculaire  $[m]$  est alors exprimé par la formule :

$$[m] = \frac{[\rho].m}{100}$$

ou

$$[m] = \frac{\rho.m}{\delta.l.c.100} \dots \dots \dots (3)$$

Dans ce Mémoire, l'expression *pouvoir rotatoire spécifique* est employée avec la même signification qu'y attachait Biot.

Wilhelmy (*l. c.*), au contraire, pour parvenir au même but, regarde comme préférable de dissoudre les différentes substances, prises en quantités proportionnelles à leur poids moléculaire, dans des quantités égales de l'agent dissolvant; il représente le pouvoir rotatoire moléculaire du sucre de canne par le nombre 100.

Ce mode d'évaluation offre toutefois deux inconvénients :

1°. On doit rejeter toutes les observations faites jusqu'à ce jour sur la polarisation rotatoire, et les recommencer avec des dissolutions du degré prescrit de concentration; et

2°. La solubilité d'un grand nombre de corps s'oppose à ce qu'on procède de cette manière, de sorte qu'on n'en est pas moins obligé d'avoir recours à d'autres degrés de concentration.

Pour ces motifs, la méthode de Wilhelmy n'a pas trouvé de partisans.

Celle qui a été employée par M. le professeur E. Mulder (*l. c.*) est de beaucoup préférable. Ce savant, pour faire ressortir la relation qui lie les pouvoirs rotatoires de différentes substances, calcule cette grandeur d'après une même formule, et examine ensuite quel rapport il existe entre les nombres ainsi obtenus. De cette manière, il a établi la loi des multiples, en négligeant malheureusement de la définir avec la rigueur nécessaire.

Mes propres recherches m'ont conduit à reconnaître deux lois auxquelles obéit le pouvoir rotatoire moléculaire de différents corps carbonés. Ces lois sont les suivantes :

### I.

*Lorsqu'un corps optiquement actif entre en combinaison avec un corps inactif, ou lorsqu'il est modifié par des agents chimiques,*

*le pouvoir rotatoire moléculaire, ou bien demeure inaltéré, ou bien est modifié de telle sorte, que le pouvoir rotatoire moléculaire du nouveau corps soit un multiple simple de celui du corps générateur.*

## II.

*Des corps isomères possèdent des pouvoirs rotatoires moléculaires qui sont des multiples simples d'un même nombre.*

Ces deux lois peuvent être comprises sous la dénomination commune de *loi des rapports simples*.

Après cet exposé sommaire des lois de la polarisation rotatoire, nous allons en chercher la preuve dans les différentes séries de corps.

### II<sup>ème</sup> SECTION. APPLICATION DES LOIS DE LA POLARISATION ROTATOIRE.

#### I. HYDRATES DE CARBONE.

Sous le nom d'hydrates de carbone est compris, comme l'on sait, un groupe de corps formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, ces deux derniers éléments dans la même proportion où ils constituent l'eau. Tous ces corps sont indifférents à l'égard du tournesol. La constitution chimique de beaucoup d'entre eux est encore inconnue. Quelques-uns, ainsi que l'a montré M. Berthelot, doivent être rangés parmi les alcools polyatomiques et rapprochés de la glycérine. Aux hydrates de carbone proprement dits se rattachent plusieurs corps qui, bien que ne renfermant pas l'hydrogène et l'oxygène dans la proportion nécessaire pour former de l'eau, ont avec les hydrates de carbone des rapports assez intimes pour devoir être classés avec eux dans un même groupe.

La plupart des hydrates de carbone font tourner le plan de polarisation, et ceux qui sont dépourvus de cette faculté peuvent facilement être transformés par les agents chimiques en corps actifs, d'où il suit qu'ils contiennent probablement deux radicaux, dont l'un tourne à droite, tandis que l'autre tourne avec la même intensité à gauche.

On peut établir dans les hydrates de carbone les divisions suivantes :

I. *Sucres.*

a. Glucoses; b. Saccharoïdes; c. Sucres non fermentescibles.

II. *Autres hydrates de carbone.*

a. *Glucoses.*

Les glucoses forment un groupe de sucres isomères, dont la composition est exprimée par la formule  $C_6H_{12}O_6$ . Si, avec M. Berthelot, on regarde la mannite comme un alcool, les glucoses doivent être rapportées aux aldéhydes. Sous l'influence de corps en mouvement chimique, elles se dédoublent en alcool et anhydride carbonique:  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ . Par là elles se distinguent des sucres isomères: eucaline, sorbite, isodulcite, inosite et quercitose, lesquels ne possèdent pas la propriété de fermenter.

A ce groupe appartiennent: la *dextrose* (glucose, sucre de raisin), la *lévulose* (sucre de fruits), la *galactose* (glucose du lait) et la *maltose* (sucre de malt).

La *Dextrose* se rencontre à la fois dans le règne végétal et dans le règne animal: dans le miel, dans le jus de raisin, dans le miellat, en petites quantités dans le foie, le sang, le chyle et le liquide amniotique. L'urine des malades affectés de diabète en renferme parfois des quantités considérables (jusqu'à  $\frac{1}{2}$  kilogramme en 24 heures). Elle prend naissance, en outre, par l'action des acides étendus sur divers hydrates de carbone. Son pouvoir rotatoire pour les différentes raies du spectre est représenté, d'après M. Hoppe-Seyler<sup>1)</sup>, par les nombres suivants:

| RAIES.                           | C.      | D.    | E.    | b.    | F.    | Teinte de passage. |
|----------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| $[\rho]$                         | +42°,45 | 53,45 | 67,9  | 71,8  | 81,3  | 53,5               |
| $[\rho] \lambda^2$ <sup>2)</sup> | 18273   | 18532 | 18842 | 19158 | 19200 | —                  |
| $[m]$                            | +76°,41 | 96,21 | 122,2 | 129,2 | 146,3 | 96,3               |

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler, *Med.-chem. Untersuchungen*, I, 163.

<sup>2)</sup> Dans cette expression,  $\lambda$  représente la longueur d'onde empruntée à M. Mascart: *Annales de l'école normale supérieure*, I, p. 261.

On voit, par la valeur de  $[\varrho]^{22}$ , que la dextrose suit la quatrième loi de Biot.

Le pouvoir rotatoire de la dextrose n'est pas toujours indentique. Suivant M. Dubrunfaut <sup>1)</sup>, une dissolution récemment préparée possède, pour la teinte de passage, un pouvoir rotatoire  $[\varrho]_j$  égal à  $+106^\circ$ , d'où  $[m]_j = 190^\circ,8$ .

La dextrose conserve dans ses combinaisons la propriété de faire tourner le plan de polarisation. Avec le sel marin elle donne un composé qui cristallise sous des formes hémédriques; il est représenté par la formule  $2(C_6H_{12}O_6)NaCl + H_2O$ , et possède, en dissolution fraîche, un pouvoir rotatoire  $[\varrho]_j = +47^\circ,14$  (Pasteur), d'où  $[m]_j = +205^\circ,77$ . Comme une molécule de ce corps renferme deux molécules de dextrose, le pouvoir rotatoire de la dextrose est réduit à la moitié dans cette combinaison, car la différence entre  $205^\circ,77$  et  $190^\circ,8$  peut très bien s'expliquer par les erreurs d'observation.

La *Lévulose* existe en abondance dans le règne végétal. Elle se trouve dans le suc acide de la plupart des fruits, tels que les raisins, les cerises, etc.; avec la dextrose elle constitue l'élément principal du miel. Quand le sucre de canne est traité par des acides étendus, il se forme un mélange de glucose et de lévulose. On obtient de la lévulose pure en faisant agir les acides sur l'inuline. La lévulose n'est pas cristallisable. Son pouvoir rotatoire spécifique n'a été déterminé, jusqu'ici, que pour la teinte de passage; M. Dubrunfaut <sup>2)</sup> a trouvé ainsi à des températures de

|                 |                |            |            |
|-----------------|----------------|------------|------------|
| $t =$           | $15^\circ$     | $52^\circ$ | $90^\circ$ |
| $[\varrho]_j =$ | $-106^\circ$   | $-79,5$    | $-53$      |
| d'où $[m]_j =$  | $-190^\circ,8$ | $-143,1$   | $-95,4$    |

Au-dessus de  $90^\circ$  la lévulose est altérée, et lorsqu'on la chauffe pendant longtemps à  $170^\circ$ , elle se transforme en lévulosane  $C_6H_{10}O_5$ , avec perte d'eau. Le pouvoir rotatoire de ce nouveau corps est:  $[\varrho]_j = -15^\circ$ , d'où  $[m]_j = -24^\circ,3$ . La loi des rapports simples trouve ici son application, car  $-24^\circ,3 \times 8 = -194^\circ,4$ ,

<sup>1)</sup> *Comptes rendus*, XLII, p. 228.

<sup>2)</sup> *Comptes rendus*, XXIX, p. 51, XLII, p. 803, 901.

ce qui s'accorde avec le pouvoir rotatoire de la lévulose.

La *Galactose* est le produit de l'action des acides étendus sur le sucre de lait. Confondue d'abord avec la dextrose, elle a été reconnue comme glucose distincte par M. Pasteur <sup>1)</sup>. En dissolution fraîche elle possède un pouvoir rotatoire supérieur à celui de la glucose, mais ce pouvoir décroît ensuite jusqu'à un minimum constant. Pour la dissolution fraîche on a :

$$[\varphi]_j = + 139^{\circ},6, \text{ d'où } [m]_j = + 251^{\circ},3.$$

Au bout de quelques heures, ou immédiatement si l'on fait bouillir la dissolution, ce pouvoir rotatoire se trouve réduit à :

$$[\varphi]_j = + 83^{\circ},2, \text{ d'où } [m]_j = + 149^{\circ},8.$$

Ces deux valeurs sont entre elles comme 5 : 3, car  $\frac{251^{\circ},3}{5} = 50^{\circ},2$  et  $\frac{149^{\circ},8}{3} = 49^{\circ},9$ , nombres qui peuvent être tenus pour égaux.

M. Fudakowski <sup>2)</sup> regarde la galactose comme un mélange de deux espèces saccharines, dont l'une (*a*) cristallise facilement dans l'alcool, en prismes droits, tandis que l'autre (*b*) ne se sépare que plus tard, en tables hexagonales. L'une et l'autre sont capables de faire tourner le plan de polarisation, en dissolution fraîche plus fortement qu'au bout de quelque temps. Après avoir été abandonnées à elles-mêmes pendant un certain temps, les deux dissolutions fournirent les résultats suivants :

| RAIES.        | C.       | D.     | E.      | Teinte de passage. |
|---------------|----------|--------|---------|--------------------|
| $[\varphi] =$ |          |        |         |                    |
| <i>a</i>      | + 73°,66 | 92°,83 | 112°,02 | 99°,74             |
| <i>b</i>      | + 50,37  | 62,83  | 83,03   | 67,53              |
| d'où $[m] =$  |          |        |         |                    |
| <i>a</i>      | + 132,59 | 167,09 | 201,64  | 179,53             |
| <i>b</i>      | + 90,66  | 113,09 | 149,45  | 121,55             |

Le rapport entre les pouvoirs rotatoires des deux espèces de

<sup>1)</sup> *Comptes rendus*, XLII, p. 347.

<sup>2)</sup> *Med.-Chem. Untersuch.*, I, p. 164.



galactoses est comme 2:3, de sorte que, à ce point de vue encore, la matière suit la loi des rapports simples.

La *Maltose* prend naissance lors de la germination de l'orge, par la transformation de la fécule sous l'action du ferment contenu dans l'orge, savoir la diastase. La maltose est une glucose très voisine de la dextrose: elle cristallise difficilement et est moins soluble dans l'alcool que la dextrose. Elle se change en dextrose sous l'influence des acides étendus. M. Dubrunfaut <sup>1)</sup> lui assigne un pouvoir rotatoire  $[\varrho]_j = + 159^{\circ},0$ , d'où  $[m]_j = + 286^{\circ},2$ .

Pour contrôler jusqu'à un certain point cette donnée, j'ai préparé une dissolution de maltose et je l'ai examinée au saccharimètre, ce qui m'a fourni, pour la lumière jaune et à une température de 15°:  $\varrho = + 14^{\circ},184$ ,  $\delta = 1,01173$ ,  $l = 2$ ,  $c = 0,045$ ; d'où

$$[\varrho]_j = + 155^{\circ},77,$$

nombre qui s'accorde très-bien avec la valeur précédente.

La dissolution de maltose n'éprouve avec le temps aucun changement de pouvoir rotatoire: au bout de trois jours j'ai trouvé pour la même dissolution  $\varrho = + 14^{\circ},062$ . Elle n'est pas modifiée par les alcalis étendus, car, 3 jours après qu'on y eut ajouté de l'hydrate de potasse, elle donnait encore  $\varrho = 14^{\circ},112$ . Quelques gouttes d'acide sulfurique la transformèrent en 3 jours, à froid, en dextrose ordinaire; je trouvai alors, en effet,  $\varrho = + 4^{\circ},632$ , d'où  $[\varrho]_j = + 50^{\circ},870$ , nombre très rapproché du pouvoir rotatoire de la dextrose.

Voyons maintenant si la loi des rapports simples est applicable aux glucoses. Dans ce cas, les pouvoirs rotatoires moléculaires des différentes espèces devront contenir un facteur commun, par lequel ils seront tous divisibles. Or il en est réellement ainsi, car on a:

|                               |                   |                    |
|-------------------------------|-------------------|--------------------|
| Dextrose (récente)            | $+ 190^{\circ},8$ | $4 = 47^{\circ},7$ |
| idem (ancienne)               | $+ 96,3$          | $2 = 48,1$         |
| Lévilose ( $t = 15^{\circ}$ ) | $- 190,8$         | $- 4 = 47,7$       |
| idem ( $t = 90^{\circ}$ )     | $- 95,4$          | $- 2 = 47,7$       |
| Galactose (récente)           | $+ 251,3$         | $5 = 50,2$         |
| idem (ancienne)               | $+ 149,8$         | $3 = 49,9$         |
| Maltose                       | $+ 286,2$         | $6 = 47,7$         |

<sup>1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] 21, p. 178.

On obtient une valeur moyenne pour le facteur commun en divisant la somme des pouvoirs rotatoires par la somme des seconds facteurs, savoir :

$$\frac{1260^{\circ},6}{26} = 48^{\circ},5.$$

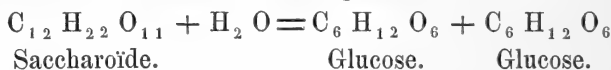
A l'aide de ce facteur on obtient les résultats suivants :

|                               | $[m] =$                   | Calculé.            | Trouvé.           | Différence.     |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| Dextrose (récente)            | $= 48^{\circ},5 \times 4$ | $= + 194^{\circ},0$ | $+ 190^{\circ},8$ | $+ 3^{\circ},2$ |
| idem (ancienne)               | $= 48,5 \times 2$         | $= + 97,0$          | $+ 96,3$          | $+ 0,7$         |
| Lévulose ( $t = 15^{\circ}$ ) | $= 48,5 \times -4$        | $= - 194,0$         | $- 190,8$         | $- 3,2$         |
| idem ( $t = 90^{\circ}$ )     | $= 48,5 \times -2$        | $= - 97,0$          | $- 95,4$          | $- 1,6$         |
| Galactose (récente)           | $= 48,5 \times 5$         | $= + 242,5$         | $+ 251,3$         | $- 8,8$         |
| idem (ancienne)               | $= 48,5 \times 3$         | $= + 145,5$         | $+ 149,8$         | $- 4,3$         |
| Maltose                       | $= 48,5 \times 6$         | $= + 291,5$         | $+ 286,2$         | $+ 4,8$         |

Le plus grand écart entre la valeur calculée et la valeur trouvée, celui de la galactose récente, s'élève à  $8^{\circ},8$  ou un peu plus de 3 p. c.; c'est là une différence qu'on peut hardiment mettre sur le compte des erreurs d'observation.

### b. Saccharoïdes.

Ce groupe d'hydrates de carbone isomères, de la formule  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , a des rapports intimes avec les glucoses. Il a déjà été rappelé plus haut que la saccharose donne, sous l'influence des acides étendus, deux glucoses (la dextrose et la lévulose), et que, dans les mêmes conditions, la lactose fournit de la galactose. Ce phénomène est général; par l'action des acides étendus, tout saccharoïde est dédoublé en deux glucoses :



Il en résulte naturellement que la loi des rapports simples prendra chez les saccharoïdes une expression plus compliquée que chez les glucoses.

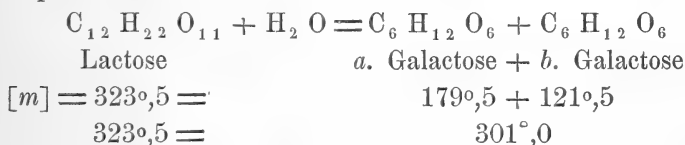
Au groupe des saccharoïdes appartiennent les sucres suivants : lactose (sucre de lait), saccharose (sucre de canne), mélézitose, mélitose, parasaccharose et mycose ou tréhalose.

La *Lactose* forme le passage des glucoses aux saccharoïdes. Elle cristallise très facilement, en cristaux rhomboédriques, durs, qui ont pour formule  $C_{12}H_{24}O_{12}$  et sont par conséquent polymères avec les glucoses. Séchée à  $140^\circ$ , elle présente la composition  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , isomère du sucre de canne. Jusqu'à présent, la lactose n'a été trouvée que dans le lait des mammifères.

Bouillie avec l'acide nitrique, elle donne, suivant M. de Liebig <sup>1)</sup>, de l'acide mucique, de l'acide oxalique, de l'acide saccharique et de l'acide tartrique; nous reviendrons plus tard sur cette action.

Le pouvoir rotatoire spécifique est <sup>2)</sup>  $[\rho]_j = +59^\circ,3$ , d'où  $[m]_j = +202^\circ,8$ . La dissolution récemment préparée possède un pouvoir rotatoire  $[\rho]_j = +94^\circ,9$ , d'où  $[m]_j = +323^\circ,5$ .

La relation entre ces deux nombres est beaucoup plus compliquée que celle qu'on trouve chez les glucoses. Ainsi qu'il a été dit précédemment, M. Fudakowski a reconnu que la lactose, traitée par les acides étendus, donne naissance, en fixant de l'eau, à deux glucoses de pouvoirs rotatoires différents. Si l'on prend la somme de ces deux pouvoirs rotatoires, on obtient à peu près celui de la lactose :



On arrive au même résultat en n'admettant, avec M. Pasteur, qu'une seule galactose, pour laquelle  $[m]_j = 149^\circ,8$ , car on a :  $2 \times 149^\circ,8 = 299^\circ,6$ .

Le *Sucre de canne* ou *Saccharose* est certainement le corps qui a été le plus examiné sous le rapport de son action sur la lumière polarisée. De même que tous ceux qui désirent se familiariser avec l'analyse élémentaire commencent par le sucre de canne, c'est aussi à lui que s'adressent d'abord tous ceux qui veulent étudier la polarisation rotatoire. Et en effet, aucun corps ne se comporte avec autant de régularité à l'égard de la lumière polarisée :

<sup>1)</sup> *Ann. Chem. u. Pharm.* CXIII, p. 1.

<sup>2)</sup> *Comptes rendus*, XLII, p. 228, 347.

il obéit mieux que toute autre matière organique à la quatrième loi de Biot, il est facile à obtenir parfaitement pur, et son pouvoir rotatoire ne change ni sous l'influence des variations de température, ni sous l'action des alcalis et des sels. La saccharose est très répandue dans le règne végétal, mais ce sont surtout deux plantes, la canne à sucre et la betterave, qui la fournissent à l'industrie. La saccharose cristallise en prismes rhomboïdaux obliques et hémihédriques, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Le pouvoir rotatoire du sucre de canne présente pour les différentes raies du spectre, d'après M. Arndtsen <sup>1)</sup>, les valeurs suivantes :

| RAIES.                  | C.        | D.     | E.     | F.     |
|-------------------------|-----------|--------|--------|--------|
| $[\varrho]$ =           | + 53°,41  | 67,07  | 85,41  | 101,38 |
| $[\varrho] \lambda^2$ = | 22989     | 23252  | 23707  | 23942  |
| $[m]$ =                 | + 182°,66 | 229,38 | 292,10 | 347,71 |

Le pouvoir rotatoire reste parfaitement constant pour des degrés différents de concentration et pour des températures différentes, ainsi que l'ont montré M. Arndtsen (*l. c.*) et M. Tuschmidt <sup>2)</sup>. Pour la teinte de passage  $[\varrho]_j = + 73^\circ,8$ , d'où  $[m]_j = + 252^\circ,4$ . Chauffée à 160° la saccharose fond, et après avoir été exposée pendant quelque temps à cette température elle se transforme en dextrose et en lévulosane :



Par l'effet de cette transformation le pouvoir rotatoire diminue dans le rapport de 3 : 2, car on a :

$$\begin{aligned} \text{Saccharose} &= \text{Dextrose} + \text{Lévulosane} \\ [m] &= \frac{252^\circ,4}{3} = \frac{190^\circ,8 - 24^\circ,3}{2} \\ 84^\circ,1 &= 83^\circ,3 \end{aligned}$$

La loi des rapports simples se vérifie donc encore ici.

La saccharose peut s'unir à des bases et à des sels, en donnant lieu à des combinaisons qui cristallisent plus ou moins bien. Le

<sup>1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, LIV, p. 408.

<sup>2)</sup> *Journ. für pract. Chemie*, 1870, p. 235.

pouvoir rotatoire de ces combinaisons est égal à celui de la saccharose qu'elles contiennent.

Avec l'*hydrate de potasse* la saccharose forme un composé  $C_{12}(H_{21}K)O_{11}$ . Pour le préparer, j'ai dissous 16,471 grammes de saccharose et 2,6191 grammes de KHO dans un flacon de 100 c.c., qui fut ensuite rempli d'eau jusqu'au trait de jauge. Sur les prismes de quartz du saccharimètre de Soleil, cette dissolution donna une déviation moyenne de 9,97 divisions de l'échelle, tandis que le sucre seul donnait une déviation de 9,98 divisions, au lieu de 10.

La combinaison de la saccharose avec le *chlorure de sodium* a pour formule  $C_{12}H_{22}O_{11}, NaCl$ . Il fallait donc dissoudre dans l'eau, avec les 16,471 grammes de saccharose, 2,811 grammes de NaCl, et ramener le volume à 100 c.c. La dissolution donna sur l'échelle des prismes de quartz une déviation moyenne de 10,02 divisions, conforme au pouvoir rotatoire de la saccharose que la dissolution contenait.

D'après les recherches récentes de M. Gill <sup>1)</sup> la saccharose est susceptible de former avec l'*iodure de sodium* une combinaison donnant de beaux cristaux et ayant pour formule  $2(C_{12}H_{22}O_{11})3NaI + 3H_2O$ . Le pouvoir rotatoire de cette substance est encore égal, d'après ce chimiste, à celui de la saccharose qu'elle renferme.

Une solution de la combinaison de saccharose et de *borax*, de la formule  $3(C_{12}H_{22}O_{11})Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ , fut obtenue en dissolvant dans l'eau 16,471 grammes de saccharose avec 6,123 grammes de borax, et étendant jusqu'à 100 c.c. La dissolution donna sur l'échelle des prismes de quartz une déviation moyenne de 9,96 divisions. Le borax ne change donc pas le pouvoir rotatoire du sucre, fait qui a de l'importance, attendu que, d'après les recherches de Biot, le borax augmente considérablement le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique.

La relation entre le pouvoir rotatoire de la saccharose et celui des deux glucoses qui en proviennent par l'action des acides, la dextrose et la lévulose, n'est pas aussi simple que dans le cas de la lactose. On a :

<sup>1)</sup> *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.*, 1871, p. 417.

| Saccharose.                    | Dextrose.                 | Lévulose.                    |
|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| $[m] = 252^{\circ},4 \times 9$ | $= 96^{\circ},3 \times 8$ | $- 190^{\circ},8 \times - 8$ |
| $2271^{\circ},6$               | $= 770^{\circ},4$         | $+ 1526^{\circ},4$           |
| $2271^{\circ},6$               | $= 2296^{\circ},8$        |                              |

La raison de cette complication doit probablement être cherchée dans le changement que le pouvoir rotatoire de la lévulose éprouve par l'effet de la température.

La *Mélézitose* est une espèce de sucre qu'on trouve dans la manne de Briançon. Cette manne est une exsudation du mélèze (*Pinus Larix* L.) La mélézitose a été découverte par M. Bonastre <sup>1)</sup> et soumise ensuite à une étude plus approfondie par M. Berthelot <sup>2)</sup>. On l'obtient en faisant bouillir la manne en question avec de l'alcool; la mélézitose se dépose en cristaux durs et brillants, ayant la forme de prismes rhomboïdaux obliques semblables à ceux de la saccharose.

La mélézitose est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Séchée à 110°, elle présente la composition C<sub>12</sub> H<sub>22</sub> O<sub>11</sub>. A la température ordinaire elle retient encore une molécule d'eau de cristallisation. Son pouvoir rotatoire s'élève à  $[\alpha]_j = + 94^{\circ},1$ , d'où  $[m]_j = 321^{\circ},8$ .

Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu la mélézitose se change en dextrose. Dans cette transformation elle se conforme à la loi des rapports simples:

| Mélézitose                     | Dextrose                   | + Dextrose                 |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $[m] = 321^{\circ},8 \times 6$ | $= 190^{\circ},8 \times 5$ | $+ 190^{\circ},8 \times 5$ |
| $1930^{\circ},8$               | $= 954^{\circ},0$          | $+ 954^{\circ},0$          |
| $1930^{\circ},8$               | $=$                        | $1908^{\circ},0$           |

La *Mélitose* a été trouvée en 1843, par M. Johnson <sup>3)</sup>, dans la manne de différentes espèces d'Eucalyptus de l'île Van Diemen; elle a ensuite été étudiée avec plus de soin par M. Berthelot <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> *Journ. de Pharmacie*, XIX, p. 443 et 626.

<sup>2)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., XLVI, p. 86; LV, p. 282.

<sup>3)</sup> *Phil. Mag.*, XXIII, p. 14.

<sup>4)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., XLVI, p. 66.

Séchée à 100°, elle renferme 3 molécules d'eau de cristallisation, qu'elle perd à 130°; à une température un peu plus élevée elle se décompose.

Son pouvoir rotatoire est exprimé par  $[\alpha]_j = + 102^\circ$ , d'où  $[m]_j = 348^\circ,8$

Par l'acide sulfurique étendu la mélitose est facilement transformée en un mélange de deux glucoses, dont le pouvoir rotatoire s'élève à  $[\alpha]_j = 63^\circ$ . Une seule de ces deux glucoses est susceptible de fermenter: c'est la dextrose. Traitée par la levûre de bière elle ne donne que la moitié de l'acide carbonique et de l'alcool que fournit la saccharose; la dextrose disparaît et la dissolution contient une espèce spéciale de sucre, l'*Eucalyne*  $C_6 H_{12} O_6$ , pour laquelle  $[\alpha]_j = + 65^\circ$ , d'où  $[m]_j = + 117^\circ,0$ .

La découverte de la *Parasaccharose* est due à M. Jodin <sup>1)</sup>. Il remarqua qu'une dissolution de sucre moisie renferme quelquefois une espèce saccharine dont la composition est exprimée par la formule  $C_{12} H_{22} O_{11}$ , et pour laquelle  $[\alpha]_j = + 108^\circ$ , d'où  $[m]_j = 369^\circ,4$ .

En 1838 M. Wiggers <sup>2)</sup> retira du seigle ergoté une espèce de sucre qui plus tard fut étudiée d'une manière plus complète par Mitscherlich <sup>3)</sup>, et reçut de lui le nom de *Mycose*. M. Berthelot <sup>4)</sup> obtint d'une manne de Syrie, appelée Tréhala, un sucre qu'il désigna sous le nom de *Tréhalose*, mais que, postérieurement, il déclara identique avec la mycose.

La mycose est la plus stable de toutes les espèces saccharines. Elle peut être chauffée jusqu'à 180° ou 200° sans éprouver de décomposition, et elle n'est pas altérée non plus par la potasse, ni par l'eau de baryte. Les acides étendus la transforment en glucose. Elle ne fermente que lentement et d'une manière incomplète.

Son pouvoir rotatoire  $[\alpha]_j$  est, d'après M. Berthelot,  $= + 220^\circ$ ,

<sup>1)</sup> *Comptes rendus*, LIII, p. 1252.

<sup>2)</sup> *Ann. d. Chimie u. Pharm.*, I, p. 129.

<sup>3)</sup> *Ber. d. Berliner Acad.*, 1857, p. 469.

<sup>4)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., LV, p. 272 et 291.

et d'après Mitscherlich,  $= + 244^\circ$ . En admettant la valeur de M. Berthelot, on obtient  $[m]_j = 752^\circ,4$ .

Examinons maintenant si les saccharoïdes obéissent à la loi des multiples. Dans le cas de l'affirmative, la division de leurs pouvoirs rotatoires moléculaires par des nombres convenables devra donner une quantité constante. Or on a :

|                         | $[m] =$                           |
|-------------------------|-----------------------------------|
| Lactose (récente) . . . | $+ 323^\circ,5 : 13 = 24^\circ,9$ |
| idem (ancienne) . . .   | $+ 202,8 : 8 = 25,3$              |
| Saccharose . . . . .    | $+ 252,4 : 10 = 25,2$             |
| Mélézitose . . . . .    | $+ 321,8 : 13 = 24,7$             |
| Mélitose . . . . .      | $+ 348,8 : 14 = 24,9$             |
| Parasaccharose . . .    | $+ 369,4 : 15 = 24,6$             |
| Mycose (Tréhalose) .    | $+ 752,4 : 30 = 25,0$             |

quotients qui s'accordent très bien entre eux. La valeur moyenne du facteur commun est égale à

$$\frac{\sum [m]}{\sum \text{fact. diff.}} = \frac{2571,1}{103} = 24^\circ,96.$$

Ce facteur satisfait aux valeurs trouvées, car :

|                         | $[m] =$                                 | Calculé. | Trouvé. | Différence. |
|-------------------------|---|----------|---------|-------------|
| Lactose (récente) . . . | $= 24^\circ,96 \times 13 = 324^\circ,5$ |          | 323,5   | + 1,0       |
| idem (ancienne) . . .   | $= 24,96 \times 8 = 199,7$              |          | 202,8   | - 3,1       |
| Saccharose . . . . .    | $= 24,96 \times 10 = 249,6$             |          | 252,4   | + 2,8       |
| Mélézitose . . . . .    | $= 24,96 \times 13 = 324,5$             |          | 321,8   | - 2,7       |
| Mélitose . . . . .      | $= 24,96 \times 14 = 349,4$             |          | 348,8   | - 0,6       |
| Parasaccharose . . .    | $= 24,96 \times 15 = 374,4$             |          | 369,4   | + 5,0       |
| Mycose (Tréhalose) =    | $24,96 \times 30 = 748,8$               |          | 752,4   | + 3,6       |

La relation entre ce groupe et le premier est rendue évidente par le facteur  $24^\circ,96$ , qui est environ la moitié de celui trouvé pour les glucoses, savoir  $48^\circ,5$ .

### c. Sucres non fermentescibles.

Tandis que les groupes de sucres précédents offraient, sous maints rapports, une connexion intime, le lien qui unit entre eux



les membres du groupe actuel est beaucoup plus faible et consiste uniquement en ce qu'ils sont dénués de la faculté de se dédoubler, sous l'influence de la levûre, en acide carbonique et en alcool. Plusieurs d'entre eux, tels que la Quercitose, l'Inosite, la Dulcité et la Mannite, n'ont aucune action sur la lumière polarisée et peuvent par conséquent être passés ici sous silence. Le dernier des corps qui viennent d'être nommés fournit avec l'acide nitrique une combinaison active, à laquelle je consacrerai un travail spécial.

Ceux des corps de ce groupe qui ont une action optique ne sont pas tous isomères. Quelques-uns, comme l'Eucalyne et la Sorbite, sont isomères avec les glucoses; les autres, la Quercité et l'Isodulcité, contiennent l'hydrogène et l'oxygène dans une proportion différente de celle où ces éléments constituent l'eau, et, à proprement parler, leur place n'est donc pas parmi les sucres.

La *Pinite*  $C_6H_{12}O_5$ , trouvée en 1855 par M. Berthelot <sup>1)</sup> dans le suc d'un pin de Californie (*Pinus Lambertiana*), a été étudiée par ce savant et ensuite par M. Johnson <sup>2)</sup>. Elle donne des cristaux en chou-fleur, à saveur sucrée, qui se dissolvent dans l'eau, mais sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Le pouvoir rotatoire est  $[\alpha]_j = +58^{\circ},6$ , d'où  $[m]_j = 96^{\circ},1$ .

L'*Eucalyne*  $C_6H_{12}O_6$  prend naissance dans la fermentation de la mélitose. Elle forme une masse sirupeuse, légèrement sucrée au goût, pour laquelle  $[\alpha]_j = +65^{\circ},0$  et, par suite,  $[m]_j = +117^{\circ},0$ .

La *Sorbite*  $C_6H_{12}O_6$  se rencontre dans les fruits du sorbier (*Sorbus aucuparia*) et constitue des cristaux durs, incolores, qui se dissolvent bien dans l'eau, mais sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Son pouvoir rotatoire s'élève à  $[\alpha]_j = -46^{\circ},9$ . Elle a été obtenue en premier par Pelouze <sup>3)</sup>.

La *Quercité*, trouvée en 1849 par Braconnot <sup>4)</sup> dans les fruits de deux espèces de chênes, a été examinée depuis par M.

<sup>1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., XLVI, p. 76.

<sup>2)</sup> *Sillim. Americ. Journ.*, 2<sup>e</sup> sér., XXII, p. 6

<sup>3)</sup> *Comptes rendus*, XXXIV, p. 377.

<sup>4)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., XXVII, p. 392.

Dessaignes <sup>1)</sup> et par M. Berthelot <sup>2)</sup>). Elle forme des cristaux monoclinodriques, de la formule  $C_6 H_{12} O_5$ , qui font tourner à droite le plan de polarisation, et pour lesquels  $[\alpha]_j = + 33^\circ,5$  et  $[m]_j = 54^\circ,9$ .

L'*Isodulcité* est une espèce saccharine isomère avec la mannite et la dulcité, et ayant pour formule  $C_6 H_{14} O_6$ . Elle prend naissance comme produit du dédoublement de la quercitrine, et forme de gros cristaux, qui n'exercent sur la lumière polarisée qu'une faible déviation, savoir:  $[\alpha]_j = + 7^\circ,5$ , d'où  $[m]_j = 13^\circ,6$ . Elle a été découverte par MM. Hlasiwetz et Pfaundler <sup>3)</sup>.

Le tableau suivant met en évidence le facteur commun des pouvoirs rotatoires moléculaires de ces sucres:

|                      | $[m] =$   | -          |
|----------------------|-----------|------------|
| Pinite . . . . .     | + 96°,1 : | 7 = 13,7   |
| Eucalyne . . . . .   | + 117,0 : | 9 = 13,0   |
| Sorbite . . . . .    | - 84,4 :  | - 6 = 14,1 |
| Quercite . . . . .   | + 54,9 :  | 4 = 13,7   |
| Isodulcité . . . . . | + 13,6 :  | 1 = 13,6   |

La valeur moyenne du facteur commun est égale à:

$$\frac{\sum [m]}{\sum \text{fact. diff.}} = \frac{366,0}{27} = 13,6.$$

A l'aide de ce facteur on trouve les résultats suivants:

|                      | $[m] =$       | Calculé.  | Trouvé. | Différence. |
|----------------------|---------------|-----------|---------|-------------|
| Pinite . . . . .     | = 13°,6 × + 7 | = + 95°,2 | + 96°,1 | - 0°,9      |
| Eucalyne . . . . .   | = 13,6 × + 9  | = + 122,4 | + 117,0 | + 5,2       |
| Sorbite . . . . .    | = 13,6 × - 6  | = - 81,6  | - 84,4  | - 2,8       |
| Quercite . . . . .   | = 13,6 × + 4  | = + 54,4  | + 54,9  | - 0,5       |
| Isodulcité . . . . . | = 13,6 × + 1  | = + 13,6  | + 13,6  | 0,0         |

La loi des rapports simples se vérifie donc aussi chez les sucres non fermentescibles. Les pouvoirs rotatoires des deux corps isomères de ce groupe, l'eucalyne et la sorbite, sont entre eux dans le rapport de + 3 : - 2.

<sup>1)</sup> *Comptes rendus*, XXXIII, p. 308 et 462.

<sup>2)</sup> *Chimie organique*, II, p. 218.

<sup>3)</sup> *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXVII, p. 362.

## II. Autres hydrates de carbone.

Quand on sépare les sucres des hydrates de carbone, il reste un groupe de corps de la plus haute importance pour la physiologie; à ce groupe appartiennent: la cellulose, la fécule, le glucogène, la dextrine, l'inuline, la gomme arabique, et quelques autres matières qui offrent moins d'intérêt.

Le seul point de rapport qui existe entre tous ces corps, c'est qu'ils donnent des glucoses lorsqu'on les traite par les acides étendus, et que leur composition est exprimée par la formule  $C_6 H_{10} O_5$ .

La *Cellulose*, qui forme la masse principale du corps végétal, est sans action sur la lumière polarisée. C'est sous la forme de coton qu'elle se rapproche le plus de l'état de pureté. Elle se dissout dans l'ammoniaque cuprifère, en donnant une liqueur gélatineuse, d'un bleu foncé, d'où elle peut être précipitée sans altération par les acides. Si l'on introduit du zinc dans cette liqueur, ce métal se dissout avec dégagement d'hydrogène, tandis que le cuivre se dépose, et finalement on obtient une dissolution incolore de cellulose dans l'ammoniaque zincifère; cette dissolution, examinée par M. E. Mulder <sup>1)</sup>, s'est montrée inactive à l'égard de la lumière polarisée.

En répétant cette expérience, j'ai trouvé qu'au moment où les dernières traces de cuivre sont précipitées, il se sépare aussi de la liqueur une portion considérable de la cellulose; pour prévenir cet effet, j'ai remplacé le zinc par le cadmium, qui ne donne pas lieu à un dégagement d'hydrogène, et j'ai réussi de cette manière à empêcher complètement la précipitation de la cellulose, et à obtenir une dissolution incolore de cette matière, laquelle se montra tout à fait inactive envers la lumière polarisée.

Lorsque la cellulose est traitée par les acides, ou lorsqu'elle est exposée en présence de l'eau à une température élevée (E. Mulder, *l. c.*), elle se transforme en dextrose.

---

<sup>1)</sup> Scheik. Verhand. en Onderz., III. 2, p. 145.

J'ai reconnu que les deux combinaisons nitro-substituées de la cellulose (dont l'une est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, — solution qui constitue le collodion, — tandis que l'autre y est insoluble, mais se dissout dans l'acétate d'éthyle) sont également inactives.

La *Fécule* est insoluble dans les différents agents de dissolution et n'a par conséquent pas pu être examinée sous le rapport optique. Une modification (?) soluble, résultat de l'action de l'acide sulfurique ou nitrique concentré, possède, suivant M. Béchamp, un pouvoir rotatoire  $[\varrho]_j = + 211^\circ$ , d'où  $[m]_j = + 341^\circ, 8$ .

Entre la fécule et la dextrose se placent plusieurs corps, qui n'ont pas encore tous été étudiés avec soin sous le rapport de leur action sur la lumière polarisée. De ce nombre sont le glucogène, les différents corps compris sous le nom de dextrine, l'inuline, et une matière qui se rattache à cette dernière, l'inuloïde.

Le *Glucogène* existe dans le foie du lapin et possède, d'après M. de Haart <sup>1)</sup>, un pouvoir rotatoire  $[\varrho]_j = + 205^\circ$ , d'où  $[m]_j = + 332^\circ, 1$ , valeur sensiblement égale à celle qui a été obtenue pour la fécule soluble.

La *Dextrine* dérive de la fécule et de la cellulose sous l'influence de la chaleur, des acides et des ferments, et, suivant qu'elle a été préparée de telle ou de telle manière, on lui assigne un pouvoir rotatoire différent.

L'*Inuline*, qui se rapproche plus ou moins de l'arabine, existe dans les racines de l'*Inula Helenium*, du dahlia et d'autres plantes. Elle est soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide. Bouillie avec de l'eau pendant longtemps, elle se transforme, d'après Payen <sup>2)</sup>, en lévulose. Son pouvoir rotatoire s'élève à  $[\varrho]_j = - 33^\circ, 4$ , d'où  $[m]_j = - 54^\circ, 1$ .

Un lien intime la rattache à l'*Inuloïde*, matière qui a été retirée des mêmes racines par M. Popp <sup>3)</sup>, et dont le pouvoir

<sup>1)</sup> *De verhouding van amyllum en dextrine tegenover chemische agentia*, p. 31.

<sup>2)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2<sup>e</sup> sér., XXVI, p. 102.

<sup>3)</sup> *Ann. d. Chem. und Pharm.*, nov. 1870.

rotatoire concorde avec celui de l'inuline, savoir:  $[\alpha]_j = -34^\circ,5$ , d'où  $[m]_j = -58^\circ,3$ .

La gomme arabique, ou *Arabine*, matière très répandue dans le règne végétal, particulièrement dans la famille des Légumineuses, possède un pouvoir rotatoire  $[\alpha]_j = -36^\circ,0$ , d'où  $[m]_j = -58^\circ,3$ ; elle se place donc, sous ce rapport, sur la même ligne que l'inuline et l'inuloïde.

Le tableau suivant montre que ces différents corps se rangent aussi sous la loi des rapports simples:

|                                | $[m] =$  |   |            |
|--------------------------------|----------|---|------------|
| Fécule soluble . . . . .       | + 341°,8 | : | 12 = 28°,5 |
| Glucogène . . . . .            | + 332,1  | : | 12 = 27,7  |
| Dextrine . . . . .             | + 224,7  | : | 8 = 28,1   |
| idem prov. de la cellulose . . | - 134,0  | : | - 5 = 26,8 |
| idem (d'après Béchamp) . . .   | + 279,1  | : | 10 = 27,9  |
| Inuline . . . . .              | - 54,1   | : | - 2 = 27,0 |
| Inuloïde . . . . .             | - 55,9   | : | - 2 = 27,9 |
| Arabine . . . . .              | - 58,2   | : | - 2 = 29,1 |

La valeur moyenne du facteur commun est:

$$\frac{\Sigma [m]}{\Sigma \text{fact. diff.}} = \frac{1489^\circ,0}{53} = 28^\circ,1,$$

nombre qui conduit aux résultats suivants:

|                           | $[m] =$                  | Calculé. | Trouvé.  | Différence. |
|---------------------------|--------------------------|----------|----------|-------------|
| Fécule soluble . . . . .  | $28^\circ,1 \times 12 =$ | + 337°,2 | + 341°,8 | - 4°,6      |
| Glucogène . . . . .       | $28,1 \times 12 =$       | + 337,2  | + 332,1  | + 5,1       |
| Dextrine . . . . .        | $28,1 \times 8 =$        | + 224,8  | + 224,7  | + 0,1       |
| id. prov. de la cellulose | $28,1 \times -5 =$       | - 140,5  | - 134,0  | - 6,5       |
| id. (d'après Béchamp)     | $28,1 \times 10 =$       | + 281,0  | + 279,1  | + 1,9       |
| Inuline . . . . .         | $28,1 \times -2 =$       | - 56,2   | - 54,1   | - 2,1       |
| Inuloïde . . . . .        | $28,1 \times -2 =$       | - 56,2   | - 55,9   | - 0,3       |
| Arabine . . . . .         | $28,1 \times -2 =$       | - 56,2   | - 58,3   | + 2,1       |

## II. GLUCOSIDES.

Des rapports intimes unissent aux sucres une classe de corps, les glucosides, qui, sous l'influence des ferments ou des acides









Postérieurement <sup>1)</sup>, il a communiqué que ce même dédoublement s'opère aussi sous l'influence des alcalis, mais que ceux-ci transforment la glucose en acide glucique et acide apoglucique.

M. Rochleder <sup>2)</sup> a essayé de dédoubler le tannin par l'hydrate de baryte. Après avoir chauffé la liqueur pendant quelque temps au bain-marie, il la débarrassa, au moyen de l'acide carbonique, de l'hydrogène et de la baryte, afin d'isoler les produits de la décomposition de l'acide tannique. M. Kawalier <sup>3)</sup>, en suivant cette méthode, obtint de l'acide gallique et, en outre, un corps de la composition  $C_{1,2} H_{2,2} O_{1,1}$ , lequel n'était pas un sucre et ne se laissait pas non plus transformer en sucre.

L'opinion de M. Strecker fut de plus en plus ébranlée par les recherches de MM. Ad. et W. Knopp <sup>4)</sup>. Ces chimistes, ayant traité le tannin pendant plusieurs heures par le sulfite de soude et l'eau, recueillirent 75 p. c. d'acide gallique cristallisé, et il restait une masse sirupeuse composée d'acide ellagique, d'une matière colorante rouge, d'acide gallique et d'un hydrate de carbone de composition variable. Ils en conclurent que le tannin ne doit pas être rapporté aux glucosides.

En 1858, M. Kawalier <sup>5)</sup> soumit le tannin à l'action de l'acide chlorhydrique, et obtint ainsi de l'acide gallique, de l'acide ellagique et du sucre de raisin. Les deux derniers de ces corps étaient en quantité si petite et si variable, que l'auteur embrassa également l'avis que le tannin ne fait pas partie des glucosides.

Le coup de grâce a été porté à la théorie de M. Strecker par les recherches toutes récentes de M. Hugo Schiff <sup>6)</sup>. Ce savant a chauffé l'acide gallique avec l'oxychlorure de phosphore, et a obtenu ainsi de l'acide tannique. Il tire de ce fait la conclusion que l'acide tannique est un anhydride alcoolique de l'acide

<sup>1)</sup> *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XC, p. 328.

<sup>2)</sup> *Archiv f. Pharm.*, 2e sér., XCI, p. 69.

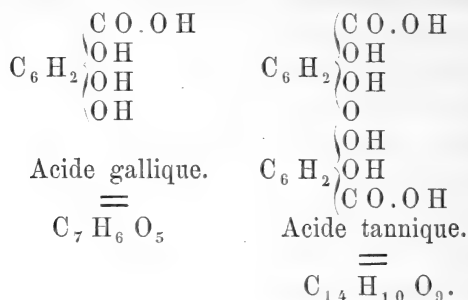
<sup>3)</sup> *Chem. Centralblatt*, 1857, No. 15.

<sup>4)</sup> *Ibid.*, 1852, No. 27; 1854, No. 54; 1855, No. 42, 47; 1857, No. 24.

<sup>5)</sup> *Journ. f. pract. Chemie*, LXXIV, p. 28.

<sup>6)</sup> *Berichte d. deutsch. Chem. Ges.*, 1871, p. 231.

gallique, très probablement de l'acide digallique, et il propose pour ces deux acides les formules de constitution suivantes :



Aucun résultat relatif à l'épreuve optique du tannin n'a encore été publié jusqu'à ce jour. Et pourtant la polarisation rotatoire est très propre à fournir ici une réponse décisive. J'ai trouvé que le tannin est complètement inactif à l'égard de la lumière polarisée. Les produits de dédoublement obtenus par M. Kawalier, en soumettant le tannin à l'action de l'acide chlorhydrique et de l'hydrate de baryte, sont également dépourvus de tout pouvoir optique, et ils ne réduisent pas la liqueur d'essai cuivreuse.

Eu égard à ces divers faits, il est impossible de continuer plus longtemps à comprendre le tannin parmi les glucosides, et on doit regarder comme entièrement inexacte l'opinion de M. Strecker.

Le tableau suivant résume ce qui a trait au pouvoir rotatoire de quelques glucosides et de leurs dérivés :

| Nom de la substance. | FORMULE.   | Poids moléculaire = <i>m</i> . | Pouvoir rotatoire spécif. = $[\alpha]_j$ . | Pouvoir rotatoire moléc. = $[m]_j$ . |
|----------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| Salicine.....        | $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$                           | 286                            | -72°,6                                     | -207°,6                              |
| Phlorizine.....      | $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$                        | 436                            | - 51,3                                     | - 223,6                              |
| Populine.....        | $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$                           | 390                            | - 53,2                                     | - 207,6                              |
| Amygdaline.....      | $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ | 511                            | - 35,51                                    | - 181,1                              |
| Ac. amygdalique.     | $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$                        | 462                            | - 40,32                                    | - 186,2                              |

### III. HYDROCARBURES et CAMPHRES.

Cette section réunit un grand nombre de matières ayant des rapports entre elles et renfermant toutes 10 atomes de carbone

dans leur molécule. On peut y distinguer deux groupes : les terpènes, qui sont constitués uniquement par du carbone et de l'hydrogène, suivant la formule  $C_{10}H_{16}$ , et les camphres, qui contiennent en outre de l'oxygène et qui, à maint égard, se rattachent aux alcools monoatomiques.

Les *Terpènes* diffèrent plus sous le rapport physique qu'au point de vue chimique. Ils se distinguent entre eux par leur point d'ébullition et leur densité, et de plus par leur action sur la lumière polarisée, les uns faisant tourner le plan de polarisation à droite, les autres à gauche.

Ils sont susceptibles de se combiner avec une ou avec deux molécules d'acide chlorhydrique ; les monochlorhydrates sont actifs par rapport à la lumière polarisée, les dichlorhydrates, au contraire, sont inactifs. Par la chaleur, les terpènes produisent des pyrolènes ; les camphènes prennent naissance par l'action de l'acide chlorhydrique sur les terpènes, et la décomposition subséquente de la combinaison ainsi formée. Le térébenthène provient du *Pinus maritima*, l'australène, du *Pinus australis* ; le premier constitue essentiellement la térébenthine française, le second forme la base de la térébenthine anglaise. Le tableau suivant donne les pouvoirs rotatoires des terpènes et de leurs monochlorhydrates.

### I. Hydrocarbures.

| Nom de la substance. | FORMULE.       | Poids moléculaire = $m$ . | Pouvoir rotatoire spécif. = $[\alpha]_j$ . | Pouvoir rotatoire moléc. = $[m]_j$ . |
|----------------------|----------------|---------------------------|--|--------------------------------------|
| Térébenthène ...     | $C_{10}H_{16}$ | 136                       | -42°,3                                     | -57°,5                               |
| Australène . . . .   | idem           | idem                      | + 21,5                                     | + 29,2                               |
| Austrapyrolène..     | idem           | idem                      | - 13,0                                     | - 17,7                               |
| Austracamphène..     | idem           | idem                      | + 22,0                                     | + 29,9                               |
| Térécamphène...      | idem           | idem                      | - 63,0                                     | - 82,7                               |

### II. Monochlorhydrates de

|                    |                   |       |        |        |
|--------------------|-------------------|-------|--------|--------|
| Térébenthène ...   | $C_{10}H_{16}HCl$ | 172,5 | -32°,2 | -55°,5 |
| Australène . . . . | idem              | idem  | - 11,7 | - 20,2 |
| Austrapyrolène..   | idem              | idem  | - 14,6 | - 25,2 |
| Anstracamphène..   | idem              | idem  | - 5,0  | - 8,6  |
| Térécamphène...    | idem              | idem  | + 32,0 | - 55,2 |

On reconnaît ici de nouveau la loi des rapports simples. Les pouvoirs rotatoires du térébenthène, de l'australène, de l'austracamphène et du térécamphène sont entre eux comme  $-2 : +1 : +1 : -3$ . Les deux premiers de ces corps sont donc dans le même rapport que la lévulose et la dextrose. Il y a aussi une relation manifeste entre les différents hydrocarbures et leurs monochlorhydrates; les pouvoirs rotatoires moléculaires des uns et des autres sont entre eux,

|                       |       |       |     |
|-----------------------|-------|-------|-----|
| chez le térébenthène, | comme | 1 :   | 1   |
| „ l'australène        | „     | + 3 : | - 2 |
| „ l'austrapyrolène    | „     | 2 :   | 3   |
| „ l'austracamphène    | „     | 2 :   | 7   |
| „ le térécamphène     | „     | 3 :   | 2.  |

L'essence de térébenthine possède à peu près le même pouvoir rotatoire sous la forme de vapeur et sous celle de liquide <sup>1)</sup>, et fournit ainsi la preuve que le pouvoir rotatoire est indépendant de l'état d'agrégation de la matière et doit être attribué aux molécules mêmes de ce corps.

Aux terpènes se rattachent la *gutta-percha* et le *caoutchouc*; il n'était donc pas sans intérêt d'examiner si ces deux corps font aussi tourner le plan de polarisation. En opérant sur leur dissolution dans le sulfure de carbone, j'ai trouvé, toutefois, que l'un et l'autre sont inactifs.

Les *Camphres* sont unis aux terpènes par des liens étroits.

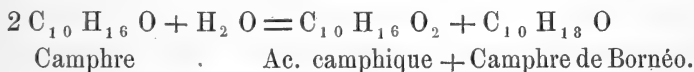
Le *camphre ordinaire*, ou *camphre des Laurinées*, est le produit du *Laurus Camphora*, qui croît en Chine et au Japon. Il forme une masse blanche, cristalline, dont la composition est exprimée par la formule  $C_{10}H_{16}O$ . Il est soluble dans l'alcool, et son pouvoir rotatoire dépend, dans une certaine mesure, du degré de concentration de la dissolution. La quatrième loi de Biot ne lui est applicable que d'une manière approchée <sup>2)</sup>. On peut ad-

<sup>1)</sup> Biot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e sér., X, p. 5; Gernez, *Ann. de l'École normale supérieure*, I, p. 1.

<sup>2)</sup> Arndtsen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e sér., LIV, p. 417.

mettre pour son pouvoir rotatoire la valeur  $[\varrho]_j = +47^{\circ},4$ , d'où  $[m]_j = +71^{\circ},0$ . Lorsque le camphre est oxydé par l'acide nitrique, il se transforme en acide camphorique  $C_{10}H_{16}O_4$ , pour lequel  $[\varrho]_j = +38^{\circ},9$ , d'où  $[m]_j = 77^{\circ},8$ . Dans cette oxydation, le pouvoir rotatoire moléculaire ne change donc pas, fait qui avait déjà été constaté par M. E. Mulder (*l. c.*). Mais si on remplace dans le camphre un atome H par  $C_2H_5$ , le pouvoir rotatoire augmente dans le rapport de 2 : 3; le camphre éthylé donne, en effet,  $[\varrho]_j = +61^{\circ}$ , d'où  $[m]_j = +109^{\circ},8$ . La substitution de  $C_2H_3O$  à la place de H fait tomber le pouvoir rotatoire à  $\frac{1}{2}$  de sa valeur primitive, car pour le camphre acétylé on a  $[\varrho]_j = +7^{\circ},0$ , d'où  $[m]_j = +13^{\circ},6$ .

Le camphre de Bornéo  $C_{10}H_{18}O$ , produit du *Dryobalanops Camphora* et très voisin du camphre ordinaire, donne  $[\varrho]_j = +33^{\circ},4$  et  $[m]_j = +51^{\circ},4$ . Son pouvoir rotatoire moléculaire est donc les  $\frac{2}{3}$  de celui du camphre ordinaire. Lorsqu'on fait bouillir le camphre ordinaire avec une dissolution alcoolique de potasse, il se change, en fixant de l'eau, en acide camphique et camphre de Bornéo :



Le camphre de Bornéo ainsi obtenu donne  $[\varrho]_j = 44^{\circ},9$ , d'où  $[m]_j = 61^{\circ},1$ , nombre sensiblement égal au pouvoir rotatoire moléculaire du camphre ordinaire.

Par la substitution de  $CH_3$  à un atome H dans l'acide camphorique, le pouvoir rotatoire est élevé à  $1\frac{1}{2}$  fois sa valeur primitive, car on a pour l'acide méthyl-camphorique:  $[\varrho]_j = +51^{\circ},4$ , d'où  $[m]_j = 109^{\circ},9$ .

Quand l'acide camphorique s'unit aux bases, le pouvoir rotatoire descend aux  $\frac{2}{3}$  de sa valeur antérieure; on trouve en effet, pour le camphorate de soude,  $[\varrho]_j = 19^{\circ},3$ , d'où  $[m]_j = 47^{\circ},1$ .

Ce qui précède suffit pour montrer que la loi des rapports simples se manifeste clairement chez les combinaisons du camphre.

Les nombres qui représentent le pouvoir rotatoire des camphres et des combinaisons du camphre sont résumés dans le tableau suivant :

### Camphres.

| Nom de la substance.                          | FORMULE.        | Poids moléculaire = $m$ . | Pouvoir rotatoire specif. = $[\alpha]_j$ . | Pouvoir rotatoire moléc. = $[m]_j$ . |
|---|-----------------|---------------------------|--|--------------------------------------|
| Camphre des Laurinées..                       | $C_{10}H_{16}O$ | 152                       | +47°,4                                     | +71°,0                               |
| Camphre de Bornéo.....                        | $C_{10}H_{18}O$ | 154                       | + 33,4                                     | + 54,1                               |
| Id. obt. au moyen du<br>Camphre ordinaire.... | $C_{10}H_{18}O$ | 154                       | + 44,9                                     | + 68,1                               |
| Camphre de Patchouli <sup>1)</sup> ).         | $C_{15}H_{28}O$ | 224                       | -237,0                                     | -520,9                               |
| Camphre de Menthe <sup>1)</sup> )...          | $C_{10}H_{20}O$ | 156                       | -109,0                                     | -170,0                               |

### Dérivés du Camphre.

|                          |                          |     |        |        |
|--------------------------|--------------------------|-----|--------|--------|
| Camphre éthylé.....      | $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$  | 180 | + 61,0 | +109,8 |
| Camphre acétylé.....     | $C_{10}H_{15}(C_2H_3O)O$ | 194 | + 7,0  | + 13,6 |
| Acide camphorique.....   | $C_{10}H_{16}O_4$        | 200 | + 38,9 | + 77,8 |
| Ac. méthyl-camphorique.. | $C_{10}H_{16}(CH_3)O_4$  | 214 | + 51,4 | +109,9 |
| Camphorate de soude....  | $C_{10}H_{14}Na_2O_4$    | 244 | + 19,3 | + 47,1 |

### IV. ACIDES.

Il a déjà été question ci-dessus de deux des corps de ce groupe, l'acide amygdalique et l'acide camphorique; nous en séparons en outre les acides extraits de la bile, dont il sera parlé plus loin.

Il reste alors trois acides :

l'acide tartrique  $C_4H_6O_6$

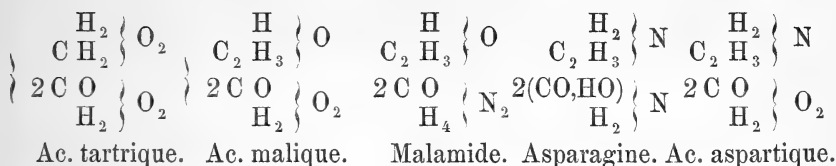
l'acide malique  $C_4H_6O_5$

l'acide aspartique  $C_4H_7NO_4$

auxquels se rattachent la malamide et l'asparagine  $C_4H_8N_2O_3$ .

Tous ces corps sont doués du pouvoir optique, et on peut même, en s'appuyant sur la polarisation rotatoire, y distinguer encore différentes modifications. Pour faire ressortir le rapport chimique étroit qui existe entre eux, nous mettrons en regard l'une de l'autre leurs formules de constitution :

<sup>1)</sup> Descloizeaux, *Pogg. Ann.*, 1870, p. 300.



De tous les corps appartenant à ce groupe, l'acide tartrique est incontestablement celui qui a été étudié avec le plus de soin, par Biot <sup>1)</sup>, par M. Pasteur <sup>2)</sup>, par M. Arndtsen <sup>3)</sup> et aussi par moi; c'est donc lui que nous considérerons en premier lieu. On en connaît plusieurs espèces, savoir: 1°. l'acide tartrique *dextrogyre*, acide tartrique ordinaire du commerce, qui se présente en cristaux hémidiédriques; 2°. l'acide tartrique *lévogyre*, extrait par M. Pasteur du tartre des Vosges, et formant également des cristaux hémidiédriques, qui sont l'image parfaitement symétrique de ceux de l'acide tartrique droit, et qui font tourner le plan de polarisation autant à gauche que les premiers le font tourner à droite; 3°. l'acide tartrique *inactif* (*acide racémique*), résultant de l'union des deux modifications précédentes, et décomposable en acide tartrique droit et acide tartrique gauche; 4°. un autre acide tartrique *inactif*, qui n'est pas susceptible d'être dédoublé en acide droit et acide gauche, et dont il paraît exister encore plusieurs variétés différentes.

L'acide tartrique dextrogyre offre les anomalies suivantes:

1°. Le pouvoir rotatoire augmente quand la température s'élève. Cette augmentation varie suivant la concentration de la dissolution et pour les différentes raies du spectre. Si l'on prend pour unité le pouvoir rotatoire à 0°, l'augmentation, à différents degrés de concentration et pour les différentes raies du spectre, pour une température de 100°, est exprimée par les nombres suivants:

<sup>1)</sup> Dans une foule de mémoires, dont on trouvera un résumé dans les *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., LIX, p. 206.

<sup>2)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., XXVIII.

<sup>3)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., LIV, p. 403.

| $c =$ | C.  | D.  | E.  | $b.$ | F.  |
|-------|-----|-----|-----|------|-----|
| 0,1   | —   | 2,4 | —   | —    | —   |
| 0,2   | —   | 2,5 | —   | —    | —   |
| 0,4   | 3,2 | 3,2 | 2,9 | —    | 3,2 |
| 0,5   | 2,3 | 2,2 | 2,7 | 3,1  | 3,4 |

(Krecke).

2°. Le pouvoir rotatoire décroît régulièrement à mesure que la dissolution est plus concentrée; à la température de 25° il peut être représenté pour toutes les raies par l'équation linéaire  $[\varrho] = A + B.e$ , dans laquelle A et B sont deux constantes, tandis que  $e$  exprime la proportion d'eau de la dissolution (Biot et Arndtsen). Voici les valeurs de A et B pour les raies:

$$C \ [\varrho] = +2^{\circ},748 + 9^{\circ},446 e$$

$$D \ [\varrho] = + 1,950 + 13,030 e$$

$$E \ [\varrho] = + 0,153 + 17,514 e$$

$$b \ [\varrho] = - 0,832 + 19,147 e$$

$$F \ [\varrho] = - 3,598 + 23,977 e$$

(Arndtsen).

A l'aide de ces données, on peut calculer les limites entre lesquelles peut varier le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique; il n'y a qu'à poser successivement  $e = 0$  et  $e = 1$  dans la formule ci-dessus.

La première substitution donne pour les raies:

| C.                          | D.              | E.              | $b.$              | F.                |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| $[\varrho] = 2^{\circ},748$ | $1^{\circ},950$ | $0^{\circ},153$ | $- 0^{\circ},832$ | $- 3^{\circ},598$ |

la seconde conduit aux valeurs:

| C.                           | D.               | E.               | $b.$             | F.               |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $[\varrho] = 12^{\circ},194$ | $14^{\circ},980$ | $17^{\circ},667$ | $18^{\circ},315$ | $20^{\circ},379$ |

Dans ce dernier cas, l'acide tartrique suit la quatrième loi de Biot.

3°. Pour les dissolutions de l'acide tartrique dans lesquelles  $c$  est  $> 0,4$ , le maximum de rotation, à la température ordinaire, correspond aux rayons verts, mais il se déplace vers la partie plus réfrangible du spectre à mesure que la température s'élève.

M. Jamin <sup>1)</sup> explique l'anomalie que présente l'acide tartrique,

<sup>1)</sup> *Cours de physique*, t. III, p. 660.



en admettant que dans la dissolution il se sépare en deux composés, dont les proportions sont A et B et les pouvoirs rotatoires  $[\varrho]_1$  et  $[\varrho]_2$ . Le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique  $[\varrho]$  serait alors exprimé par la formule  $[\varrho] = [\varrho]_1 A + [\varrho]_2 B$ . Si l'on admet en outre que le pouvoir rotatoire de A augmente proportionnellement à la quantité d'eau  $e$ , tandis que celui de B diminue, et si l'on pose  $A = 1 + me$  et  $B = 1 - ne$ , il vient:

$$[\varrho] = [\varrho]_1 (1 + me) + [\varrho]_2 (1 - ne)$$

ou

$$[\varrho] = [\varrho]_1 + [\varrho]_2 + ([\varrho]_1 m - [\varrho]_2 n)e.$$

Le fait anormal, que les rayons verts éprouvent la rotation la plus forte, pourrait alors s'expliquer par la supposition que la valeur de  $[\varrho]_1 + [\varrho]_2$  serait *positive* pour les couleurs peu réfrangibles et *negative* pour les autres.

Tout ce qui a été dit concernant l'acide tartrique dextrogyre s'applique aussi à l'acide lévogyre, si l'on change le signe de la rotation.

Pour comparer l'acide tartrique, au point de vue du pouvoir rotatoire, avec d'autres corps, on doit le prendre dissous dans un maximum d'eau, parce que, à cet état, il suit la quatrième loi de Biot et présente un pouvoir maximum, savoir,  $[\varrho]_j = 17^\circ,67$ , d'où  $[m]_j = 26^\circ,51$ .

Toutes les anomalies ci-dessus indiquées disparaissent lorsque l'acide tartrique s'unit aux bases; les tartrates alcalins normaux possèdent un pouvoir rotatoire moléculaire trois fois plus grand que celui de l'acide tartrique libre (Krecke).

L'acide tartrique peut prendre naissance dans les réactions suivantes:

- 1°. L'oxydation de la lactose au moyen de l'acide nitrique <sup>1)</sup>).
- 2°. L'oxydation de l'arabine au moyen de l'acide nitrique <sup>2)</sup>).
- 3°. Le traitement de la nitro-cellulose par la potasse en dissolution <sup>3)</sup>).

1) Liebig, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIII, p. 1.

2) Liebig, *ibidem*.

3) Van Kerckhoff, *Journ. f. pract. Chem.*, XL, p. 284.

Essayons de trouver une relation entre les pouvoirs rotatoires moléculaires de la lactose, de l'arabine et de l'acide tartrique (la nitro-cellulose est inactive, tout comme la cellulose, voir pag. 378); on a

$$\begin{array}{ll} \text{pour la lactose} & [m]_j = 202^{\circ},8 \\ \text{„ l'arabine} & [m]_j = -58,3 \\ \text{„ l'acide tartrique} & [m]_j = \pm 26,51 \end{array}$$

Les pouvoirs rotatoires de ces trois corps sont donc entre eux comme  $8 : -2 : \pm 1$ .

L'acide tartrique préparé au moyen de la lactose fait tourner le plan de polarisation à droite <sup>1)</sup>, comme le fait la substance-mère. Il serait intéressant de rechercher si l'arabine, qui tourne à gauche, fournit aussi de l'acide tartrique lévogyre.

L'Acide malique  $C_4H_6O_5$  possède, suivant M. Pasteur <sup>2)</sup>, un pouvoir rotatoire  $[\rho]_j = -5^{\circ},0$ , d'où  $[m]_j = -6^{\circ},7$ . Le pouvoir rotatoire moléculaire est par conséquent  $\frac{1}{4}$  de celui de l'acide tartrique.

Pour le bimalate d'ammoniaque on a  $[\rho]_j = -6^{\circ},0$ , d'où  $[m]_j = -9^{\circ},0$ , c'est-à-dire, environ  $1\frac{1}{2}$  fois la valeur appartenant à l'acide malique libre.

La Malamide donne  $[\rho]_j = -47^{\circ},5$ , d'où  $[m]_j = -72^{\circ},7$ ; elle est donc douée d'un pouvoir rotatoire égal à 9 fois celui de l'acide malique libre.

L'Asparagine, isomère avec la malamide, présente des pouvoirs rotatoires qui dépendent de la nature de l'agent de dissolution, savoir:

$$\begin{array}{ll} \text{en dissolution neutre} & [\rho]_j = -5^{\circ},07; \quad [m]_j = -6^{\circ},69 \\ \text{„ „ alcaline} & [\rho]_j = -11,18; \quad [m]_j = -14,7 \\ \text{„ „ acide} & [\rho]_j = +35,1; \quad [m]_j = +46,3 \end{array}$$

En dissolution neutre, le pouvoir rotatoire moléculaire est donc égal à celui de l'acide malique; en dissolution alcaline, il est doublé, et en dissolution acide, il s'élève au septuple, avec inversion de signe.

Sous l'influence d'un alcali étendu, l'asparagine se transforme en acide aspartique, corps doué d'un pouvoir rotatoire  $[\rho]_j = +27^{\circ},9$ , d'où  $[m]_j = +37^{\circ},1$ , c'est-à-dire environ les  $\frac{4}{5}$  du pouvoir de l'asparagine en dissolution acide.

<sup>1)</sup> Bohn, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIII, p. 19.

<sup>2)</sup> *Comptes rendus*, XXXI, p. 480.

## V. ALCOOLS.

Le seul alcool actif sous le rapport optique est l'alcool amylique  $C_5H_{11}O$ , qui a été étudié avec soin par M. Pasteur <sup>1)</sup>. Cette substance, qui se forme en grande quantité dans la fabrication de l'alcool ordinaire, tourne toujours à gauche, mais le signe de la rotation est seul constant, tandis que la valeur absolue du pouvoir rotatoire dépend de la nature de la matière qui, en fermentant, a donné naissance à l'alcool. M. Pasteur a reconnu, en effet, que l'alcool amylique ordinaire est un mélange de deux alcools isomères, dont l'un est actif, et l'autre, inactif. Comme les combinaisons de ces deux alcools sont isomorphes, M. Pasteur n'a pas réussi à obtenir l'alcool actif à l'état de pureté, de sorte que le pouvoir rotatoire de l'alcool amylique n'est pas encore connu.

## VI. ALCALOÏDES.

Tous les alcaloïdes font tourner le plan de polarisation, la plupart même avec beaucoup d'intensité. Mais, pour un grand nombre d'entre eux, le pouvoir rotatoire n'est encore connu qu'imparfaitement, ou ne l'est pas du tout.

Les alcaloïdes dont le pouvoir rotatoire a été déterminé peuvent être rangés dans les groupes suivants:

- 1°. *Alcaloïdes du Quinquina*: Quinine, Quinidine, Cinchonine, Cinchonidine.
- 2°. *Alcaloïdes du Strychnos*: Strychnine, Brucine.
- 3°. *Alcaloïdes de l'Opium*: Morphine, Narcotine, Codéine, Narcéine.

## 1. Alcaloïdes du Quinquina.

Aux alcaloïdes du quinquina appartiennent la quinine  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  et la cinchonine  $C_{20}H_{24}N_2O$ . Elles sont isomères, la première avec la quinidine, la seconde avec la cinchonidine.

La *Quinine* est la mieux connue des bases de ce groupe. Son pouvoir rotatoire spécifique s'élève à:  $[\varrho]_r = -141^{\circ},0$ , d'où  $[m]_r = -458^{\circ}$ . Ses sels suivent la loi des rapports simples.

<sup>1)</sup> *Comptes rendus*, XLI, p. 296; XLII, p. 1259.

Le sulfate, qui contient 2 molécules de quinine, possède un pouvoir rotatoire moléculaire égal à 4 fois celui de la quinine libre; dans l'acétate le rapport est de  $1\frac{1}{2} : 1$ , et dans le chlorhydrate de  $1 : 1$ .

La *Quinidine*, isomère avec la précédente, est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire moléculaire est à celui de la quinine comme  $+ 7 : - 5$ .

La *Cinchonine* est également dextrogyre. Son pouvoir rotatoire moléculaire est à celui de la quinine dans le rapport de  $+ 8 : - 5$ ; ses sels obéissent à la loi générale, mais d'une manière moins simple que ceux de la quinine. Comparé au pouvoir rotatoire moléculaire de la base libre, celui du sulfate, du nitrate et du chlorhydrate est respectivement exprimé par environ  $1\frac{1}{2}$ ,  $\frac{7}{8}$  et  $\frac{3}{4}$ .

La *Cinchonidine* tourne à gauche. Son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à celui de la quinine.

Nous réunissons ici, pour en rendre la comparaison plus facile, les pouvoirs rotatoires spécifiques et moléculaires des alcaloïdes du quinquina et de leurs sels, pour la lumière rouge :

| Nom de la substance.     | FORMULE.                        | Poids moléculaire<br>= $m$ . | Pouvoir rotatoire spécifique<br>= $[\alpha]_r$ . | Pouvoir rotatoire moléculaire<br>= $[m]_r$ . |
|--------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|--|
| Quinine. . . . .         | $C_{20}H_{24}N_2O_2$            | 324                          | - 141°   | - 458°                                       |
| Sulfate de quinine . . . | $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4$  | 746                          | - 255  | - 1802                                       |
| Acétate " " . . .        | $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_2H_4O_2$ | 386                          | - 173  | - 668  |
| Chlorhydr. de quinine.   | $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl$       | 360,5                        | - 128  | - 461  |
| —                        |                                 |                              |  |  |
| Quinidine. . . . .       | $C_{20}H_{24}N_2O_2$            | 324                          | + 192  | + 623  |
| —                        |                                 |                              |  |  |
| Cinchonine. . . . .      | $C_{20}H_{24}N_2O$              | 308                          | + 238  | + 733  |
| Sulfate de cinchonine.   | $2(C_{20}H_{24}N_2O)H_2SO_4$    | 714                          | + 164  | + 1161                                       |
| Nitrate " "              | $C_{20}H_{24}N_2O, HNO_3$       | 361                          | + 172  | + 621  |
| Chlorhydr. de "          | $C_{20}H_{24}N_2O, HCl$         | 344,5                        | + 139  | + 581  |
| —                        |                                 |                              |  |  |
| Cinchonidine. . . . .    | $C_{20}H_{24}N_2O$              | 308                          | - 145  | - 447  |

Le tableau suivant montre que les alcaloïdes du quinquina suivent la loi des rapports simples:

|                                 | $[m] =$               |
|---------------------------------|-----------------------|
| Quinine. . . . .                | — 458° : — 20 = 22°,9 |
| Sulfate de quinine. . . . .     | — 1802 : — 80 = 22,5  |
| Acétate „ „ . . . . .           | — 668 : — 30 = 22,2   |
| Chlorhydrate de quinine. —      | 461 : — 20 = 23,0     |
| —                               |                       |
| Quinidine. . . . .              | + 623 : + 28 = 22,3   |
| —                               |                       |
| Cinchonine . . . . .            | + 733 : + 32 = 22,9   |
| Sulfate de cinchonine . . . . . | + 1161 : + 50 = 23,2  |
| Nitrate „ „ . . . . .           | + 621 : + 28 = 22,2   |
| Chlorhydr. de „ . . . . .       | + 581 : + 25 = 23,2   |
| —                               |                       |
| Cinchonidine. . . . .           | — 447 : — 20 = 22,3   |

La valeur moyenne du facteur commun est égale à

$$\frac{\sum [m]}{\sum \text{fact. diff.}} = \frac{7555^\circ}{333} = 22^\circ,7.$$

Ce facteur conduit aux résultats suivants:

|                             | $[m] =$             | Calculé. | Trouvé. | Différence. |
|-----------------------------|---------------------|----------|---------|-------------|
| Quinine . . . . .           | $22,7 \times -20 =$ | — 454°   | — 458°  | + 4°        |
| Sulfate de quinine. . . . . | $22,7 \times -80 =$ | — 1816   | — 1802  | — 14        |
| Acétate „ „ . . . . .       | $22,7 \times -30 =$ | — 681    | — 668   | — 13        |
| Chlorhydr. de „ . . . . .   | $22,7 \times -20 =$ | — 454    | — 461   | + 7         |
| —                           |                     |          |         |             |
| Quinidine . . . . .         | $22,7 \times 28 =$  | + 636    | + 623   | + 13        |
| —                           |                     |          |         |             |
| Cinchonine . . . . .        | $22,7 \times 32 =$  | + 726    | + 733   | — 7         |
| Sulfate de cinchon. . . . . | $22,7 \times 50 =$  | + 1135   | + 1161  | — 26        |
| Nitrate „ „ . . . . .       | $22,7 \times 28 =$  | + 636    | + 621   | + 15        |
| Chlorhydr. de „ . . . . .   | $22,7 \times 25 =$  | + 567    | + 581   | — 14        |
| —                           |                     |          |         |             |
| Cinchonidine. . . . .       | $22,7 \times -20 =$ | — 454    | — 447   | — 7         |

Les valeurs calculée et trouvée du pouvoir rotatoire moléculaire

différent assez sensiblement entre elles, beaucoup plus que chez les sucres. La raison de cet écart doit probablement être cherchée dans la circonstance que toutes les déterminations ont été faites avec la lumière rouge obtenue en faisant passer à travers un verre rouge la lumière du soleil ou d'une lampe, procédé qui est loin de fournir une lumière monochromatique. Il serait donc très à souhaiter, tant au point de vue de la théorie qu'à celui des applications, que le pouvoir rotatoire des alcaloïdes fût déterminé d'une manière plus exacte<sup>1)</sup>.

## 2. Alcaloïdes du strychnos.

Les fruits du *Strychnos nux vomica* renferment deux alcaloïdes très vénéneux, la strychnine et la brucine, qui ont avec les alcaloïdes du quinquina un rapport intime.

Pour la *Strychnine*  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ , on a  $[\varrho]_r = -132^\circ$ , d'où  $[m]_r = -441^\circ$ .

Pour la *Brucine*  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ , on trouve  $[\varrho]_r = -61$ , d'où  $[m]_r = -240^\circ$ .

Le pouvoir rotatoire moléculaire de la strychnine est donc égal à celui de la quinine, tandis que celui de la brucine n'en est que la moitié.

## 3. Alcaloïdes de l'Opium.

Le pouvoir rotatoire des alcaloïdes de l'opium n'est connu que pour le rayon rouge. Les valeurs qu'il prend chez ces divers corps sont rassemblées dans le tableau suivant:

| Nom de la substance. | FORMULE.           | Poids moléculaire = $m$ . | Pouvoir rotatoire spécifique = $[\varrho]_r$ . | Pouvoir rotatoire moléculaire = $[m]_r$ . |
|----------------------|--------------------|---------------------------|--|---|
| Morphine.....        | $C_{17}H_{19}NO_3$ | 285                       | $-88^\circ$                                    | $-251^\circ$                              |
| Narcotine.....       | $C_{22}H_{23}NO_7$ | 413                       | $-130$   | $-547$                                    |
| Codéine.....         | $C_{18}H_{21}NO_3$ | 299                       | $-118$   | $-352$                                    |
| Narcéine.....        | $C_{23}H_{29}NO_3$ | 463                       | $-5,1$   | $-23,6$                                   |

<sup>1)</sup> M. De Vrij (*Tijdschrift van Haaxman*, 1871, p. 165) a fondé sur la polarisation rotatoire une méthode pour déterminer quantitativement les alcaloïdes du quinquina.

La loi des rapports simples est applicable à ces corps, car on a :

$$[m] =$$

|                 |        |        |         |
|-----------------|--------|--------|---------|
| Morphine . . .  | — 251° | : — 11 | = 22°,8 |
| Narcotine . . . | — 547  | : — 24 | = 22,8  |
| Codéine . . .   | — 352  | : — 16 | = 22,0  |
| Narcéine . . .  | — 23,6 | : — 1  | = 23,6  |

Le facteur commun a une valeur moyenne  $\frac{1174^\circ}{52} = 22^\circ,6$ , égale par conséquent à celle qu'il affecte chez les autres alcaloïdes. Ce facteur fournit les résultats suivants :

|                 | $[m] =$                              | Calculé. | Trouvé. | Différence. |
|-----------------|--------------------------------------|----------|---------|-------------|
| Morphine . . .  | $22^\circ,6 \times -11 = -249^\circ$ | — 251°   | — 251°  | + 2°        |
| Narcotine . . . | $22,6 \times -24 = -542$             | — 547    | — 547   | + 5         |
| Codéine . . .   | $22,6 \times -16 = -362$             | — 352    | — 352   | — 10        |
| Narcéine . . .  | $22,6 \times -1 = -22,6$             | — 23,6   | — 23,6  | + 1         |

L'accord entre les valeurs calculées et trouvées du pouvoir rotatoire moléculaire est, comme on voit, assez satisfaisant.

## VII. ÉLÉMENTS DE LA BILE.

Plusieurs des éléments de la bile et quelques-unes des matières qui en dérivent exercent de l'action sur le plan de polarisation. Le tableau qui suit fait connaître leur pouvoir rotatoire, d'après les données de M. F. Hoppe <sup>1)</sup>.

| Nom de la substance.       | FORMULE.              | Poids moléculaire = $m$ . | Pouvoir rotatoire spécifique = $[q]_j$ . | Pouvoir rotatoire moléculaire = $[m]_j$ . |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------|--|---|
| Cholestérine . . . . .     | $C_{26}H_{44}O$       | 372                       | — 34°,0                                  | — 126°,5                                  |
| Acide choloïdique . . . .  | $C_{24}H_{38}O_4$     | 390                       | + 38,8                                   | + 151,3                                   |
| Acide cholalique . . . . . | $C_{24}H_{40}O_6$     | 408                       | + 27,7                                   | + 113,0                                   |
| Acide taurocholique . . .  | $C_{24}H_{45}NSO_7$   | 515                       | + 25,3                                   | + 130,3                                   |
| Acide glucocholique . . .  | $C_{26}H_{43}NO_6$    | 465                       | + 29,9                                   | + 139,0                                   |
| Acide hyoglucocholique .   | $C_{27}H_{43}NO_5$    | 461                       | + 2,0                                    | + 9,2                                     |
| Acide hyocholoïdique . .   | $C_{27}H_{45}NS_2O_6$ | 543                       | + 23,6                                   | + 128,1                                   |

<sup>1)</sup> *Archiv f. pathol. Anat.*, XV, p. 126.

Le sel sodique de l'acide hyoglucocholique est inactif; les sels alcalins des autres acides possèdent des pouvoirs rotatoires en harmonie avec ceux des acides. Si l'on sépare l'acide hyoglucocholique, dont le pouvoir rotatoire est très faible, et la cholestérine, qui tourne le plan de polarisation à gauche, les autres matières biliaires sont douées de pouvoirs rotatoires moléculaires qui sont sensiblement égaux. Cela semblerait indiquer, dans toutes ces matières, la présence d'un même radical actif, dont le pouvoir rotatoire changerait de signe pour la cholestérine.

#### VIII. MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

La constitution chimique des matières albuminoïdes est inconnue, mais certainement très complexe. Ces corps n'étant pas encore ramenés à des formules chimiques, il ne saurait être question de calculer leur pouvoir rotatoire moléculaire, et il est impossible, dans l'état actuel des choses, de constater une relation entre les intensités de leur action optique. Un seul fait doit être signalé: c'est que tous ces corps font tourner le plan de polarisation à gauche.

#### CONCLUSION.

Il ressort de ce qui précède, que la loi des rapports simples régit toute la polarisation rotatoire; il ne sera par conséquent pas inutile de chercher à donner une explication de cette loi.

La découverte de l'acide racémique a fait connaître un corps qui, bien que lui-même sans action optique, est constitué par l'union de une molécule d'acide tartrique droit avec une molécule d'acide tartrique gauche. De même, on peut se représenter des corps formés d'un nombre inégal de molécules d'acide tartrique droit et gauche. Ceux-ci exerceront nécessairement de l'influence sur la lumière polarisée, mais à un moindre degré que chacun des deux composants. Que l'on se figure, par exemple, un corps résultant de l'assemblage de cinq molécules d'acide tartrique droit et d'une molécule d'acide tartrique gauche: l'action d'une des molécules dextrogyres sera alors neutralisée par celle de l'unique molécule lévogyre, et, des six molécules, il n'y aura que quatre



molécules d'acide tartrique droit qui pourront manifester leur influence sur la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire de ce composé ne s'élèvera donc qu'aux  $\frac{2}{3}$  de celui de l'acide tartrique droit. Un corps dans la construction duquel il entrerait quatre molécules d'acide tartrique droit et deux molécules d'acide tartrique gauche, aurait sur le plan de polarisation une action égale seulement à  $\frac{1}{3}$  de celle de l'acide tartrique droit.

Si l'on veut étendre cette théorie à d'autres cas, il n'y a qu'à prendre, dans chaque groupe de corps possédant un facteur commun, celui qui fait tourner le plus à droite, et à supposer un autre corps qui ferait tourner à gauche d'une quantité précisément égale; par la réunion d'un nombre différent de molécules de ces deux corps, on pourra alors construire tous les autres.

Il serait trop long d'appliquer ici cette théorie à tous les groupes de corps jouissant de la propriété rotatoire; nous nous bornerons à prendre pour exemple les glucoses. Nous avons vu (pag. 368) que les pouvoirs rotatoires des membres de ce groupe sont entre eux comme les nombres :

|     |                             |
|-----|-----------------------------|
| + 4 | Dextrose (récente)          |
| + 2 | idem (ancienne)             |
| — 4 | Lévulose ( $t = 15^\circ$ ) |
| — 2 | idem ( $t = 90^\circ$ )     |
| + 5 | Galactose (récente)         |
| + 3 | idem (ancienne)             |
| + 6 | Maltose.                    |

Si maintenant, outre la maltose dextrogyre, nous admettons encore encore une maltose lévogyre, dont le pouvoir rotatoire soit égal à  $-6$ , et si nous supposons, de plus, que toutes les glucoses sont constituées par 12 molécules, nous pouvons les représenter comme composées de la manière suivante :

|                       |      |        |   |         |    |    |        |   |         |
|-----------------------|------|--------|---|---------|----|----|--------|---|---------|
| Dextrose (récente)    | . 10 | moléc. | + | maltose | et | 2  | moléc. | — | maltose |
| idem (ancienne)       | . 8  | "      | " | "       | "  | 4  | "      | " | "       |
| Lévulose ( $t = 15$ ) | . 2  | "      | " | "       | "  | 10 | "      | " | "       |
| idem ( $t = 90$ )     | . 4  | "      | " | "       | "  | 8  | "      | " | "       |
| Galactose (récente)   | . 11 | "      | " | "       | "  | 1  | "      | " | "       |
| idem (ancienne)       | . 9  | "      | " | "       | "  | 3  | "      | " | "       |
| Maltose . . . . .     | 12   | "      | " | "       | "  | 0  | "      | " | "       |

Bien que la maltose lévogyre soit encore inconnue, et qu'aucune des autres glucoses n'ait été dédoublée jusqu'ici en maltose droite et gauche, cette explication de la loi des rapports simples est pourtant, à ce qu'il me semble, la seule qu'on puisse donner dans l'état actuel de la science. Elle trouve d'ailleurs un certain appui dans le fait que la maltose dextrogyre est la seule glucose dont le pouvoir rotatoire soit indépendant du temps pendant lequel elle est restée en solution.

Pour rendre compte de la différence de pouvoir rotatoire des solutions récente et ancienne, il suffit d'admettre qu'une ou plusieurs molécules positives de la solution récente sont transformées en molécules négatives sous l'influence de l'eau. Or les exemples d'une pareille transformation ne manquent pas. La proportion d'eau dans laquelle l'acide tartrique est dissous exerce une influence considérable sur le pouvoir rotatoire et peut même donner lieu au passage de l'acide droit à l'état d'acide gauche.

L'explication proposée étant admise, on trouve que le rapport entre les molécules positives et les molécules négatives est beaucoup plus simple chez les corps restés pendant quelque temps à l'état dissous que chez les mêmes corps en solution fraîche. C'est ainsi que ce rapport passe

|                      | récente. | ancienne. |
|----------------------|----------|-----------|
| chez la dextrose, de | 5 : 1    | à 2 : 1   |
| „ „ lévulose, „      | 5 : 1    | „ 2 : 1   |
| „ „ galactose, „     | 11 : 1   | „ 3 : 1   |

Les corps chez lesquels ce rapport est compliqué n'auraient donc pas, à l'état de dissolution, une existence durable.

Laboratoire chimique de l'Université d'Utrecht, Octobre 1871.

Fig. 1.



Fig. 2.

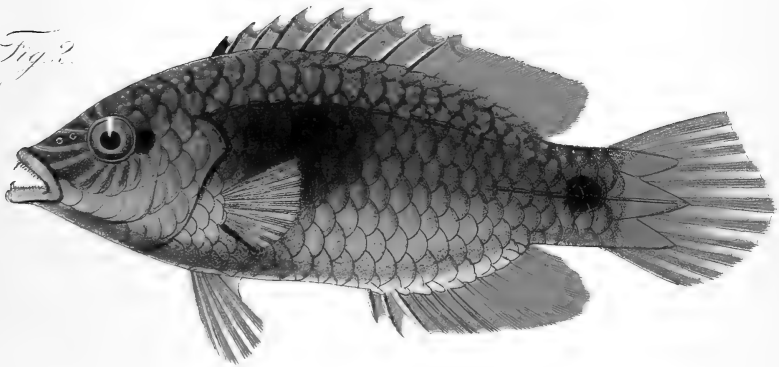
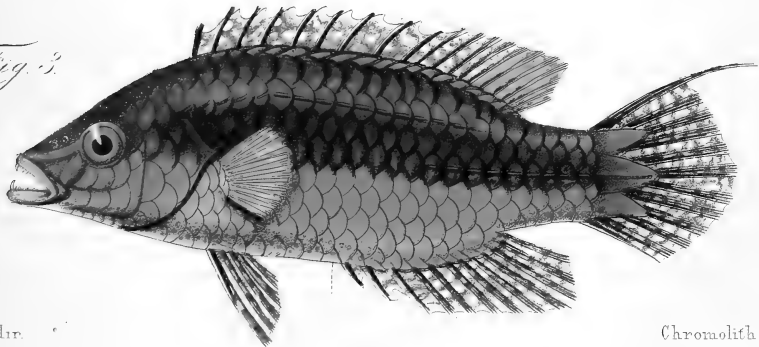


Fig. 3.



P. Bleeker. del.

Chromolith P. W. M. Trap

Fig. 1. *Cirrhitilabrus heterodon* Blkr. Fig. 2. *Cheilinus melanopleura* Blkr. Fig. 3. *Cheilinus bifasciatus* Blkr.



# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

---

## OBSERVATIONS

SUR LA

## STRUCTURE MICROSCOPIQUE DES ÉCORCES DE QUINQUINA,

PAR

C. A. J. A. CUDEMANS.

---

Les écorces de quinquina qui, en 1870, ont été tirées de Java et mises en vente par la Société néerlandaise de commerce provenaient de trois espèces de *Cinchona*, savoir: *C. Calisaya* Wedd., *C. Hasskarliana* Miq. et *C. Pahudiana* How. — Elles ont été examinées sous le rapport chimique par M. le professeur J. W. Gunning, d'Amsterdam, et par M. Julius Jobst, de Stuttgart. M. Gunning a formulé ses résultats de la manière suivante :

N<sup>o</sup>. I. T. P. Quinquina royal de Java, séché à 100°, a donné :  
3,5 % d'alcaloïde soluble dans l'éther (beaucoup de quinidine),  
2,0 % d'alcaloïde insoluble dans l'éther.

N<sup>o</sup>. II et III. T. P. Quinquina royal de Java, séché à 100° :  
2,1 % d'alcaloïde soluble dans l'éther (peu de quinidine),  
1,3 % d'alcaloïde insoluble dans l'éther.

N<sup>o</sup>. IV. M. Quinquina royal de Java, séché à 100° :  
1,5 % d'alcaloïde soluble dans l'éther (peu de quinidine),  
1,0 % d'alcaloïde insoluble dans l'éther.

N<sup>o</sup>. V. T. P. Quinquina brun de Java, séché à 100° :  
1,1 % d'alcaloïde soluble dans l'éther,  
0,9 % d'alcaloïde insoluble dans l'éther.

Les analyses de M. Jobst (Buchner's *N. Repertorium für Pharmacie*, T. XIX, p. 341) ont fourni les résultats suivants :

N<sup>o</sup>. I. Somme des alcaloïdes 3,2 ‰, dans laquelle beaucoup de conquinine (quinidine) et de cinchonine, seulement une trace de quinine, pas de quinidine (cinchonidine), mais une substance basique amorphe.

N<sup>o</sup>. II et III. Somme des alcaloïdes 3,5 ‰, dans laquelle 1,7 ‰ de quinine (= 2,3 sulfate de quinine), un peu de quinidine (cinchonidine), de conquinine (quinidine), de cinchonine et de substance basique amorphe.

N<sup>o</sup>. IV. Somme des alcaloïdes 1,9 ‰, dans laquelle 0,5 ‰ de quinine (= 0,7 sulfate de quinine), de la cinchonine, un peu de quinidine (cinchonidine), de conquinine (quinidine) et de substance basique amorphe.

N<sup>o</sup>. V. Somme des alcaloïdes 1,2 ‰, savoir, principalement de la quinidine (cinchonidine) et de la substance basique amorphe ; des traces de quinine ; par contre, ni cinchonine, ni conquinine (quinidine).

Les lettres T. P. indiquent la montagne Tangkoeban Prahoe, et la lettre M. la montagne Malawar, localités où se trouvaient les plantations des quinquinas.

Il faut encore mentionner que, d'après l'information donnée par M. Van Gorkum, chargé de la direction des cultures de quinquina à Java, l'écorce introduite dans le commerce sous le numéro I provenait du véritable *Cinchona Calisaya* Wedd. ; les écorces marquées des numéros II, III et IV appartenaient au contraire au *Cinchona Hasskarliana* Miq., plante qui est toutefois regardée par M. de Vry comme un hybride du *C. Calisaya* (mère) et du *C. Pahudiana* (père). Les écorces désignées sous le N<sup>o</sup>. V avaient été fournies par le *C. Pahudiana* How.

J'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt d'examiner la structure microscopique des écorces en question : d'abord, parce que l'écorce du *C. Hasskarliana* n'a jusqu'ici pas été soumise à une pareille étude, et, en second lieu, pour tâcher de vérifier, de compléter

et, au besoin, de rectifier les analyses microscopiques encore très peu nombreuses qui ont été faites du quinquina Pahudiana. Enfin, je voulais aussi m'assurer si la structure de l'écorce Calisaya, ou quinquina royal, subit quelque modification à Java. Dans le cours de mes recherches, j'ai eu l'occasion d'apprendre à connaître la formation des tuyaux succifères et, par là, de contribuer en quelque chose à la solution d'un problème anatomico-physiologique qui n'est pas sans importance.

Les résultats de mes recherches peuvent se résumer ainsi :

1°. L'écorce du *Cinchona Calisaya* n'éprouve à Java aucune modification dans sa structure microscopique.

2°. L'écorce du *Cinchona Pahudiana* a bien réellement la composition anatomique qui a été décrite par MM. Howard, Phoebus et Flückiger.

3°. L'écorce du *Cinchona Hasskarliana* tient, dans sa structure, le milieu entre celles du *C. Calisaya* et du *C. scrobiculata*.

4°. Les tuyaux succifères se forment dans le parenchyme cortical et dans la moelle, et ils s'accroissent en longueur par la fusion de cellules placées bout à bout.

1. L'écorce du *Cinchona Calisaya*, telle que je l'ai étudiée, se présentait sous la forme de rouleaux minces, âgés tout au plus de 4 ans et demi, d'une épaisseur de  $1\frac{1}{2}$ —2 millimètres (jusqu'à présent elle ne nous est pas parvenue de Java en fragments plats, dits non-recouverts). Cette écorce se composait d'une *couche subéreuse* plus ou moins développée, formée de cellules tabulaires, allongées tangentiellement et à contenu brun-rougeâtre, laquelle supportait assez souvent, à l'extérieur, une couche, tantôt plus mince et tantôt plus épaisse, de cellules polyédriques de parenchyme désagrégé: preuve que la couche de liège n'appartenait déjà plus aux formations primordiales, suivant ou remplaçant

immédiatement l'épiderme, mais aux formations secondaires, produites à une plus grande profondeur dans le tissu cortical. Au-dessous de la couche subéreuse, l'écorce primaire se composait d'environ une vingtaine de couches parenchymateuses, dont les cellules étaient, toutes ou à l'exception de celles de quelques-unes des couches extérieures, allongées dans la direction tangentielle et remplies de fécule. Les cellules des couches extérieures, lorsqu'elles avaient une forme plus arrondie, étaient à parois irrégulièrement épaissies, et par là ressemblaient à des cellules de collenchyme; on y remarquait distinctement une couleur verdâtre. Les cellules situées plus profondément avaient des parois brunâtres et ne contenaient plus de chlorophylle.

Entre les cellules du parenchyme cortical on voyait quelquefois des *cellules pachytiches* ponctuées et vides, et des *cellules cristallifères*, mais je n'ai pas trouvé de cellules succifères proprement dites.

A la limite entre l'écorce et le liber, j'ai observé un cercle, tantôt plus lâche et tantôt plus dense, de *tuyaux succifères*, remplis, comme d'ordinaire, d'une matière brune d'apparence résineuse, et plus élargis dans la direction tangentielle que dans la direction radiale. Le diamètre le plus long, dirigé suivant la tangente, mesurait  $\frac{3}{100}$  de millim., et le diamètre le plus court, perpendiculaire au premier,  $\frac{6}{100}$  de millim. Si l'on compare cette largeur à celle des cellules du parenchyme entourant les tuyaux succifères, — cellules dont le diamètre le plus court, situé en direction radiale, ne s'élève pas à plus de  $\frac{4}{100}$  —  $\frac{4}{100}$  de millim., — il est facile de comprendre que les tuyaux succifères, même à l'état de vacuité, peuvent se distinguer sans peine, sur une coupe horizontale, des cellules du parenchyme cortical, même lorsque celles-ci ont été dépouillées de leur fécule par l'eau. Je n'ai pas rencontré de cellules (thylles) dans les tuyaux succifères.

A l'intérieur du cercle de tuyaux succifères, s'étendaient les *rayons médullaires* et le *parenchyme libérien* avec les *fibres libériennes* qui y sont plongées. Les cellules des premiers n'étaient pas aussi allongées dans la direction tangentielle que celles de l'écorce, mais, comme celles-ci, elles avaient des parois brunes et un



contenu de fécule. Les fibres libériennes les plus extérieures étaient plus minces ( $\frac{2}{100}$  de millim.) que les suivantes; le plus grand développement en largeur se trouvait toutefois chez les fibres situées tout à fait en dedans, dont le diamètre le plus long, occupant la position radiale, avait souvent  $\frac{1}{10}$  de millim., tandis que le plus court mesurait  $\frac{8}{100}$  de millim. Ces fibres libériennes ne montraient aucune trace de coloration; parmi celles du dedans, beaucoup avaient encore une paroi relativement mince et étaient par suite pourvues d'une cavité facile à distinguer. Entre les fibres du liber, et appartenant aux rayons libériens, je trouvai un parenchyme polyédrique, semblable à celui des rayons médullaires, mais à cellules plus petites. D'autres éléments, sans fécule et d'un aspect un peu modifié, qui étaient épars entre les parties constituantes des rayons libériens, peuvent avoir appartenu aux vaisseaux cribreux.

La plupart des fibres du liber étaient isolées les unes des autres, mais il y en avait aussi qui, au nombre de 2, 3 ou plus, s'unissaient en séries radiales. Au total toutefois, elles se trouvaient distribuées irrégulièrement entre les rayons médullaires primaires, de sorte que, à une faible amplification, permettant d'embrasser en entier une coupe de 3 à 4 millim., on ne pouvait pas dire qu'elles fussent rangées en files radiales. Dans la largeur, c'est-à-dire dans la direction tangentielle, je ne les ai vues que très rarement unies entre elles.

Les rayons médullaires primaires conservaient ordinairement la même largeur (1—3 cellules) sur toute leur étendue, et ne s'évasaient par conséquent pas en entonnoir vers la périphérie. La même observation s'applique aux rayons médullaires secondaires, et, s'il arrivait parfois que les rayons libériens parussent avoir une forme triangulaire à sommet tourné en dehors, ce qui cadrerait difficilement avec la structure trouvée, il fallait l'attribuer uniquement à ce que certaines fibres ou certains faisceaux du liber avaient été refoulés un peu loin en dehors. Je n'ai pas observé de *cellules pachytiches allongées* entre les fibres du liber.

Si l'on compare maintenant cette description avec celle donnée

par les auteurs qui ont également eu l'occasion d'examiner de jeunes échantillons de quinquina royal, tels que Berg (*Die Chinarinden der pharmacoognostischen Sammlung zu Berlin*, 1865), on voit qu'il y a un accord presque parfait. Les cellules pachytiches, que j'ai rencontrées quelquefois dans l'écorce, ne se présentent, il est vrai, que rarement dans le quinquina royal, mais elles y ont pourtant aussi été trouvées par d'autres observateurs. Et quant aux rayons médullaires primaires, que je n'ai pas vus se dilater en entonnoir vers le dehors, ils peuvent avoir appartenu à des échantillons d'écorce plus âgés, car on sait que dans les fragments plats de quinquina royal ces rayons médullaires infondibuliformes ne se trouvent plus du tout. Le caractère principal, la disposition isolée et irrégulière de la plus grande partie des fibres du liber, ainsi que l'absence d'unions latérales entre ces organes, a été constaté par moi sur le quinquina royal de Java, et cette circonstance, jointe à des détails de structure de second ou de troisième ordre, m'a donné le droit de conclure: que l'écorce du *Cinchona Calisaya* conserve sa structure, bien que la plante soit cultivée à Java. Je mentionnerai, en terminant que l'acide sulfurique colorait les fibres du liber en beau rouge.

2°. L'écorce du *Cinchona Pahudiana* n'a jusqu'à présent été étudiée au microscope que par deux personnes, MM. Howard et Phoebus, qui, à eux deux, n'ont eu que 5 échantillons à leur disposition. En ne tenant pas compte d'un de ces échantillons, décrit par M. Howard, mais provenant d'une plante maladive, on peut donc dire que notre connaissance actuelle de la structure microscopique de l'écorce Pahudiana repose sur les faits mis au jour par quatre observations.

Les rouleaux d'écorce que j'ai examinés, et dont l'épaisseur variait entre  $1\frac{1}{2}$  et  $2\frac{1}{2}$  millim., avaient à leur surface une petite couche de *périderme*; au-dessous, un *parenchyme cortical* dont les cellules, en nombre variable, étaient allongées tangentiellement, remplies de petits grains de fécule et à parois moins brunes que je ne les avais vues ailleurs; à la limite entre l'écorce et le liber existait un cercle de *tuyaux succifères* très écartés entre eux

et d'une largeur médiocre (en moyenne  $\frac{5}{100}$  de millim. dans le sens du plus grand diamètre). Entre les cellules du parenchyme cortical je n'ai pas trouvé de *cellules pachytiches* ni *résinifères* mais bien des cellules *cristallifères* fortement allongées dans la direction tangentielle. Une particularité que M. Phoebus a aussi mentionnée en quelques mots, et qui me frappa d'autant plus que je ne l'avais rencontrée ni dans l'écorce du *C. Calisaya* ni dans celle du *C. Hasskarliana*, c'est la présence de nombreuses petites lignes brunes transversales, dont l'aspect portait à croire, au premier abord, qu'un tissu subéreux avait commencé à se former, sur différents points à la fois, dans la profondeur de l'écorce. En les examinant de plus près, je reconnus que ces petites lignes correspondaient à des groupes de cellules plates, dont le contenu et les parois étaient d'un brun un peu plus foncé que celui des éléments voisins, mais qui différaient des cellules péridermiques ordinaires par leur arrangement moins régulier.

A l'intérieur du cercle de tuyaux succifères se trouvaient de nombreuses *fibres libériennes*, unies en figures triangulaires dont les sommets étaient tournés en dehors, et qui étaient séparées par des rayons médullaires primaires en forme de coin, lesquels ressortaient d'autant mieux que leurs cellules tranchaient aussi par une couleur brune sur celles qui les entouraient.

Sur une coupe horizontale, les cellules de ces *rayons médullaires* apparaissaient plus larges que celles de l'écorce, et elles avaient aussi une forme plus carrée. Au milieu d'elles, on voyait encore éparses des cellules cristallifères. Les cellules du parenchyme libérien étaient de nouveau plus petites que celles des rayons médullaires. Par suite de la distribution irrégulière des fibres du liber, il n'y avait pas de rayons secondaires distincts.

Quant aux fibres libériennes elles-mêmes, qui n'offraient absolument aucune coloration, elles avaient au côté extérieur une position assez isolée, mais vers le dedans elles étaient rassemblées en groupes plus ou moins larges. Ici la réunion des fibres n'avait pas eu lieu seulement dans la direction radiale, mais aussi dans la direction tangentielle, de sorte qu'il n'était pas du tout rare

de trouver des faisceaux de six fibres dont trois juxtaposées dans le sens transversal. Les fibres les plus minces, que je mesurai, avaient en moyenne un plus long diamètre de  $\frac{4}{100}$  de millim. et un plus court de  $\frac{3}{100}$  de millim.; les plus épaisses avaient un plus long diamètre de  $\frac{1}{10}$  de millim. et un plus court de  $\frac{3}{100}$  de millim. Il faut noter toutefois que la grosseur moyenne du plus grand nombre des fibres surpassait considérablement celle du même nombre chez les *C. Calisaya* et *Pahudiana*, de sorte qu'un simple coup d'œil à travers la loupe sur une coupe transparente suffisait pour donner la conviction que l'écorce du *C. Pahudiana* se distingue de celle des deux autres par un plus grand nombre de grosses fibres libériennes. Quelquefois, surtout en faisant usage de grossissements très modérés, de 30 fois par exemple, on pouvait remarquer un groupement en cercles des fibres et faisceaux situés le plus en dedans. De même que dans le quinquina royal, les fibres libériennes les plus internes et les plus grosses étaient ordinairement pourvues d'une large cavité, et toutes elles prenaient une belle couleur rouge par l'action de l'acide sulfurique.

La comparaison de mes observations avec celles de M. Phoebus (*Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie*, 1867, livr. I, montre qu'il y a conformité sous presque tous les rapports, de sorte que je souscris volontiers au jugement de ce savant, qui regarde la structure de l'écorce du *C. Pahudiana* comme se rapprochant le plus de celle de l'écorce du *C. pubescens*. Les différences entre nos résultats sont les suivantes :

M. Phoebus n'a pas vu de périderme à la surface des rouleaux; moi, j'en ai trouvé.

M. Phoebus regarde les petites lignes brunes transversales dans l'écorce primaire comme des places où du liège a commencé à se former, tandis que je n'ai pu y reconnaître de vraies cellules péridermiques.

M. Phoebus n'a pas observé de rayons médullaires, tandis que moi j'en ai vu.

Ces divergences peuvent toutefois, au moins en ce qui concerne la première et la dernière, très bien s'expliquer par la différence d'âge des écorces examinées, différence qui se laisse inférer du fait que les rouleaux de M. Phoebus avaient seulement  $\frac{1}{2}$  millim.

d'épaisseur, tandis que les miens mesuraient  $1\frac{1}{2}$ —2 millim.

D'après ce qui précède, je suis donc bien autorisé à formuler le résultat de mon étude de l'écorce Pahudiana, en disant qu'elle possède réellement la structure que lui ont attribuée MM. Phoebus et Howard.

3°. L'écorce du *C. Hasskarliana* consistait encore, comme celle des deux espèces précédentes, en rouleaux, dont la plus grande épaisseur s'élevait à 4 millim. L'étude microscopique, à laquelle personne ne s'était livré jusqu'ici, montra qu'à la surface de ces rouleaux il s'était déposé une couche considérable de *périderme*, semblable à celle décrite ci-dessus pour le quinquina royal, et qu'ensuite venait un *parenchyme cortical*, épais d'environ 15—20 cellules. Ces cellules étaient très allongées dans la direction tangentielle, à parois brunâtres, et remplies de fécule. Dans les écorces minces, on voyait çà et là une *cellule cristallifère*, mais les *cellules pachytiches* et *succifères* faisaient défaut. Dans les échantillons plus épais, je trouvai au contraire un grand nombre de cellules pachytiches, çà et là aussi une cellule succifère et de nombreuses cellules cristallifères.

Un cercle d'élégants *tuyaux succifères*, très apparents, assez rapprochés l'un de l'autre et larges en moyenne de  $\frac{1}{10}$  de millim., séparait l'écorce proprement dite du liber, lequel présentait une structure rayonnée très distincte et occupait la plus grande partie de la coupe horizontale. Le parenchyme libérien et les rayons médullaires étaient bruns, mais les *fibres libériennes* de nouveau incolores.

Ces dernières avaient, sur une même coupe, des grosseurs très inégales. Les minces et les épaisses ( $\frac{1}{10}$  de millim. de plus long diamètre) étaient partout mêlées entre elles. Au côté cambial de la coupe, on voyait, dans les rouleaux minces, seulement des fibres éparses, dans les rouleaux plus épais, des fibres unies latéralement en groupes; plus en dehors, au contraire, on trouvait, au milieu de fibres éparses, des séries radiales de 3—9 éléments, et çà et là aussi des faisceaux de 4, 5 ou un plus grand nombre de fibres, dont 2 ou 3 juxtaposées en largeur. En somme, c'est-à-dire lorsqu'une coupe horizontale transparente était regardée à la loupe, il n'y avait pas de doute que la grosseur moyenne

de la plupart des fibres ne fût intermédiaire entre celle des fibres du *C. Calisaya* et du *C. Pahudiana*. Les rayons médullaires primaires, en forme d'entonnoir, mais avec une faible différence de largeur à leur extrémité périphérique, étaient nombreux et bien distincts; les rayons secondaires manquaient. Ces rayons médullaires étaient composés de parenchyme à cellules cuboïdes. La trame fondamentale des rayons libériens était formée par un parenchyme bien caractérisé, à cellules ayant à peu près la même grandeur que celles des rayons médullaires et du parenchyme cortical; mais ces cellules alternaient avec une autre espèce d'éléments, à section plus petite et à forme plus anguleuse, qui représentaient peut-être des vaisseaux cribreux. Les nombreux rayons médullaires primaires, assez larges, mais ne se dilatant que très lentement vers la périphérie, donnent à l'écorce du *C. Hasskarliana*, lorsqu'on examine une coupe horizontale avec une loupe ordinaire à la lumière transmise, un aspect rayonné, analogue à celui que montrent la plupart des figures de l'écorce du *C. scrobiculata*. Dans celle-ci toutefois, par suite du développement énergique du parenchyme libérien, les fibres ou séries de fibres sont plus écartées les unes des autres et par conséquent plus faciles à distinguer.

Si j'avais à émettre un avis sur la question de savoir avec quel type anatomique, avec celui du *C. Calisaya*, du *C. scrobiculata* ou du *C. pubescens*, l'écorce du *C. Hasskarliana* a le plus de rapports, je dirais qu'elle est intermédiaire entre celles des deux premières espèces. Du *C. Calisaya*, nous retrouvons les nombreuses fibres libériennes isolées et les tuyaux succifères bien apparents; du *C. scrobiculata*, les fibres libériennes réunies çà et là en séries radiales et les cellules pachytiches du parenchyme cortical. L'union latérale assez prononcée des fibres du liber, au côté cambial, était la seule particularité qui rappelât la structure du quinquina Pahudiana.

Ce résultat n'est pas dépourvu d'intérêt, si l'on considère qu'il s'agit ici d'une plante (*C. Hasskarliana*) qui était restée inconnue jusque dans ces derniers temps, et au sujet de laquelle Miquel assure qu'elle a été transportée jadis d'Amérique à Java

par Hasskarl, tandis que M. de Vry soutient qu'elle a été obtenue de semis par Junghuhn; les graines ayant servi à ce semis auraient été retirées, par Junghuhn lui-même, des capsules du *C. Calisaya*, mais dans une plantation où, au milieu des nombreux pieds de cette espèce, se trouvaient disséminés quatre individus du *C. Pahudiana*. L'opinion que les échantillons, auxquels Miquel a donné plus tard le nom de *C. Hasskarliana*, ne seraient autre chose que des hybrides, reconnaissant le *C. Calisaya* pour plante mère et le *C. Pahudiana* pour plante père, cette opinion a en effet été émise il y a déjà longtemps par M. de Vry, qui, tout récemment, l'a de nouveau opposée ouvertement à celle de Miquel (Voy. De Vry, *Kinologische Bijdragen*, dans: Haaxman's *Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie*, 1868 et 1869). Une analyse chimique de l'écorce du soi-disant *C. Hasskarliana*, exécutée par M. de Vry et rapportée dans ses „*Kinologische Studien*”, lui a appris que cette écorce renferme, comme celle du *C. Pahudiana*, de la cinchonidine, principe qu'il n'a jamais trouvé dans l'écorce du *C. Calisaya*; ce résultat a fourni à M. de Vry un nouveau motif de s'affermir dans l'idée que le *C. Pahudiana* peut avoir contribué à la production du soi-disant *C. Hasskarliana*. Depuis que M. Jobst a montré que l'écorce du *C. Hasskarliana* contient (ou du moins peut contenir) 3,5 % d'alcaloïdes, dont 1,7 de quinine, la possibilité d'une parenté entre cette plante et le *C. Calisaya* a encore gagné un nouvel appui.

On peut se demander maintenant si, dans la structure microscopique de l'écorce du *C. Hasskarliana*, il n'y aurait rien qui pût contribuer à élucider le point litigieux. Or il me semble que mes recherches donnent quelques indications à cet égard. La structure de l'écorce du *C. Calisaya* se retrouve incontestablement dans celle du *C. Hasskarliana*, mais un peu modifiée, savoir, avec un certain rapprochement vers celle du *C. scrobiculata*. Quant à l'affinité entre le *C. Hasskarliana* et le *C. Pahudiana*, elle n'est pas très accusée sur les coupes microscopiques, bien qu'on doive reconnaître: 1° que la grosseur moyenne de la plupart des fibres libériennes du *C. Hasskarliana* tient le milieu entre celle de la

plupart des fibres du *C. Calisaya* et du *C. Pahudiana*, et 2° qu'entre les fibres isolées et groupées en séries radiales de la première espèce on rencontre pourtant aussi, çà et là, des faisceaux résultant du rapprochement latéral des fibres. — Il faut songer d'ailleurs que, d'après les observations de Junghuhn et de M. de Vry, la mère de l'hybride était le *C. Calisaya*, de sorte qu'il n'y a rien d'étonnant à ce qu'on trouve plus d'affinité entre cette plante et *C. Hasskarliana* qu'entre *C. Hasskarliana* et *C. Pahudiana*.

L'acide sulfurique communique aussi aux fibres libériennes du *C. Hasskarliana* une couleur rouge superbe.

D'après les faits exposés, je me crois fondé à dire que l'écorce du *C. Hasskarliana* tient le milieu entre celles du *C. Calisaya* et du *C. scrobiculata*.

4°. En ce qui concerne les tuyaux succifères des Quinquinas, et surtout leur origine, les avis sont très partagés.

Le premier qui ait fait mention de ces tuyaux est M. Weddell, dans son *Histoire naturelle des Quinquinas*, p. 19. Il les décrit comme des „lacunes”, sans rien nous apprendre au sujet de leur formation première. M. Schleiden, dans sa *Botanische Pharmacognosie*, p. 237, leur donna le nom de „cellules à suc laiteux” (*Milchsaftzellen*), mais aussi sans faire aucune allusion à leur mode de naissance. Berg (*Parmaceutische Waarenkunde*, p. 162; *Die Chinarinden der pharmacognostischen Sammlung zu Berlin*, p. 6) les appela „tubes à suc” (*Saftrohren*), et M. Howard (*Nueva Quinologia*) „conduits lactifères” (*lactiferous ducts*), mais ni l'un ni l'autre ne donnèrent quelque indication sur la manière dont ces organes se forment. M. Wigand, dans son *Lehrbuch der Pharmacognosie*, passe les tuyaux succifères tout à fait sous silence.

M. Karsten est plus explicite (*Die medicinischen Chinarinden Neu Grenada's*, 1858, p. 42). Cet auteur nomme les tuyaux succifères „fibres à suc” (*Saftfasern*) et dit à leur sujet: „Le parenchyme cortical primaire de tous les Quinquinas, dans les plus jeunes rameaux, est séparé du tissu cambial par un cercle de cellules, qui renferment ordinairement l'acide quinoannique dans un suc gomme-résineux rouge brunâtre, qui sont généralement



allongées et superposées en séries verticales, et qui chez beaucoup d'espèces se fondent en fibres continues (soi-disant vaisseaux) etc." Il admet donc que les tuyaux succifères prennent naissance par la coalition de cellules *tubuleuses* placées verticalement les unes au-dessus des autres, mais sans donner aucune preuve à l'appui et sans ajouter à ses 18 esquisses lithographiées une seule figure pouvant indiquer qu'il a réellement examiné la chose.

A une date plus récente se placent les „*Kleine cinchonologische Notizen*” de M. Phoebus, insérées dans le *Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie*, 1867, livr. I. Ce qu'on lit dans ces Notices conduit à de tout autres vues que la communication de M. Karsten, et pourrait nous faire douter de l'exactitude de la description de cet auteur. En effet, M. Phoebus déclare qu'il approuve le nom de „cellules à suc laiteux” donné par M. Schleiden aux vaisseaux à suc, mais il doit avouer que, sur d'innombrables coupes, il n'a jamais vu ces cellules tellement accrues en longueur qu'elles dussent porter le nom de canaux.

Le „*Lehrbuch*” de M. Flückiger ne fournit pas de nouvelles lumières. Voici comment il s'exprime: „Sur une coupe longitudinale ces cellules ne se montrent pas fortement allongées, mais simplement sacciformes et placées en certain nombre bout à bout, à peu près comme les cellules à résine et à suc laiteux du Jalap; toutefois, ces tubes ou boyaux à suc du Quinquina ne se laissent pas poursuivre sur une étendue aussi considérable.”

Les dernières recherches concernant les tuyaux succifères sont celles que M. Vogl, de Vienne, a publiées sous le titre de: *Beiträge zur Pflanzenanatomie*. (I.) *Die Milchsäftorgane der Cinchonon*, dans les *Verhandlungen der k.k. zoologisch-botanischen Gesellschaft in Wien*, 1869. Ce mémoire, consacré principalement à l'étude des cellules qu'on trouve souvent, au lieu du suc, dans les vieux tuyaux succifères, contient pourtant quelques lignes ayant rapport à notre objet et ne devant par conséquent pas être négligées. Les voici: „Autant que j'ai pu m'en assurer par l'examen des écorces de quinquina qui se trouvent dans le commerce, ils (les tuyaux succifères) forment dans les jeunes écorces des tubes cy-

lindriques continus, qui traversent, suivant la direction parallèle à l'axe, le tissu de l'écorce moyenne. Par la macération dans une solution bouillante de potasse caustique, je les ai isolés d'un grand nombre d'échantillons d'écorce, et toujours je les ai obtenus en fragments de tubes, mesurant jusqu'à 2 mm. de longueur, sans indication d'une cloison transversale et sans apparence d'extrémités closes." M. Vogl a donc observé les tuyaux succifères sous forme de vrais tubes, et il ne fait aucune allusion à leur formation par fusionnement de cellules.

Mes propres observations au sujet de l'origine et de l'accroissement des tuyaux succifères ont conduit aux résultats suivants.

Les tuyaux succifères prennent naissance, juste au-dessous du méristème primitif des bourgeons, dans le voisinage immédiat du cylindre cambial, et aussi bien à sa face externe qu'à sa face interne, par conséquent, dans l'écorce primaire et dans la moelle. Ils se montrent d'abord sous la forme de cellules cylindriques un peu resserrées au bout et à extrémités arrondies, dont la largeur surpasse très visiblement celle des autres cellules. Dans les préparations qui se prêtaient à la mesure de ces cellules, je leur ai trouvé environ  $\frac{7.5}{100}$  de millim. de longueur et  $\frac{5}{100}$  de millim. de largeur. Dès cette phase de développement, elles ont une paroi propre bien distincte et sont remplies d'un liquide brun épais, semblable à du plasma coloré.

Ni dans l'écorce, ni dans la moelle, je n'ai vu de cellules succifères placées immédiatement au-dessus les unes des autres. Toujours les extrémités étaient séparées entre elles par du parenchyme. Il suit de là que je n'ai pas observé d'allongement des cellules succifères, ou plutôt de transformation des cellules en tubes, par résorption directe de cloisons séparant deux ou plusieurs cellules contiguës; mais cela n'empêche par que j'aie vu le phénomène en question se produire d'une autre manière. Pour moi en effet, il n'est pas douteux que les cellules de parenchyme, situées dans le prolongement du plus grand axe des cellules succifères, ne perdent peu à peu, après que leur contenu est d'abord devenu plus foncé, la paroi par laquelle elles touchent

aux cellules succifères (ou aux tuyaux déjà plus ou moins développés en longueur), et qu'ainsi elles ne se confondent insensiblement avec ces dernières; en se répétant, soit dans une même direction verticale, comme dans la moelle, soit dans d'autres directions, plus ou moins obliques, comme dans l'écorce, ce phénomène contribue très notablement à l'accroissement en longueur des tuyaux. Il n'est pas rare de trouver dans la moelle des Quinquinas des lignes brunes (tuyaux succifères) de 2 ou 3 centimètres; et si, sur une seule et même coupe de l'écorce, les tuyaux ne présentent jamais ces dimensions, leur longueur n'atteignant en général que quelques millimètres, cette circonstance doit certainement être attribuée en partie à ce que, comme il vient d'être dit, ils ont dans l'écorce des allures moins régulières.

Pour la juste appréciation d'objets microscopiques propres l'étude du mode d'accroissement des tuyaux succifères, on est souvent aidé: 1°. par la couleur des cellules — non-seulement la couleur des parois, mais aussi celle du contenu — situées dans le prolongement du grand axe des tuyaux succifères, couleur qui devient de plus en plus foncée dans la direction de la partie déjà formée du tuyau; 2°. par la grandeur et la forme de ces cellules, attendu que, sous ces rapports, elles diffèrent ordinairement des cellules ambiantes; 3°. par la présence, dans la partie du tuyau succifère contiguë aux cellules non encore fusionnées, de granulations ou de grumeaux analogues à ceux contenus dans ces cellules.

Ces résultats sont parfaitement d'accord avec l'observation faite par M. Vogl, que les tuyaux succifères des Quinquinas, après qu'ils ont été isolés du tissu environnant au moyen de la potasse caustique bouillante, ne donnent jamais de préparations à extrémités fermées. Ces extrémités sont toujours ouvertes; et il ne saurait en être autrement, parce que les cellules parvenues à un état plus ou moins avancé de diffluence, qui étaient sur le point de concourir à l'allongement du tuyau, sont arrachées transversalement au moment où l'on détache celui-ci des parties qui l'entourent.

Outre les tuyaux succifères décrits jusqu'à présent, et que j'ap-

pellierai *primaires*, il s'en forme encore d'autres chez les Quinquinas, qui doivent prendre le nom de *secondaires*, parce qu'ils résultent du simple fusionnement de cellules à contenu brun foncé, sans intervention originelle des cellules succifères, venues du méristème primitif des bourgeons, dont il a été question ci-dessus. Je déduis cette conclusion de ce que, au moins dans l'écorce, on trouve très souvent, en dehors du cercle des larges tuyaux succifères, des tuyaux d'un calibre beaucoup plus étroit; et de ce que, corrélativement, on trouve en différents points de l'écorce, au voisinage immédiat du méristème primitif des bourgeons, des séries verticales de cellules cylindriques courtes et étroites, qui se touchent par des parois planes et sont remplies du même contenu brun que les tuyaux succifères primaires.

Les observations dont je viens de rendre compte montrent suffisamment qu'aucun des auteurs, qui ont écrit sur les tuyaux succifères des Quinquinas, n'a exposé d'une manière exacte ou complète la formation première et l'accroissement ultérieur de ces organes. M. Weddell a commis la faute de ne pas même leur attribuer une paroi propre; M. Schleiden les appelle *cellules* (*Saftzellen*), mais les décrit comme „tellement étendues en longueur que, sur la coupe longitudinale, elles ressemblent presque à des canaux” (*Handb. der bot. Pharmacognosie*, p. 237); il ne dit d'ailleurs absolument rien de leur origine ni des phases ultérieures de leur existence; Berg emploie le nom de *tubes à suc* (*Safttröhren*), mais sans en donner aucune raison.

Les vues présentées par M. Karsten ont le mérite de pénétrer plus avant dans la question et de ne pas laisser sans mention la marche du développement des tuyaux. Néanmoins, ses communications ne nous satisfont qu'à demi, parce qu'elles ne donnent que des résultats, sans faire connaître la voie par laquelle ils ont été obtenus. Ce qu'il dit des cellules succifères primordiales, qu'elles seraient „superposées en séries verticales” (c'est-à-dire sans parenchyme intermédiaire), ne s'est pas trouvé confirmé dans mes observations; et quant à l'assertion que „souvent elles ne s'unissent pas en fibres”, je ne pourrais y souscrire

que si l'auteur avait eu en vue les *tuyaux succifères secondaires*, ce qui n'est pas le cas. L'allongement des tuyaux succifères par la diffluence de cellules du parenchyme a également échappé à M. Karsten.

M. Phoebus n'a jamais vu les organes succifères des Quinquinas assez allongés pour mériter le nom de canaux; cet aveu ne peut s'expliquer que par la circonstance que l'auteur a étudié seulement l'écorce du Quinquina et non sa moelle, et en outre par le fait que les tuyaux succifères de l'écorce des Quinquinas se dévient çà et là latéralement, ou touchent à des séries de cellules de parenchyme qui ne sont pas encore entrées en diffluence. — Il est d'ailleurs à noter qu'on doit procéder avec beaucoup de prudence en portant un jugement sur les préparations relatives à cet objet, car il arrive souvent que des cellules de parenchyme, qui entourent les tuyaux succifères et se trouvent par conséquent au-dessus ou au-dessous d'eux dans des coupes longitudinales, donnent lieu aux mêmes apparences que si elles appartenaient à ces tuyaux mêmes.

Enfin, ce que M. Flückiger rapporte au sujet des tuyaux succifères tendrait à faire croire qu'il n'a pas examiné les choses lui-même. Entre les cellules succifères des Quinquinas et celles de la racine de Jalap, il n'y a en effet pas la moindre analogie, ni de forme, ni de contenu. En outre, les cellules succifères de la racine de Jalap ne se réunissent pas en tubes par diffluence des parois. L'assertion, que les cellules succifères des Quinquinas ne sont pas „fortement allongées” mais „simplement sacciformes et placées en certain nombre bout à bout”, est complètement inexacte. Les cellules succifères primitives sont en forme de fuseau et 15 fois plus longues que larges; quant à des cellules sacciformes alignées en série, on n'en découvre pas, à moins d'entendre par là les cellules de parenchyme qui contribuent par diffluence à l'allongement des tuyaux, ou d'autres cellules de parenchyme appartenant à l'entourage et qui n'ont rien de commun avec les tuyaux succifères.

Je n'ai rien de particulier à dire au sujet de la nature chimique de la matière contenue dans les tuyaux succifères. De

même que mes prédécesseurs, j'ai vu que l'eau et l'alcool, chacun séparément, dissolvent une partie de ce contenu, de sorte que sa couleur, durant l'observation, devient souvent de plus en plus claire. La plupart des auteurs donnent à la matière le nom d'émulsion et la comparent à un suc laiteux, rapprochement auquel il n'y a pas d'objection à faire. Je ne vois pas non plus pourquoi les tuyaux succifères ne pourraient être appelés vaisseaux lactifères, puisque, comme ceux-ci, ils ont une paroi propre et la forme de cylindres, qu'ils se forment par fusionnement de cellules, peuvent atteindre une longueur considérable et contiennent un liquide qui diffère très notablement du contenu liquide des cellules du parenchyme ambiant. Le nom de „lacunes", choisi par M. Weddell, est inacceptable, parce qu'on entend par là des cavités sans paroi propre; il en est de même du nom de „fibres à suc" (*Saftfaseru*) employé par M. Karsten, attendu qu'à ce mot „fibre" est attachée maintenant une signification toute différente. La dénomination de „cellules à suc laiteux" (*Milchsaftzellen*), dont s'est servi M. Schleiden, ne dit pas assez. Reste donc à choisir entre le nom „tubes à suc" (*Saftrohren*) de Berg et celui de „conduits ou vaisseaux lactifères" (*Lactiferous ducts or vessels*) de M. Howard. A mon avis, c'est ce dernier qui convient le mieux, non-seulement pour les raisons données ci-dessus, mais aussi parce que je pense, avec M. Sachs (*Lehrbuch*, 1870, p. 107), qu'il serait bon d'employer dorénavant le nom de tuyaux succifères (*Saftschläuche*) comme titre général servant à désigner à la fois les *vaisseaux utriculariformes* de M. Hanstein et les *vaisseaux lactifères*, avec les nombreuses formes intermédiaires.

Je finis par la remarque que les cellules succifères primaires des Quinquinas ne se forment qu'une seule fois; que parfois, après s'être changées en tuyaux, elles deviennent de très bonne heure méconnaissables par la compression, tandis que dans d'autres cas elles sont rejetées avec le parenchyme cortical, sans qu'il en apparaisse de nouvelles. Les tuyaux succifères n'ont entre eux aucune communication.

23 février 1871.

# L'HYGROMÉTRIE

DANS LES

## OBSERVATOIRES MÉTÉOROLOGIQUES,

PAR

E. H. VON BAUMHAUER.

---

Sous le titre de „Instruction pouvant servir à l'établissement des observatoires météorologiques”, M. Regnault a publié, dans les *Archives des Sciences physiques de Genève*, mars 1871, une notice dans laquelle, indépendamment des instruments qui servent à mesurer la pression atmosphérique et la température, il s'occupe aussi de ceux qu'on emploie pour déterminer le degré d'humidité de l'air.

Après avoir rappelé l'insuffisance de l'hygromètre à cheveu de Saussure, du psychromètre et de l'hygromètre condenseur, il formule la conclusion suivante:

„Je pense que l'on doit renoncer à l'emploi de ces instruments dans les observatoires; il est préférable de déterminer directement, par pesée, la quantité d'humidité qui existe dans l'air pendant une période donnée de temps. Comme on connaît aussi la température moyenne de l'air pendant cette période, on calculera facilement la fraction moyenne de saturation.”

Je suis tout à fait d'accord avec M. Regnault, que ces instruments, qui ne laissent pas de demander à l'observateur beaucoup de temps et de travail, tout en ne lui fournissant pas ce qu'il

désire, doivent être remplacés, dans les observatoires météorologiques, par des appareils qui donnent directement les quantités de vapeur d'eau contenues dans l'air aux différentes heures du jour et de la nuit, et cela d'une manière automatique, de façon à n'imposer à l'observateur qu'un minimum de peine et d'assiduité. Mais, quant à la construction proposée par M. Regnault, je crois, en premier lieu, qu'elle est trop compliquée, ce qui doit exposer l'appareil à éprouver de fréquents dérangements; ensuite, qu'elle exige encore de l'observateur un travail trop pénible, et enfin qu'elle ne fournit pas les données dont le météorologiste a besoin. De même qu'on demande au baromètre et au thermomètre des indications continues, faisant connaître, pour un lieu déterminé, le moment précis de la journée où les variations de pression et de température se sont produites, de même l'instrument hygrométrique doit être en état d'indiquer, pour une certaine station, l'instant où, par exemple, un courant d'air sec a été remplacé par un courant d'air humide, ou réciproquement. C'est ainsi, en effet, par la comparaison des données recueillies dans différentes localités, que le météorologiste pourra apprécier la vitesse avec laquelle les courants inégalement humides ont parcouru la distance entre ces localités. Or ce but n'est pas atteint par la méthode de M. Regnault, dans laquelle on détermine, toutes les trois heures, la quantité d'humidité contenue dans le volume connu d'air qui a traversé l'appareil durant cette période.

J'avais peut-être quelques motifs d'espérer que M. Regnault, en s'occupant de ce sujet, n'aurait pas passé sous silence la tentative que j'ai faite, il y a déjà 17 ans, pour tirer plus de parti des observations hygrométriques. L'hygromètre que j'ai décrit dans les *Annales de Poggendorff*, tome XCIII, p. 343, année 1854, n'était, en effet, pas inconnu du savant physicien; il l'a vu fonctionner à l'Exposition de Paris, en 1855, exposition où mon appareil a été honoré d'une distinction par le jury.

Comme, de l'aveu même des météorologistes, les nombreuses déterminations hygrométriques faites, depuis nombre d'années, dans les différents observatoires, n'ont donné que des résultats



presque insignifiants, et que la cause de cet insuccès doit être cherchée surtout dans le mode d'observation, je pense qu'il ne sera pas inutile d'appeler de nouveau l'attention des intéressés sur mon hygromètre aréométrique; cet instrument très simple me paraît parfaitement propre à faire connaître l'état d'humidité de l'air, sans incertitude, avec une exactitude suffisante, d'une manière continue et automatique, et au prix d'un très léger sacrifice de temps de la part de l'opérateur.

La fig. 1 (Pl. VII) représente l'hygromètre, qui peut être construit, soit en verre, soit en métal non oxydable, par exemple en laiton doré. On y voit deux tubes capillaires ouverts à leurs deux extrémités, et dont l'un *aa* pénètre jusqu'au fond de l'aréomètre, tandis que l'autre *bb* débouche à sa partie supérieure. La tige déliée *cc*, qui surmonte la boule de l'aréomètre, est pourvue d'une petite capsule *m* destinée à recevoir des poids. A la partie supérieure de cette tige se trouve fixé un petit carré de papier noir *n* percé d'un trou. Inférieurement l'aréomètre se termine par un crochet *p*, auquel on peut suspendre une ampoule à mercure. Lors de la construction de l'instrument, avant de le fermer, on l'a rempli, jusqu'à la hauteur *oo*, de fragments de pierre ponce de la grosseur d'un pois, préalablement lavés à l'acide, calcinés et débarrassés de la poussière qui s'y trouve mêlée. Quand l'appareil doit entrer en fonction, cette ponce est imbibée d'acide sulfurique concentré, de la manière qui sera indiquée plus loin.

L'hygromètre se place dans un vase de verre (Fig. 2) rempli d'huile d'olive pure (on pourrait peut-être aussi se servir d'huile de pétrole de bonne qualité, dépouillée, par une longue exposition à une chaleur de 100°, de tous les produits volatils à cette température). L'instrument flottant dans l'huile, on le règle, au moyen de poids mis dans la capsule *m* de façon qu'il affleure à un point fixe *g* au commencement de l'expérience.

Les tubes *aa* et *bb* sont recouverts de petites cloches de verre *A* et *B* qui plongent dans l'huile et les isolent ainsi du contact direct de l'air extérieur. La cloche *A* communique, par l'intermédiaire

d'un tube de caoutchouc ou de plomb, avec l'endroit dont on veut étudier l'air, endroit qui peut être très éloigné du cabinet de l'observateur, où se trouve l'appareil. La cloche *B* est reliée, également par un tube de caoutchouc ou de plomb, à un aspirateur constant, pour lequel on connaît d'une manière certaine la quantité d'air aspirée en un temps donné. Aujourd'hui, que dans la plupart des observatoires on dispose d'une conduite d'eau, la construction d'un pareil aspirateur constant ne présente aucune difficulté. En introduisant dans le circuit un bon compteur à gaz, à enregistrement automatique, avec indication simultanée du temps écoulé, on aura exactement le volume d'air qui a traversé l'appareil. L'hygromètre aréométrique enregistreur doit marquer la quantité de vapeur d'eau contenue dans cet air. Voici comment cette condition est remplie.

L'air arrive à la cloche *A*, pénètre par le tube *aa* dans l'aréomètre, y traverse la colonne de ponce imbibée d'acide sulfurique, à laquelle il cède son humidité, et se rend enfin, à travers le tube *bb* et la cloche *B*, au compteur, où il est mesuré. Par l'effet de l'augmentation de poids due à l'absorption de l'humidité, l'aréomètre s'enfonce davantage dans le liquide. La quantité dont il descend ainsi peut être inscrite photographiquement, considérablement amplifiée, sur un papier sensible déplacé par un mouvement d'horlogerie.

Ce résultat sera obtenu très simplement à l'aide de la disposition suivante (Fig. 3.). A une certaine distance de l'appareil on place une source lumineuse *M* dont les rayons, rendus parallèles, viennent frapper le papier noir *n* percé de l'ouverture *u*. De l'autre côté de l'appareil, et plus ou moins éloigné, se trouve un écran noir *PP* présentant une fente perpendiculaire étroite, sur laquelle tombe le rayon lumineux que l'ouverture *u* a laissé passer. Derrière cette fente glisse le papier sensibilisé *zz*, qui est renfermé dans une petite caisse.

Il est clair qu'on peut amplifier à volonté les indications de l'appareil : 1° en faisant croître le volume d'air aspiré dans l'unité de temps ; 2° en donnant aux tubes *aa* et *bb* et à la tige *cc* de l'aréomètre une section plus petite, relativement au reste de l'appareil ; 3° en

augmentant la distance entre le papier sensible et l'ouverture *u*.

Dans ma première communication j'avais recommandé d'employer comme matière absorbante le chlorure de calcium granulé. Mais alors, pour remplir et vider l'aréomètre, il faut pouvoir l'ouvrir par en bas. En se servant de pierre ponce et d'acide sulfurique, cela n'est plus nécessaire: rien de plus facile que d'opérer le chargement et le déchargement sans sortir l'aréomètre du bain d'huile.

Pour cela, après avoir enlevé les cloches *A* et *B*, on soulève légèrement l'aréomètre, au moyen d'une fourchette engagée sous la capsule *m*, et on adapte à l'extrémité des tubes *aa* et *bb* des tubes de plomb d'un diamètre convenable. Par le tube *aa* on aspire d'abord l'acide sulfurique affaibli qui s'est rassemblé au fond de l'aréomètre, puis, par une nouvelle aspiration, après avoir introduit dans de l'acide sulfurique concentré le tube de plomb communiquant avec *bb*, on remplit l'aréomètre de cet acide dans toute la hauteur occupée par la pierre ponce. On aspire alors par *aa* le liquide ainsi introduit, et si on répète cette opération encore une fois, et qu'on se débarrasse par aspiration de l'acide en excès, l'appareil est de nouveau prêt à servir. Pour peu qu'on ait l'habitude de cette manipulation, on l'accomplira en moins de temps qu'il n'en faut pour la décrire.

Il va sans dire que la durée pendant laquelle l'appareil pourra fonctionner, sans qu'on ait à renouveler la charge d'acide sulfurique, dépendra du volume et des conditions hygrométriques de l'air qui l'aura traversé. En tout état de cause, il pourra être construit de façon à marcher pendant une couple de jours sans qu'on ait à y toucher. En outre, lorsque l'acide est encore apte à absorber de l'eau, mais que l'aréomètre s'est trop enfoncé dans le liquide pour marquer convenablement, on a le moyen de lui restituer sa marche normale en ôtant des poids de la capsule *m*. Le poids ainsi enlevé est naturellement égal à celui de l'eau condensée par l'acide sulfurique. Comme toutes les observations se font avec le même appareil, dont le volume reste invariable, les dimensions, qui sur le papier sensible correspondent aux grammes, décigrammes, centigrammes et milligrammes d'eau

absorbée, peuvent être déterminées une fois pour toutes et, si l'on veut, imprimées d'avance sur le papier.

Dans ma Note insérée aux Annales de Poggendorff j'ai déjà indiqué les corrections nécessaires par suite des variations de température. Ces corrections sont en général les mêmes que celles dont il y a à tenir compte dans le procédé de M. Regnault. Il y en a une, toutefois, qui est exclusivement propre à mon appareil, savoir, celle à laquelle donne lieu le changement de température du bain d'huile. On fera bien, en tout cas, de placer l'aréomètre dans une pièce où la température varie aussi peu que possible et où, surtout en hiver, elle reste toujours supérieure à celle de l'air extérieur, afin qu'une partie de la vapeur d'eau ne se condense pas sur les parois des tubes avant d'atteindre l'aréomètre.

Ainsi que je l'ai dit il y a 17 ans, la détermination de la quantité d'acide carbonique qui existe dans l'air peut se faire de la même manière et en même temps que celle de la vapeur d'eau. Il suffit de placer à la suite l'un de l'autre deux appareils semblables, le premier contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique, pour l'absorption de l'eau, et le second de la ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse caustique, pour l'absorption de l'acide carbonique; ces deux appareils fonctionneront simultanément.

M. Regnault dit avec beaucoup de raison: „La détermination de la quantité d'acide carbonique présente, pour l'histoire naturelle, au moins autant d'intérêt que celle de la vapeur d'eau, d'autant plus que, jusqu'à présent, on n'a fait sur ce sujet que quelques observations isolées, qui ne sont guère comparables... La quantité d'acide carbonique qui existe dans une même localité varie certainement suivant les saisons, mais nous n'avons encore que bien peu d'expériences précises sur ce sujet. Elle n'est probablement pas la même le jour que la nuit, surtout dans la saison où la végétation est très active. Cette quantité peut varier suivant la direction et la force du vent; enfin elle peut être très différente dans les divers climats. Il serait notamment très inté-

ressant de comparer la quantité qu'on en trouve sur les très hautes montagnes à celle qui est simultanément dans les vallées ou dans les plaines peu éloignées. Quelques expériences ont déjà été faites dans cette direction, mais elles ne sont ni assez nombreuses, ni assez précises, pour qu'on puisse en déduire une conclusion certaine."

A ces considérations on peut ajouter qu'il y aurait un intérêt non moins grand à étudier, surtout au point de vue de sa teneur en eau et en acide carbonique, l'air confiné dans la terre arable, et à le comparer sous ce rapport à l'air extérieur, pris immédiatement au-dessus des plantes cultivées et, en outre, à une plus grande distance du sol. Peut-être même ne serait-il pas impossible d'établir un appareil analogue à celui que j'ai décrit, et dans lequel la proportion d'oxygène de l'air serait déterminée au moyen du phosphore, du pyrogallate de potasse ou de quelque autre matière.

En ce qui concerne la météorologie, je crois que le moment n'est plus très éloigné où l'on abandonnera le système actuel d'observation. Renonçant à examiner l'atmosphère là où elle est modifiée par toutes sortes de causes accidentelles, c'est-à-dire à la surface immédiate de la terre, au milieu d'habitations, on sentira le besoin d'aller l'étudier plus haut, à l'abri des influences perturbatrices. Le ballon captif sera sans doute appelé à rendre plus tard d'éminents services à la météorologie. Mon appareil est un de ceux qui se prêteront à ces nouvelles conditions: un mince tube de plomb, engagé dans le câble du ballon, permettra à l'observateur de constater à chaque instant, dans son cabinet, l'état hygrométrique et la proportion d'acide carbonique de l'air de ces hautes régions.

Beaucoup de recherches empruntent une grande partie de leur valeur à des observations continuées pendant une longue période; c'est surtout en pareil cas que mon appareil trouvera une application utile.

---

RECHERCHES SUR  
L'ORIGINE ET LA CONSTITUTION CHIMIQUE  
DES RÉSINES DE TERPÈNES,

PAR

A. P. N. FRANCHIMONT.

---

(Extrait.)

---

Le nombre des résines, connues et inconnues, qui se trouvent dans les plantes est extrêmement considérable, et le nombre des matières résineuses qui prennent naissance dans différentes opérations chimiques augmente continuellement; mais généralement on fait peu d'attention à ces matières, parce qu'on les regarde, ou bien comme ne se prêtant pas à une étude chimique approfondie, ou bien comme n'ayant pas assez d'importance pour mériter cette étude. Pourtant elles paraissent établir des passages entre des séries définies de combinaisons, et sous ce rapport elles ont bien dûment de l'intérêt, d'autant plus que des actions chimiques assez simples suffisent probablement à les transformer en combinaisons connues.

Une bonne définition de ce qu'on doit entendre par le mot *résine* n'a jamais été donnée, et, à un point de vue chimique, elle est impossible. Toutefois, comme une grande partie de ce qu'on appelle huiles essentielles sont des mélanges chimiquement analogues à ceux qui constituent beaucoup de résines, je crois que ce qu'il y a de mieux à faire est de nommer *essences* ceux de ces mélanges qui ont une fluidité prononcée, *résines* ceux qui sont solides, et *baumes* ceux qui ont une consistance intermédiaire.

M. Hlasiwetz ayant beaucoup étudié dans ces dernières années les produits désignés sous le nom de gommés-résines, mais ne s'étant pas occupé des résines de terpènes (résines proprement dites), parce qu'elles se pliaient difficilement à sa méthode d'examen, j'ai choisi de préférence ces dernières pour objet de mon travail.

## I.

Un des premiers moyens pour parvenir à la connaissance des relations qui rattachent ces résines à d'autres corps, consiste à rechercher *de quoi* et *comment* elles se forment. C'est sur la plante vivante que cette recherche doit avoir lieu.

Dans la plupart des traités de chimie est adoptée la théorie de Heldt, suivant laquelle ce groupe de résines dérive de terpènes, par oxydation, avec ou sans perte d'hydrogène ou absorption d'eau. Les recherches des phytophysiologistes ont conduit toutefois à d'autres vues au sujet de l'origine des résines, rapportée par les uns (Karsten et Wiegand) à la cellulose, par d'autres à l'amidon, ou à l'acide tannique, etc. Ce sont ces vues que j'ai prises pour guide dans cette partie de mon travail.

Les diverses réactions ordinairement recommandées pour la détection des résines dans les organes des plantes ne m'ayant pas satisfait, j'ai eu recours à la propriété qu'Unverdorben a signalée dans les résines de terpènes, celle de former une combinaison verte avec le cuivre. Les parties végétales étaient trempées durant quelques jours, en général cinq ou six, dans une dissolution aqueuse concentrée d'acétate de cuivre, puis elles étaient lavées à l'eau distillée. Coupées alors en tranches minces et placées sous le microscope, elles laissaient parfaitement reconnaître la résine, même au plus fort grossissement, à sa couleur vert émeraude plus ou moins intense. Avec un peu d'exercice on pourrait déceler encore d'autres substances à l'aide de ce réactif, par exemple les tannins et la glucose; les premiers forment avec lui un composé brun, la seconde paraît en séparer du cuivre métallique. Les

tannins toutefois ont été mieux mis en évidence au moyen de l'acétate de fer, avec lequel les parties des plantes étaient traitées de la manière indiquée pour l'acétate de cuivre. Pour la recherche des glucosides, je me suis servi de la coloration en violet-pourpre par l'action de l'acide sulfurique concentré. J'ai essayé de constater dans les cellules, surtout dans les cellules épithéliales des canaux, la présence de l'huile essentielle (terpène) au moyen de l'acétate d'aniline, qui produit avec elle une matière colorante rouge; mais ces essais n'ont donné que des résultats médiocrement satisfaisants.

Les points principaux que j'avais à examiner étaient les suivants: 1<sup>o</sup> la formation et l'accroissement des canaux, attendu que là où on n'observe aucune disparition ou déliquescence de cellules, il ne peut guère être question de faire dériver la résine de la cellulose; 2<sup>o</sup> la nature du contenu des cellules épithéliales, comparé à celui des canaux et des cellules plus éloignées, ainsi qu'à celui des cellules existant avant la formation du canal; enfin, 3<sup>o</sup> la pénétrabilité ou l'impénétrabilité de la paroi cellulaire imbibée d'eau pour des matières insolubles dans l'eau.

Pour fixer mon opinion relativement à ce dernier point, je répétai les expériences connues de M. Hoffmeister, et trouvai les mêmes résultats que ce savant. Une étude attentive faite sur le *Pinus Laricio* confirma aussi ce que d'autres ont déjà constaté, savoir, que les canaux de l'écorce se forment par l'écartement de quatre cellules venues de la division d'une cellule-mère. Cette cellule-mère contient un plasma opaque; dans le jeune bourgeon, avant l'apparition des canaux, il n'existe d'ailleurs pas d'amidon, mais bien du tannin, que je trouvai même dans les écailles du bourgeon. Les cellules épithéliales des canaux déjà formés renferment toujours des matières albuminoïdes, parfois des traces de tannin, jamais de véritable résine ni d'amidon. Les cercles suivants de cellules contiennent du tannin à l'état de dissolution, et les cellules encore plus éloignées, du tannin sous forme de sphères, qui paraissent devoir leur origine aux noyaux cellulaires. Dans beaucoup de cellules de l'écorce et surtout du



cambium, il existe un glucoside que l'acide sulfurique concentré colore en violet pourpre, probablement de la coniférine. A la surface externe du cambium et à la surface interne du liber se trouvaient en grand nombre des cellules empilées les unes sur les autres et remplies de prismes quadratiques d'oxalate de chaux. La manière dont les canaux se forment dans le bois et dans les feuilles est en général, et à quelques petites différences près, la même que dans l'écorce. Beaucoup de fibres ligneuses étaient remplies de résine, de même que leurs dépressions ponctuées. La couleur que la résine du bois prend par l'action de l'acétate de cuivre diffère un peu de celle que prend la résine de l'écorce; ces deux résines ne cristallisent pas non plus également vite sous l'influence de l'eau.

La Pl. VIII donne une idée de ce qu'on observe au microscope. La fig. 1 est une coupe transversale: on y voit un canal de l'écorce rempli de résine; les cellules intérieures, épithéliales, sont incolores, tandis que les suivantes, qui contiennent du tannin, ont pris une couleur brune; plus loin se trouve un canal du bois, communiquant avec les rayons médullaires, lesquels contiennent du tannin; ici non plus il n'y a pas de résine dans les cellules épithéliales; on voit aussi les cristaux d'oxalate de chaux, mais ceux-ci se distinguent mieux dans la fig. 2, qui représente la section longitudinale. La fig. 3 montre comment le canal se présente à la base d'un jeune jet d'un an; le canal est ici presque entièrement obstrué, les cellules épithéliales, qui sont habituellement très petites, s'étant développées en grandes cellules cunéiformes.

De mes observations sur le *Pinus Laricio* il résulte par conséquent: 1<sup>o</sup> que la formation et l'accroissement des canaux ne sont pas dus ici à une déliquescence de cellules; 2<sup>o</sup> que la résine, toute formée, ne se trouve que dans des cavités contenant de l'air, fibres ou canaux; 3<sup>o</sup> que la résine de l'écorce n'est pas identique avec celle du bois et des feuilles; 4<sup>o</sup> qu'en considérant la distribution du glucoside, du tannin, de la résine et des autres matières, on serait porté à conclure qu'il se fait une

transformation du glucoside en acide tannique et acide oxalique, et que cet acide tannique, sous l'influence des matières albuminoïdes existant dans les cellules épithéliales, fournit une substance capable de donner naissance, par l'action de l'air, à de la résine et à de l'essence de térébenthine; cette substance pourrait être désignée convenablement sous le nom de *rétinogène*.

Après avoir étudié le *Pinus Laricio*, j'ai encore examiné comparativement les végétaux suivants: *Pinus sylvestris*, *Pinus Pumilio*, *Pinus canariensis*, *Pinus Cembra*, où je n'ai rien pu trouver qui ressemblât à la figure donnée par Unger dans son *Anat. u. Phys. d. Pfl.*, p. 205; *Abies sibirica*, *Abies pectinata*, *Larix europaea*, *Cedrus libanotica*, *Araucaria Cunninghamsi*, *Araucaria imbricata*: dans ces deux derniers, les canaux renfermaient encore une matière insoluble dans l'eau et dans l'alcool, probablement du mucilage végétal; *Dammara australis* et *Dammara Brownii*: la résine de ces espèces ne formait pas, comme dans les autres Conifères, une masse homogène, mais se montrait sous le microscope à l'état de petits grains nageant en grand nombre dans un liquide; ces grains prenaient une couleur jaunâtre par l'action de l'iode et n'étaient que faiblement colorés en vert par l'acétate de cuivre; ils se dissolvaient entièrement dans l'éther, mais non dans l'alcool; *Juniperus communis*, *Thuja articulata*, *Cupressus macrocarpa*, *Taxus baccata*, *Cycas revoluta*, — dont le pétiole contenait de la résine dans beaucoup de vaisseaux <sup>1)</sup>, mais une espèce de mucilage dans les canaux; *Pistacia Terebinthus*, *Rhus Toxicodendron*, *Rhus vernicifera*, *Hedera Helix*; chez cette dernière plante, le contenu des canaux ne se colorait pas non plus en présence de l'acétate de cuivre; *Angelica archangelica*, *Peucedanum officinale* et *Opoponax Chironium*; dans les rhizomes de ces plantes le contenu des canaux n'était pas coloré par l'acétate de cuivre, mais bien celui de quelques vaisseaux; comme dans les espèces

---

<sup>1)</sup> J'ai constaté l'existence de la résine dans les vaisseaux de beaucoup d'autres plantes, telles que *Bauhinia pubescens*, *Banksia integrifolia*, *Laurus Camphora*, et dans les rhizomes de plusieurs Umbellifères.

précédentes, j'y trouvai beaucoup de tannin; *Laurus Camphora*, qui ne possède pas de canaux, mais bien de grandes cellules remplies de camphre; le réactif n'exerçait aucun effet sur le camphre, mais il colorait une résine qui se trouvait dans certains vaisseaux. Beaucoup d'autres plantes, telles que *Aloë spicata*, *Mamillaria Wildiana*, *Dracaena Draco*, *Aspidium filix mas*, *Diospyros virginiana*, *Pittosporum Tobira*, furent encore soumises à l'action du réactif, mais la résine qu'elles contenaient n'éprouva aucune coloration; il en fut de même de la racine de Jalap du commerce, ainsi que de la bétuline, produit de sécrétion du *Betula alba*. Dans beaucoup de cas, par exemple chez *Rhus*, *Peucedanum*, *Diospyros*, l'acétate de cuivre produisait dans certaines cellules des colorations rouges ou violettes, ce qui donne lieu de penser que le même réactif pourra encore servir à déceler d'autres matières que la résine.

Nulle part je n'ai observé d'indices évidents de la formation de la résine aux dépens de l'amidon; j'ai bien vu des grains d'amidon pénétrés de tannin, et d'autres grains qui leur ressemblaient et qui se dissolvaient partiellement dans l'alcool, mais ceux-ci n'étaient pas colorés par le réactif. Les plantes qui servirent exclusivement à ces observations sont: *Ulmus campestris*, *Fagus sylvatica* et *Banksia integrifolia*.

Je n'ai également trouvé aucune preuve convaincante de la formation aux dépens de la cellulose, après épaissement préalable des parois cellulaires, pas plus dans un petit fragment de bois du *Podocarpus santalinus*, que dans un vieux tronc d'*Abies pectinata* et dans plusieurs résines des Indes; celles-ci retenaient dans leur masse des parties végétales désorganisées, mais il fut reconnu que la désorganisation était due à des Champignons.

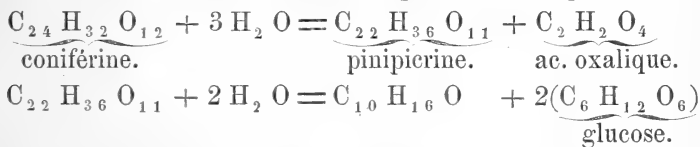
L'ensemble de ces observations m'a donc appris: 1° que les canaux réguliers, dans les cas où j'ai pu les suivre dès l'origine, étaient toujours formés par écartement des cellules et non par déliquescence, de sorte que la résine, qu'on y voit apparaître immédiatement, ne peut prendre naissance aux dépens de la cellulose; 2° que, dans le développement ultérieur de ces canaux,

des cellules paraissent se détruire par déliquescence chez quelques plantes, mais qu'alors les canaux renferment toujours une matière que son insolubilité dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther conduit à regarder, non comme de la résine, mais comme du mucilage végétal; celui-ci est probablement dérivé par déliquescence de la cellulose, car ces deux matières paraissent avoir une composition analogue, et d'ailleurs un passage de ce genre s'opère plus souvent dans les plantes; 3<sup>o</sup> que l'on rencontre toujours du tannin, ou du moins des substances qui donnent la réaction du tannin, dans les plantes qui sécrètent de la résine, et que la place où ces deux matières (résine et tannin) se trouvent rend probable entre elles l'existence d'une relation intime; 4<sup>o</sup> que, dans presque toutes les plantes soumises à mon examen, les résines, à l'état bien constitué, sont confinées exclusivement dans des cavités ou des organes (vaisseaux) renfermant de l'air; d'où il suit qu'elles ont besoin de l'action de l'air pour se former.

Ces observations confirment donc les résultats déduits de l'étude du *Pinus Laricio*. La conclusion générale à en tirer, c'est que les résines (au moins les résines de terpènes), là où elles existent normalement, ne doivent pas leur origine à la désorganisation de la cellulose ou à la transformation de l'amidon, mais qu'elles se forment par l'action de l'air sur une matière qui prend naissance dans le dédoublement de corps appartenant, comme la plupart des tannins, à la classe des glucosides. Il est probable qu'un grand nombre d'huiles essentielles, par exemple celle du *Citrus Aurantium*, plante contenant aussi beaucoup de tannin, se forment de la même manière.

Une foule de faits connus sont d'accord avec ces conclusions. C'est ainsi que des huiles essentielles ou des résines prennent naissance dans le dédoublement de beaucoup de glucosides, par exemple, de la saponine, de la sénégine, de la cyclamine, de la smilacine, de la convallarine, etc. Plusieurs glucosides peuvent être dédoublés par des corps albuminoïdes: tel est le cas de l'amygdaline, de l'aesculine, de la salicine, du tannin de la noix de galle, qui tous se dédoublent sous l'influence de

l'émulsine. Et pour ce qui regarde plus particulièrement les glucosides existant dans les Conifères, la même propriété se retrouve chez la pinipicine, d'après M. Kawalier, et chez la coniférine, d'après M. Kubel. Entre les formules que ces chimistes ont assignées aux deux matières en question, il existe un certain rapport; de sorte que, si l'on considère que la coniférine se rencontre dans le cambium et dans l'écorce, la pinipicine dans l'écorce et dans les feuilles, et si l'on tient compte en même temps de la présence de l'acide oxalique, il devient très probable que la transformation suivante s'opère dans la plante :



Dans une décoction aqueuse d'élémi (et aussi dans celle de dammar) j'ai trouvé une matière qui se comportait à la façon de ces glucosides, car, par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, elle se laissait transformer en résine, huile essentielle et glucose.

## II.

Pour sujet de l'étude chimique j'ai choisi principalement la résine dammar, parce qu'elle se trouve dans le commerce à un assez grand degré de pureté et qu'elle n'a subi aucun traitement artificiel, comme cela est le cas pour la résine ordinaire ou du pin. La résine que j'ai employée avait les caractères qui sont indiqués pour le dammar des Indes orientales (du *Dammara orientalis*), et comme cette sorte est d'ailleurs la seule qui se trouve communément dans le commerce d'Europe, j'ai cru pouvoir y rapporter ma résine.

1. J'essayai d'abord, à l'exemple de la plupart des expérimentateurs, de séparer la résine en ses divers principes constituants à l'aide du traitement par des dissolvants variés, tels que l'eau, le benzol, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther,

l'alcool, l'alcool amylique, l'essence de pétrole, l'acétone et l'acide acétique; mais j'arrivai à la même conclusion que M. Hlasiwetz dans ses recherches sur les gommés-résines, savoir, qu'on ne trouve ainsi que les résultats déjà connus. Plus on emploie de dissolvants, plus on obtient de principes constituants, au moins en apparence, car ces principes ne préexistent pas dans la résine, mais se forment pendant le traitement même. Ce qui me satisfait le mieux, ce fut le traitement par l'alcool <sup>1)</sup>, qui séparait assez nettement la résine en deux parties. La partie soluble dans l'alcool, — une matière résineuse jaune, fondant bien au-dessous de 100°, — donna en moyenne à l'analyse élémentaire par le chromate de plomb la composition centésimale suivante: C 79,358, H 11,296, O 9,346. La partie non soluble dans l'alcool, — une poudre légère, blanche, à point de fusion élevé, — donna: C 87,593, H 11,949, O ou perte 0,458; on peut donc la regarder comme ne contenant pas d'oxygène. Cette dernière partie (terpène), dissoute dans l'éther et exposée à l'air, fournit une matière plus résinoïde, qui, bien que n'ayant pas une composition constante, contenait plus d'oxygène, mais ne devenait pas identique, quant au rapport entre le carbone et l'hydrogène, avec la première partie.

Avec la partie soluble dans l'alcool, je préparai les combinaisons potassique, cuivrique et plombique; une combinaison argentique ne put être obtenue de la même manière sans décomposition, ce que j'attribue à la présence constante d'une trace de matière volatile <sup>2)</sup> ayant la propriété de réduire l'argent de ses combinaisons. La proportion de métal contenue dans les trois combinaisons précitées, mise en rapport avec les résultats des analyses élémentaires, conduisit aux formules empiriques suivantes:

|   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| $\frac{C_{36} H_{60} O_3}{\text{calculé.}}$ | $\frac{C_{36} H_{59} KO_3}{\text{calculé.}}$ | $\frac{C_{36} H_{58} CuO_3}{\text{calculé.}}$ | $\frac{C_{36} H_{58} PbO_3}{\text{calculé.}}$ |
| $\frac{\text{trouvé.}}$                     | $\frac{\text{trouvé.}}$                      | $\frac{\text{trouvé.}}$                       | $\frac{\text{trouvé.}}$                       |
| 80 C 79,358                                 | 6,766 K 7,036                                | 10,542Cu10,48                                 | 27,785Pb27,879                                |
| 11 H 11,296                                 |  |   |   |
| 8 O 9,346                                   |  |   |   |

<sup>1)</sup> Par là j'entends toujours l'alcool dit absolu.

<sup>2)</sup> Cette matière volatile passe en partie, mais toujours en petite quantité, quand on distille la résine avec l'eau, l'alcool, le chlorure de zinc, la potasse, etc.; ce n'est pas un aldéhyde.

La partie soluble dans l'alcool fut chauffée pendant longtemps avec une dissolution alcoolique de potasse; en ajoutant ensuite 1° de l'eau, j'obtins une combinaison potassique contenant 11,663 % de potassium; après que le potassium eut été enlevé par l'acide sulfurique étendu, l'analyse élémentaire donna C 75,722, H 10,368, O 13,910; en ajoutant 2° de l'acide chlorhydrique étendu, il se précipita une poudre blanché, qui avait pour composition élémentaire: C 71,159, H 10,467, O 18,374. On peut donc adopter pour formules empiriques:

| $C_{36}H_{60}O_5$ |         | $C_{36}H_{56}K_2O_5$ |         | $C_{36}H_{62}O_7$ |         |
|-------------------|---------|----------------------|---------|-------------------|---------|
| calculé.          | trouvé. | calculé.             | trouvé. | calculé.          | trouvé. |
| 75,524 C          | 75,722  | 12,069 K             | 11,663  | 71,287 C          | 71,159  |
| 10,489 H          | 10,368  |                      |         | 10,231 H          | 10,467  |
| 13,987 O          | 13,910  |                      |         | 18,482 O          | 18,374  |

J'ai préparé encore une combinaison de la résine avec l'acide acétique; cette combinaison cristallisait, se dissolvait dans l'alcool et pouvait être neutralisée par une dissolution alcoolique de potasse; mais la plus légère trace d'eau, même la vapeur d'eau atmosphérique, la décomposait, en mettant l'acide acétique en liberté; elle ne put être obtenue sous une forme propre à l'analyse. Des expériences ayant pour but d'introduire l'argent dans la combinaison à la place du potassium, ne donnèrent pas le résultat désiré.

2°. J'essayai maintenant l'oxydation de la résine par le permanganate de potasse, en faisant varier les conditions et en opérant dans un appareil disposé de manière à pouvoir recueillir tous les produits formés; la détermination quantitative de ces produits ne fut toutefois pas possible. Après quelques essais dans des conditions diverses de température, de pression, de concentration du réactif, etc., je m'en tins à une dissolution neutre de 15 grammes de permanganate de potasse pur par litre, que je fis agir sur la résine à une température d'environ 100°. Il en résulta un liquide jaune, trouble, ne devenant pas limpide par la filtration. Une petite portion A de ce liquide fut distillée avec de l'acide sulfurique; le produit de la distillation, qui avait une réaction acide, donna, par saturation avec le carbonate de baryte,

une combinaison barytique cristallisable, qui, après des cristallisations répétées, contenait 48,708 % de barium; cette composition du sel barytique, ainsi que l'odeur de l'acide libre et son action réductrice sur les sels d'argent, me le firent regarder comme de l'acide propionique: la combinaison barytique aurait dû contenir dans ce cas 48,409 % de barium. Une portion B plus grande fut précipitée par l'acide acétique; le précipité était soluble en partie dans l'éther, en partie dans l'alcool, en partie dans l'eau. Les deux premières parties n'étaient pas de nature acide; la dernière contenait du potassium et du manganèse, et elle répandait par la combustion une odeur qui ne différait pas sensiblement de celle que donne l'acide tartrique quand on le chauffe. Les matières obtenues étaient toutefois en quantités trop petites pour qu'on pût en faire une étude plus complète.

Au liquide filtré provenant de B j'ajoutai de l'acide sulfurique étendu, ce qui donna lieu à un précipité C, constituant une substance acide, amorphe, soluble dans l'éther; je fis entrer cette substance en combinaison avec le potassium et avec l'argent, et déterminai la proportion du métal; les résultats de ce dosage, combinés avec ceux des analyses élémentaires, conduisirent à la formule empirique  $C_{20}H_{32}O_6$ , comme le montrent les chiffres suivants:

| $C_{20}H_{32}O_6$ | $C_{20}H_{30}K_2O_6$ | $C_{20}H_{31}KO_6$ | $C_{20}H_{30}Ag_2O_6$ |
|-------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| calculé.          | trouvé.              | calculé.           | trouvé.               |
| 65,217 C          | 65,238               | 17,58 K            | 17,80                 |
| 8,695 H           | 8,626                | 9,63 K             | 9,66                  |
| 26,088 O          | 26,136               | 37,124 Ag          | 37,154                |

Le liquide séparé de C par la filtration fut saturé par la baryte; il en résulta un précipité D, qui, outre le sulfate de baryte, contenait encore des combinaisons barytiques d'acides organiques. Après que D eut été éloigné par filtration, le liquide fut légèrement acidifié par l'acide acétique et ensuite précipité par l'acétate de plomb. Ce précipité E, soumis à l'analyse élémentaire et au dosage du plomb, donna des nombres qui tantôt



conduisaient à la formule  $C_{10}H_{14}PbO_6$ , tantôt s'accordaient mieux avec la formule  $C_{12}H_{18}PbO_8$  :

| $C_{10}H_{14}PbO_6$ |    |         | $C_{12}H_{18}PbO_8$ |    |         |
|---------------------|----|---------|---------------------|----|---------|
| calculé.            |    | trouvé. | calculé.            |    | trouvé. |
| 27,459              | C  | 27,823  | 28,973              | C  | 28,970  |
| 3,203               | H  | 3,741   | 3,621               | H  | 4,049   |
| 47,368              | Pb | 46,643  | 41,649              | Pb | 41,671  |
| 21,970              | O  | 21,793  | 25,757              | O  | 25,310  |

Dans le liquide séparé de E par la filtration, l'acétate basique de plomb détermina un nouveau précipité F, qui, d'après les résultats moyens de l'analyse élémentaire et du dosage du plomb, pouvait être représenté par la formule  $C_6H_8PbO_6$  :

| calculé. |    | trouvé. |
|----------|----|---------|
| 18,799   | C  | 18,734  |
| 2,089    | H  | 2,585   |
| 54,047   | Pb | 54,316  |
| 25,065   | O  | 24,365  |

3. Les expériences que j'exécutai pour opérer la réduction en carbure hydrique de la partie oxygénée de la résine dammar, ne furent pas couronnées de succès. L'hydrogène à l'état naissant, pas plus que le sodium, ne produisit l'effet désiré. La distillation sèche, avec ou sans addition d'alcalis, resta également sans résultat satisfaisant.

4. J'essayai alors d'obtenir des produits de substitution, en faisant agir successivement le chlore, l'acide chlorhydrique, le chlorure de phosphore, le brome, l'iode, l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Le chlore gazeux, en présence de l'eau, ne donna pas le produit cherché. Chauffée doucement avec du peroxyde de manganèse en poudre et de l'acide chlorhydrique, puis lavée, séchée et traitée par l'éther, la résine céda à celui-ci un produit chloré, qui, après avoir été dissous dans l'alcool bouillant et

s'en être précipité de nouveau par le refroidissement, donna à l'analyse les résultats suivants :

| $C_{20} H_{31} Cl O_2$ |         |
|------------------------|---------|
| calculé.               | trouvé. |
| 70,9094 C              | 70,924  |
| 9,1591 H               | 9,262   |
| 10,4768 Cl             | 10,2192 |
| 9,4545 O               | 9,5948  |

Cette matière était neutre aux réactifs colorés, n'abandonnait pas son chlore quand on la chauffait avec des dissolutions alcalines, et ne l'échangeait même pas pour l'hydrogène sous l'action prolongée de l'amalgame de sodium et de l'eau. Fondue avec l'hydrate de potasse, elle laissait dégager de l'hydrogène.

Par l'action de l'acide chlorhydrique, soit en solution aqueuse soit en solution alcoolique, il se forma, outre une petite quantité d'une matière liquide violette, un produit contenant du chlore et auquel l'analyse assigna la composition suivante :

| $C_{36} H_{61} Cl O_4$ |         |
|------------------------|---------|
| calculé.               | trouvé. |
| 72,911 C               | 72,654  |
| 10,295 H               | 10,256  |
| 5,991 Cl               | 5,327   |
| 10,802 O               | 11,763  |

Ce composé n'avait pas la réaction acide, et, par l'ébullition avec des dissolutions aqueuses ou alcooliques des alcalis, il ne s'emparait pas du métal alcalin et ne cédait pas du chlore.

Traitée par le pentachlorure de phosphore, la résine donna naissance, probablement par suite de la formation d'acide chlorhydrique, au liquide violet dont il a été question ci-dessus, et en même temps à un produit chloré et oxygéné et à une combinaison avec l'acide phosphorique.

Il est digne de remarque que M. Cloëz a aussi obtenu dernièrement un liquide violet en traitant l'eucalyptol par l'acide chlorhydrique, et qu'il donne pour l'eucalyptol la formule  $C_{12}H_{20}O$ , qui est précisément le tiers de celle que j'ai trouvée pour la partie oxygénée de la résine dammar. La formation d'une matière violette par l'acide chlorhydrique s'observe d'ailleurs chez beaucoup de terpènes et de résines de terpènes.

Avec l'iode, mais surtout avec le brome, j'obtins un produit de substitution, qui paraissait contenir le maximum de brome, et dont la formule peut être :

|                       |    |         |
|-----------------------|----|---------|
| $C_{20}H_{23}Br_4O_4$ |    |         |
| calculé.              |    | trouvé. |
| 36,80                 | C  | 35,89   |
| 4,28                  | H  | 4,14    |
| 49,07                 | Br | 48,66   |
| 9,85                  | O  | 11,31   |

L'action du brome est très énergique; il se forme beaucoup d'acide bromhydrique (comme cela a lieu aussi, d'après Laurent, quand le brome réagit sur la naphthaline), et c'est probablement à cet acide qu'était due la production d'une petite quantité d'un liquide rouge de fuchsine, qui devint ensuite d'un vert foncé.

L'action de l'acide sulfurique fournit un produit de substitution susceptible d'entrer en combinaison avec les métaux, et pour lequel l'analyse conduisit aux formules suivantes :

|                      |                            |                             |
|----------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $C_{103}H_{174}SO_3$ | $C_{103}H_{172}K_2SO_3$    | $C_{216}H_{346}BaS_2O_{16}$ |
| calculé.             | calculé.                   | calculé.                    |
| trouvé.              | trouvé.                    | trouvé.                     |
| 79,509 C             | 4,585 K                    | 4,035 Ba                    |
| 78,729               | 4,490                      | 3,987                       |
| 10,674 H             | $C_{216}H_{347}KS_2O_{16}$ |                             |
| 10,989               | calculé.                   | trouvé.                     |
| 1,963 S              | 1,186 K                    | 1,069                       |
| 1,825                |                            |                             |
| 7,854 O              |                            |                             |
| 8,457                |                            |                             |

L'acide nitrique donna naissance à une combinaison nitreuse,

qui avait une réaction acide, une saveur très amère et une couleur orangée, et qui se dissolvait dans l'alcool ainsi que dans l'eau. Les résultats des analyses élémentaires s'accordaient en moyenne avec la formule suivante :

|                    |         |
|--------------------|---------|
| $C_{10}H_{15}NO_3$ |         |
| calculé.           | trouvé. |
| 60,914 C           | 60,332  |
| 7,614 H            | 8,392   |
| 7,106 N            | 6,900   |
| 24,366 O           | 24,376  |

Différentes combinaisons avec le potassium, le sodium, l'argent et le plomb contenaient une proportion de métal exprimée par les chiffres suivants :

|                      |                       |                              |
|----------------------|-----------------------|------------------------------|
| $C_{10}H_{14}KNO_2O$ | $C_{10}H_{14}NaNO_2O$ | $C_{40}H_{57}Na_34(NO_2)O_4$ |
| calculé.    trouvé.  | calculé.    trouvé.   | calculé.    trouvé.          |
| 16,638 K    16,325   | 10,502 Na    10,381   | 8,079    Na    7,72          |

|                       |                            |                            |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| $C_{10}H_{14}AgNO_2O$ | $C_{20}H_{29}Ag2(NO_2)O_2$ | $C_{20}H_{28}Pb2(NO_2)O_2$ |
| calculé.    trouvé.   | calculé.    trouvé.        | calculé.    trouvé.        |
| 35,519 Ag    35,386   | 21,552 Ag    21,245        | 34,557    Pb    34,531     |

|                              |
|------------------------------|
| $C_{20}H_{26}Pb_22(NO_2)O_2$ |
| calculé.    trouvé.          |
| 51,492    Pb    51,812       |

Ni avec cette matière nitreuse, ni avec aucun des autres produits de substitution, je n'ai réussi à remplacer par l'hydrogène le résidu substitué; le brome lui-même n'avait pas d'action sur cette matière nitreuse. Pas plus que ses combinaisons avec les métaux, elle ne détonait par la chaleur <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Sur les différentes méthodes employées pour obtenir les produits indiqués, on peut voir ma dissertation: *Bijdrage tot de kennis van het ontstaan en de chemische constitutie der zoogenaamde terpeenarsen*, Leyde, 1871, chez P. Somerwil.

5. En comparant la composition et les caractères des combinaisons obtenues avec ceux des différentes classes connues de corps, je suis amené à conclure que la partie oxygénée de la résine dammar doit être rangée parmi les phénols. Elle possède en effet, comme ceux-ci, en partie les propriétés des acides, en partie les propriétés des alcools. Les combinaisons auxquelles elle donne lieu sous l'action des alcalis n'ont pas de stabilité et sont décomposées par l'eau; de même que les phénols, elle peut former des combinaisons avec les acides, par exemple avec l'acide acétique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, lesquelles combinaisons conservent le caractère phénolique, en ce sens, qu'elles contiennent encore de l'hydrogène susceptible d'être remplacé par les métaux; soumise à l'action du pentachlorure de phosphore, elle donne naissance à une combinaison avec l'acide phosphorique, propriété qu'on assigne aussi aux phénols; enfin, pas plus que ceux-ci, elle ne perd de l'hydrogène quand on l'oxyde.

6. L'élémi et l'animé se sont comportés, sous le rapport qualitatif, à peu près comme le dammar. A l'oxydation, l'élémi donna des produits dont l'analyse élémentaire conduisit à des formules identiques avec celles que le dammar avait fournies, par exemple:

| $C_{20} H_{32} O_6$ |   |         | $C_6 H_8 Pb O_6$ |    |         |
|---------------------|---|---------|------------------|----|---------|
| calculé.            |   | trouvé. | calculé.         |    | trouvé. |
| 65,217              | C | 64,416  | 18,799           | C  | 18,723  |
| 8,695               | H | 8,691   | 2,089            | H  | 2,549   |
| 26,088              | O | 26,893  | 54,047           | Pb | 54,406  |
|                     |   |         | 25,065           | O  | 24,322  |

Le terpène liquide et volatil, obtenu en distillant l'élémi avec l'eau, était fortement coloré en violet par l'acide chlorhydrique. La décoction aqueuse de ce baume contenait une matière inodore, qui ne donnait pas la réaction de l'acide tannique, et qui à l'ébullition ne réduisait pas la liqueur cuivreuse de Fehling; cette matière ne put être obtenue à l'état cristallin.

L'acide sulfurique concentré la colorait en violet pourpre; bouillie avec de l'acide sulfurique étendu, elle se transforma en une poudre blanche, qui à l'égard des dissolvants se comportait comme la résine élémi, et en un corps liquide, volatil, à odeur forte (huile d'élémi), tandis que l'eau tenait encore en dissolution une substance qui réduisait la liqueur cuivreuse de Fehling. L'ensemble de ces faits rend probable que la matière en question était un glucoside, qui, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et chaud, s'est dédoublé en glucose, résine et terpène. Une trace d'une matière analogue se trouvait également dans une décoction aqueuse de la résine dammar.

7. En rapprochant sous forme de tableau les formules empiriques de ces combinaisons, on obtient les deux groupes suivants. Pour mieux mettre les rapports en évidence, les formules du second groupe ont été calculées, autant que possible, avec vingt atomes de carbone.

#### Partie oxygénée.

|  |  |   |
|--|--|---|
| Par extraction avec l'alcool.                              | $C_{36} H_{60} O_3$  | $C_{36} H_{59} K O_3$<br>$C_{36} H_{58} Cu O_3$<br>$C_{36} H_{58} Pb O_3$                     |
| Par traitement avec une dissolution alcoolique de potasse. | $C_{36} H_{60} O_5$<br>$C_{36} H_{62} O_7$                                   | $C_{36} H_{58} K_2 O_5$   |
| Par oxydation avec le permanganate de potasse.             | $C_{12} H_{20} O_8$<br>$C_6 H_{10} O_6$<br>$C_3 H_6 O_2$ (acide propionique) | $C_{12} H_{18} Pb O_8$<br>$C_6 H_8 Pb O_6$  |
| Par l'acide chlorhydrique.                                 | $C_{36} H_{61} Cl O_4$   |   |
| Par l'acide sulfurique concentré.                          | $C_{108} H_{174} SO_8$   | $C_{108} H_{172} K_2 SO_8$<br>$C_{216} H_{347} KS_2 O_{16}$<br>$C_{216} H_{346} BaS_2 O_{16}$ |

Partie non oxygénée.

|  |   |                            |                                 |
|--|---|----------------------------|---------------------------------|
| Résidu de l'extraction par l'alcool.           | } | $C_{20} H_{32}$            |                                 |
| Par oxydation avec le permanganate de potasse. |   | $C_{20} H_{32} O_6$        | $C_{20} H_{31} Ag O_6$          |
| Par le chlore.                                 | } | $C_{10} H_{16} O_6$        | $C_{20} H_{30} Ag_2 O_6$        |
| Par le brome.                                  |   | $C_{20} H_{31} Cl O_2$     | $C_{10} H_{14} Pb O_6$          |
| Par l'acide nitrique.                          |   | $C_{20} H_{28} Br_4 O_4$   | $C_{20} H_{29} Ag 2(NO_2)O_2$   |
|  |   | $C_{20} H_{30} 2(NO_2)O_2$ | $C_{20} H_{28} Ag_2 2(NO_2)O_2$ |
|  |   | $C_{20} H_{30} 2(NO_2)O_2$ | $C_{20} H_{26} Pb_2 2(NO_2)O_2$ |

Les résultats de l'étude chimique reviennent donc en résumé à ceci: 1° que la résine dammar est composée, comme beaucoup d'huiles essentielles et quelques autres résines et baumes, d'un hydrocarbure et de matières contenant de l'oxygène, avec cette différence qu'ici l'hydrocarbure est solide, tandis que dans d'autres cas, par exemple chez l'élémi, il est liquide. Si l'on regarde le dammar comme le type des résines ou baumes des Conifères, on peut supposer qu'une composition analogue se retrouve dans tous les baumes ou résines de cette famille, et comme l'élémi a fourni des résultats peu différents de ceux du dammar, on ne se hasarde peut-être pas trop en conjecturant qu'il en est encore de même pour beaucoup d'autres résines de terpènes, sinon pour toutes.

2°. Que les méthodes ayant pour but une séparation n'apprennent rien de nouveau, et que, pour jeter du jour sur la constitution des résines, il est nécessaire de recourir aux méthodes d'oxydation et de substitution.

3°. Que la partie oxygénée du dammar ne doit pas être considérée comme un acide, mais comme une matière *analogue* aux phénols, dans laquelle deux des atomes d'oxygène seulement sont liés comme dans les phénols. Le troisième atome paraît être lié d'une autre manière ou se trouver sous un autre état; peut-

être cette circonstance est-elle en connexion avec la propriété de la résine de devenir électrique par le frottement, propriété qui fait défaut aux produits d'un degré d'oxydation plus élevé.

4°. Que la partie oxygénée de la résine ne doit pas être regardée comme un produit direct de l'oxydation d'un terpène, mais, — ce que je vais maintenant essayer de montrer, — comme ayant des rapports avec les terpènes et comme se plaçant avec eux entre la série grasse et la série aromatique.

Ce dernier point est assez généralement admis pour les terpènes, 1° parce qu'ils sont intermédiaires entre le diamylène  $C_{10}H_{20}$ , terme de la première série, et le cymol  $C_{10}H_{14}$ , terme de la seconde série; 2° parce que leurs produits d'oxydation, par exemple l'acide formique  $CH_2O_2$  et l'acide téréphtalique  $C_8H_6O_4$ , appartiennent toujours à l'une de ces deux séries; enfin 3° parce qu'ils peuvent s'unir à quatre atomes d'une matière univalente et sont par conséquent quadrivalents, ou parce qu'ils renferment, comme on l'admet aussi pour les corps de la série aromatique, des atomes de carbone liés entre eux par plus d'une unité d'affinité.

Les deux groupes de combinaisons obtenus dans mes expériences sur la résine avaient montré: que l'un peut être dérivé d'un hydrocarbure  $C_6H_{10}$  et l'autre de  $C_{10}H_{16}$ ; que dans les différentes opérations auxquelles je les avais soumis il y avait toujours quatre unités d'affinité entrant en jeu, et que dans l'oxydation il y avait disjonction des molécules unies en combinaisons polymères. Il en résultait l'indication d'un rapport entre les deux hydrocarbures fondamentaux d'où ces groupes peuvent être dérivés, et par conséquent aussi une suggestion pour l'établissement de formules propres à exprimer ce rapport. Tenant compte, en outre, des autres propriétés assignées aux terpènes en général, je cherchai donc à obtenir une formule capable d'expliquer: 1° les relations des terpènes tant avec la série aromatique qu'avec la série grasse; 2° leur propriété de ne s'unir qu'avec quatre atomes d'une matière univalente; 3° la formation de deux monochlorhydrates chimiquement distincts; 4° la facilité avec laquelle les terpènes donnent naissance à des polymères.



Dans cette recherche, le point de départ me paraissait devoir être pris dans les formules de constitution des corps aromatiques, et comme, parmi toutes les formules proposées pour cette classe de corps, celle de M. Kékulé mérite, à mon avis, la préférence, c'est sur elle que je m'appuyai. Or, dans la chaîne benzolique fermée, Pl. IX fig. 1, il suffit de supprimer entièrement une des liaisons doubles et de saturer par l'hydrogène les unités d'affinité devenues libres, pour obtenir le groupe  $C_6H_{10}$ , fig. 2. En opérant de même sur la formule de constitution donnée par M. Erlenmeyer pour la naphthaline, fig. 3, on trouve  $C_{10}H_{16}$ , fig. 4.

Ces formules fig. 2 et fig. 4 permettent d'expliquer, non-seulement les combinaisons obtenues par moi, mais aussi les propriétés des terpènes en général, et la formation des matières auxquelles ils ont donné naissance dans les mains d'autres chimistes; elles établissent par conséquent une relation entre les terpènes et les résines de terpènes, mais une relation différente de celle qui était supposée jusqu'ici. Ce qui les recommande tout spécialement, c'est que, grâce à elles, tout s'explique sans qu'on soit obligé d'admettre des combinaisons non saturées, dont l'existence est très improbable.

Le caractère particulier des corps de la série aromatique, savoir, la liaison alternativement simple et double des atomes de carbone, est ici conservé, ce qui ressort surtout quand, au lieu d'écrire la formule en ligne droite, on lui laisse la forme d'un hexagone. La présence de  $CH_3$  (méthyle), qui trouve un soutien dans cette observation de M. Lieben, que l'essence de térébenthine donne beaucoup d'iodoforme lorsqu'on la traite par l'iode et l'hydrate de potasse, montre le rapport avec la série des acides gras. La conservation de deux liaisons doubles, qui, réduites à des liaisons simples, laissent encore quatre unités d'affinité disponibles, explique de la façon la plus naturelle la propriété de pouvoir s'unir à quatre atomes d'une matière univalente. De cette manière il peut se former: par l'adjonction de 4 H (Berthelot),  $C_{10}H_{20}$  (fig. 5); par l'adjonction de 2 (H O H), la terpine  $C_{10}H_{20}O_2$  (fig. 6), qui, ainsi que la figure l'indique, doit être regardée comme un pseudo-glycol,

attendu que l'hydroxyle n'est pas uni à  $\text{C H}_2$ , mais à  $\text{C H}$  (Markownikoff); par l'adjonction de  $2 \text{ H Cl}$ , le dichlorhydrate de terpène  $\text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{Cl}_2$  (fig. 7); par l'adjonction de  $2 (\text{Cl O H})$ , la dichlorhydrine de terpène  $\text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{Cl}_2 \text{O}_2$  (fig. 8) (Wheeler); cette formule rend compte en même temps de l'analogie que M. Wheeler admet entre cette dichlorhydrine et celle qu'on peut préparer au moyen de la naphthaline. La formation de deux monochlorhydrates, fig. 9 et 10, est toute naturelle si l'on admet, avec M. Markownikoff, que les atomes exercent l'un sur l'autre une action différente suivant la position qu'ils occupent dans la molécule: dans l'un des cas, en effet, le chlore se trouve plus rapproché du groupe méthylique, dans l'autre, il est plus voisin de l'atome de carbone qui est lié uniquement à du carbone.

Enfin, les liaisons doubles expliquent encore très simplement la formation des polymères (voir fig. 14). Les autres formules de la planche sont également faciles à déduire. Ainsi, par exemple, il a été montré par M. Berthelot, qu'en chauffant le monochlorhydrate cristallin avec du stéarate de potasse, il se forme un hydrocarbure  $\text{C}_{10} \text{H}_{16}$  autrement constitué, pouvant à son tour donner naissance à un monochlorhydrate, qui, chauffé avec du benzoate de soude, fournit un nouveau carbure  $\text{C}_{10} \text{H}_{16}$ , ayant la propriété de se convertir en camphre sous l'influence du noir de platine. Or, on peut se figurer que, lorsque la décomposition se fait avec ménagement, par exemple au moyen des solutions alcalines faibles, le chlore et l'hydrogène sont enlevés là où ils s'étaient fixés pour donner naissance au monochlorhydrate, de sorte qu'alors l'hydrocarbure primitif sera reproduit; tandis que si l'on emploie des agents de décomposition plus énergiques, secondés par l'action de la chaleur, le chlore et l'hydrogène pourront être enlevés tous les deux à un même sommet du groupe, d'où résultera nécessairement une transposition partielle des atomes. On obtiendra de cette manière la fig. 11, d'où dérivera ensuite la fig. 12. Cette dernière est, à ce qu'il me semble, très propre à expliquer les propriétés du camphre: elle montre clairement, entre autres, comment il donne naissance, par soustraction d'eau, au cymol (méthylpropyl-

benzol) fig. 13. La fig. 14 met encore en évidence que les polymères conservent toujours deux liaisons doubles, et qu'ils peuvent par conséquent être considérés comme quadrivalents; il est possible toutefois que, sans se résoudre en molécules plus simples, ils puissent fonctionner aussi comme sexvalents, ce qui expliquerait, par exemple, la formation du terpinol, fig. 15.

Ma formule montre encore la possibilité de la production d'acides contenant la même proportion de carbone, par ex. de l'acide camphrésinique fig. 16. Les autres acides, qui prennent naissance dans l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine, peuvent être représentés par les fig. 17 et 18.

Si, procédant comme il vient d'être indiqué pour  $C_{10}H_{16}$ , on forme de la même manière les polymères de  $C_6H_{10}$  (Pl. IX fig. 1), on obtient d'abord  $C_{12}H_{20}$  (fig. 2), et finalement  $C_{36}H_{60}$  (fig. 3). La fig. 4 montre comment les atomes d'oxygène de  $C_{36}H_{60}O_3$  (la partie oxygénée de la résine dammar), pourraient être placés aux deux extrémités de la formule, savoir, deux d'entre eux à l'état d'hydroxyle, comme dans les phénols, et le troisième d'une manière spéciale. D'après ce mode de représentation, la formation de phénols polyatomiques serait possible, et peut-être se réaliserait-elle par l'action d'une dissolution alcoolique de potasse ou, en général, par l'action de l'oxygène atmosphérique. Si l'oxydation donne lieu à la formation d'acides sans perte d'eau, il y aura toutefois, aussi bien pour les polymères de  $C_6H_{10}$  que pour ceux de  $C_{10}H_{16}$ , une certaine limite, qui ne pourra être franchie sans qu'ils se résolvent en molécules plus simples. De cette manière, les polymères de la fig. 1 pourront conduire aux fig. 6 et 5, les polymères de la fig. 10, aux fig. 11 et 12. Le dédoublement de la matière représentée par la fig. 5 peut ensuite avoir donné naissance à l'acide propionique; tandis que, pour le dire en passant, la relation qui existe entre la résine et l'acide succinique devient manifeste par la comparaison avec la fig. 8. La fig. 9 peut être la représentation du composé sulfurique que j'ai obtenu; elle montre que ce composé est le produit de trois actions différentes, savoir, 1<sup>o</sup> soustraction d'eau, 2<sup>o</sup> formation concomitante de polymères et

3° combinaison avec le reste sulfurique. La fig. 13 est l'une des extrémités de la formule du produit obtenu en faisant agir le brome, tandis que la fig. 14 représente l'une des extrémités du produit de l'action de l'acide nitrique. Ce produit nitreux, qui pourra peut-être aussi être obtenu avec d'autres terpènes, comble jusqu'à un certain point une lacune, car, jusqu'ici, les dérivés nitreux des terpènes étaient à peu près inconnus; en même temps il ne contribue pas peu à faire ressortir l'analogie avec les corps des séries aromatiques.

Si des recherches ultérieures confirment mes idées au sujet de la constitution des terpènes et des résines qui en dépendent, il deviendra assez probable qu'il existe aussi des corps se rattachant à une chaîne anthracénique ouverte; on pourrait alors donner à ces trois hydrocarbures fondamentaux les noms de *benzoterpène*, *naphtaterpène* et *anthraterpène*. Il y aurait peut-être lieu de considérer comme se rattachant à ce dernier: la morindine, la gentianine, l'antiarine  $C_{11}H_{10}O_5$  et l'acide quinotannique; la constitution de la dernière de ces matières pourrait alors, par exemple, être représentée par la fig. 21, celle des autres, par les fig. 19 et 20; ces figures laisseraient d'ailleurs prévoir encore beaucoup d'isomères, attendu que O' peut occuper différentes places dans la molécule sans que la formule empirique change. Les fig. 17 et 18 indiquent deux autres corps, dont la constitution est peut-être dérivable du naphtaterpène.

Il est bien entendu que la majeure partie des considérations émises en dernier lieu ne constitue que de simples hypothèses, dont la vérification exigera encore beaucoup de recherches. Je serais heureux si le présent travail pouvait engager d'autres chimistes à étudier ces matières avec soin, au point de vue de la constitution que j'ai proposée.

---

SUR LE

MOUVEMENT RECTILIGNE D'UN POINT  
MATÉRIEL,

PAR

P. VAN GEER.

I.

Si une force accélératrice émane d'un seul point fixe (foyer), et que sa grandeur dépende seulement de la distance, suivant une loi algébrique donnée  $\varphi(x)$ , et si, en outre, la vitesse initiale est dirigée selon la droite qui joint le point matériel au foyer, le mouvement aura lieu constamment suivant cette même ligne droite, et sera exprimé par la formule

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - \varphi(x) \dots \dots \dots (1)$$

où les forces *attractives* seront comptées comme positives, les forces *répulsives*, comme négatives.

Soit  $v_0$  la vitesse initiale à la distance  $x_0$  du foyer; il suit de (1):

$$v^2 - v_0^2 = - 2 \int_{x_0}^x \varphi(x) dx \dots \dots \dots (2)$$

Posons l'intégrale indéfinie

$$2 \int \varphi(x) dx = F(x) \dots \dots \dots (3)$$

il viendra:

$$v^2 - v_0^2 = - F(x) + F(x_0) \dots \dots \dots (4)$$

formule par laquelle la vitesse se trouve exprimée en fonction

de la distance. Elle donne en outre le temps sous forme d'une quadrature de la distance, et renferme par conséquent la solution complète du problème.

Distinguons maintenant les forces en deux genres, selon qu'elles croissent ou décroissent avec la distance, et examinons chaque cas en particulier.

Si la force croît avec la distance,  $F(x)$ , d'après (3), devient positif et croît aussi avec la distance. Par conséquent on aura

$$F(x) \geq F(x_0),$$

selon que

$$x \geq x_0,$$

de sorte que, d'après (4), la vitesse augmente quand la distance diminue, et réciproquement; tandis qu'elle atteint son maximum

$$v_0^2 + F(x_0) - F(o) = V^2$$

au moment où le mobile passe par le foyer.

Il pourra aussi, dans ce cas, être toujours satisfait à l'équation

$$v_0^2 = F(x) - F(x_0) \dots \dots \dots (5)$$

qui donne la distance maximum  $X$ , pour laquelle la vitesse est nulle. Le sens de la vitesse initiale n'a pas d'influence sur cette distance, puisque la vitesse entre au carré dans l'équation ci-dessus.

Si le foyer n'est pas de nature matérielle, s'il n'offre par conséquent aucun obstacle au mouvement du point matériel, ce mouvement sera toujours *périodique*. En supposant la vitesse initiale dirigée vers le foyer, le mobile se rapprochera de ce point avec une vitesse croissante et une attraction décroissante, y arrivera avec le maximum de vitesse  $V$ , et s'en éloignera ensuite avec une vitesse décroissante et une attraction croissante, jusqu'à ce qu'il atteigne la plus grande distance  $X$ , où la vitesse devient nulle; à partir de ce point, le mobile reviendra sur sa trajectoire, passera de nouveau par le foyer, atteindra de l'autre côté la même plus grande distance, et continuera indéfiniment à se mouvoir de cette manière. Chaque fois que le point matériel arrivera à la même distance du foyer, il possédera la même vitesse. Si la vitesse initiale est nulle, la distance *initiale* est en même

temps *la plus grande* distance. Si la vitesse initiale est dirigée en sens opposé du foyer, le point atteint d'abord sa plus grande distance  $X$  et revient ensuite vers le foyer; à cela près, le mouvement est le même.

Lorsque, toutes les autres conditions restant les mêmes, la force est répulsive,  $\varphi(x)$  change de signe, de sorte que l'équation (4) devient

$$v^2 - v_0^2 = F(x) - F(x_0). \dots \dots \dots (6)$$

Si la vitesse initiale est nulle ou opposée au foyer, le point continuera à s'éloigner du foyer, comme la formule l'indique, avec une vitesse croissante; il ne rétrogradera jamais. Mais si la vitesse initiale est dirigée vers le foyer, la distance et par conséquent aussi la vitesse diminueront, jusqu'à ce qu'on ait  $v = 0$ , pour

$$F(x) = F(x_0) - v_0^2,$$

où  $x$  peut être positif, nul ou négatif, suivant les valeurs diverses de  $v_0$ .

Le signe de  $x$  détermine si le point poursuivra sa route ou reviendra sur ses pas; mais, après cela, en aucun cas, le point ne rétrogradera plus. Seulement, si  $F(0) = 0$ , et que le point, en vertu de sa vitesse initiale, arrive juste au foyer sans vitesse aucune, il y restera pour toujours en repos.

Voyons maintenant le second cas, celui dans lequel la force décroît quand la distance augmente.

Si la force est attractive,  $\varphi(x)$  ne se compose que de termes positifs, qui décroissent quand  $x$  augmente, et où  $x$  se trouve par conséquent au dénominateur.  $F(x)$  devient par suite négatif et également décroissant pour  $x$  croissant. Le cas  $\varphi(x) = \frac{\mu}{x}$  ne fait pas exception à cette règle, si l'on écrit:

$$F(x) = -2\mu l \left(\frac{1}{x}\right).$$

En admettant le signe négatif dans  $F(x)$ , l'équation (4) prend la forme

$$v^2 - v_0^2 = F(x) - F(x_0) \dots \dots \dots (7)$$

où maintenant  $F(x) \geq F(x_0)$ ,  
selon que  $x \leq x_0$ .

Si la vitesse initiale tend vers le foyer, on a  $x < x_0$  et par conséquent  $v > v_0$ , jusqu'à  $v = \infty$  pour  $x = 0$ . Le point parviendra donc au foyer avec une vitesse infiniment grande, mais aussi il éprouvera en ce point une attraction infiniment grande. Qu'arrivera-t-il maintenant si le foyer ne présente aucun obstacle au mouvement? Evidemment, il y a ici un certain degré d'indétermination, attendu que la vitesse et l'attraction sont l'une et l'autre infiniment grandes. Mais si l'on considère que les fonctions  $\varphi(x)$  et  $F(x)$  contiennent toutes les deux les puissances inverses de  $x$ , et que la seconde est dérivée de la première par intégration, on voit que  $F(x)$  renferme toujours la puissance inverse à un degré inférieur, de sorte que

$$\frac{\varphi(x)}{F(x)} = \infty \quad \text{pour} \quad x = 0.$$

Par conséquent l'attraction aura le dessus, et le point matériel sera toujours arrêté dans son mouvement par le foyer. En dehors de tout calcul, il suffit de faire bien attention à la signification des grandeurs pour arriver à la même conclusion. En effet, une attraction *infinie* ne peut signifier rien autre chose qu'une attraction capable de résister à une vitesse infinie. Avec les lois d'attraction que nous considérons en ce moment, le mouvement ne peut donc jamais être périodique, mais doit toujours cesser lorsque le point matériel est parvenu au foyer. Cette propriété est d'ailleurs susceptible d'extension: dans un mouvement *curviligne* soumis aux mêmes lois, s'il arrive jamais que le point matériel coïncide avec le foyer, le mouvement finira en ce point. Cette coïncidence peut avoir lieu avec toutes les lois d'attraction dans lesquelles entrent des puissances inverses de la distance supérieures à la seconde; mais, comme on sait, elle ne saurait jamais se présenter avec la loi de la nature, parce que le foyer d'une section conique ne tombe jamais sur la ligne courbe même.

Revenons à la formule (7). Si la vitesse initiale tend à éloigner



le mobile du foyer,  $x$  augmente, par conséquent  $F(x)$  diminue, ainsi que  $v$ . La vitesse deviendra nulle lorsqu'on aura

$$F(x) = F(x_0) - v_0^2 \dots \dots \dots (8)$$

Dans le cas de  $v_0^2 > F(x_0)$ , il ne peut être satisfait à cette équation, de sorte qu'alors la vitesse ne devient jamais nulle, et que le mouvement continue avec une vitesse décroissante, dont la limite  $V$  est donnée par l'équation

$$V^2 = v_0^2 - F(x_0),$$

dans l'hypothèse de  $F(\infty) = 0$ . Pour  $v_0^2 = F(x_0)$  la limite de la vitesse est nulle, mais à une distance infiniment grande. C'est seulement lorsque  $v_0^2 < F(x_0)$ , qu'il y a une distance  $x$ , (donnée par (8)) où la vitesse est détruite et où le mouvement recommence en sens contraire. Le mouvement rétrograde est alors exprimé par la formule

$$v^2 = F(x) - F(x_0).$$

*Avec toute loi dépendant de la distance inverse, on peut donc indiquer une vitesse initiale finie pour laquelle le point mobile ne retourne jamais au foyer.*

Supposons maintenant la force accélératrice de nature répulsive;  $\varphi(x)$  et  $F(x)$  changent alors de signe, de sorte que l'équation du mouvement devient

$$v^2 - v_0^2 = -F(x) + F(x_0).$$

Si la vitesse initiale éloigne le mobile du foyer,  $x$  devient plus grand, par conséquent  $F(x)$  plus petit et  $v$  plus grand. La vitesse augmente donc, et elle a une limite  $V$  donnée par l'équation

$$V^2 = v_0^2 + F(x_0),$$

mais pour  $x = \infty$ . Quelle que soit la grandeur de la vitesse initiale, le point matériel, dans ce cas, s'éloignera donc du foyer avec une vitesse croissante.

Si le mouvement est dirigé vers le foyer,  $x$  diminue, et par suite  $F(x)$  augmente, de sorte que  $v$  décroît et devient zéro à la distance  $x$ , donnée par l'équation

$$F(x) = v_0^2 + F(x_0),$$

qui conduit toujours à une valeur finie, jusqu'à  $x = 0$  pour  $v_0 = \infty$ . Lorsque le point est parvenu à la distance  $x$ , avec la

vitesse zéro, il rebrousse chemin, et s'éloigne pour toujours du foyer conformément à la formule

$$v^2 = -F(x) + F(x_0).$$

Les lois naturelles connues ne fournissent que deux cas particuliers d'attraction. Dans l'un, elle est en raison directe de la distance, dans l'autre, en raison inverse du carré de la distance.

La première supposition donne la projection du mouvement circulaire uniforme sur un diamètre. Le rayon du cercle est le plus grand écart à partir du foyer, savoir, d'après (5),

$$X = \sqrt{\frac{v_0^2}{\mu} + x_0^2},$$

où  $\mu$  représente l'attraction à l'unité de distance. De même, la vitesse uniforme dans le cercle est la plus grande vitesse du point mobile, par conséquent

$$V = \sqrt{v_0^2 + \mu x_0^2} = \frac{X}{\sqrt{\mu}},$$

d'où suit pour la période entière du mouvement :

$$T = \frac{2\pi X}{V} = 2\pi \sqrt{\mu}.$$

Dans la seconde supposition, on a

$$\varphi(x) = \frac{\mu}{x^2}, \quad F(x) = -\frac{2\mu}{x}.$$

Par conséquent, si

$$v_0^2 > \frac{2\mu}{x_0},$$

le point s'éloignera pour toujours du foyer. Pour

$$v_0^2 = \frac{2\mu}{x_0}$$

la limite de la vitesse sera zéro, mais à une distance infinie. La vitesse initiale a alors précisément une valeur telle que, si elle n'était pas dirigée suivant le rayon vecteur, mais obliquement à ce rayon, la trajectoire passerait de la forme elliptique, par la forme parabolique, à la forme hyperbolique.

Si aucune circonstance étrangère n'intervenait, un projectile

lancé verticalement de bas en haut à la surface de la terre, avec une vitesse d'environ 11,000 mètres, ne reviendrait jamais vers notre planète.

## II.

Nous abordons maintenant le cas où le mouvement s'opère dans un milieu résistant, mais nous n'aurons égard qu'au mouvement de *translation* du corps, mouvement qui est le même que celui de son centre de masse. La résistance est autre pour des corps différents, et autre aussi pour des mouvements différents. La manière dont elle dépend de la forme du corps en mouvement ne peut être déterminée que par la voie expérimentale et pour chaque espèce de corps en particulier. Mais ces coefficients, qui dépendent de la forme, restent constants pour tous les mouvements d'un même corps, au moins si la constitution du corps et celle du milieu ne changent pas pendant le mouvement. S'il en est autrement, on doit tenir compte de ces changements. C'est ainsi que des coefficients, qui pour un milieu homogène sont constants, deviennent, en cas de densité variable, des fonctions de la distance.

La manière dont la résistance dépend du mouvement lui-même, c'est-à-dire, de la vitesse relative du mobile et du milieu, n'est pas moins difficile à assigner. La théorie et l'expérience se sont unies pour résoudre ce problème, mais jusqu'ici elles n'ont fourni que peu de lumières. Newton, partant de considérations théoriques simples, regardait la résistance comme proportionnelle au carré de la vitesse. Hagen déduisit de ses expériences, qu'elle s'exprime en fonction des première, deuxième et troisième puissances de la vitesse. Poisson suppose la résistance proportionnelle à la première puissance de la vitesse pour les mouvements lents, et proportionnelle à la seconde puissance pour les mouvements rapides. Pour ce dernier cas on admet quelquefois la proportionnalité à la troisième puissance. Dans les calculs exacts, on prend tantôt la deuxième et la troisième puissance, tantôt la deuxième et la quatrième.

Toutes ces hypothèses manquent d'une base suffisamment solide. On n'arrive à aucun résultat satisfaisant en cherchant à déduire une loi d'une série d'expériences; pour toute loi choisie tant soit peu judicieusement, on peut trouver des expériences qui la confirment; et réciproquement, des séries d'observations appartenant à la même catégorie donnent quelquefois des résultats divergents pour la formule de la résistance. Des expériences exécutées avec soin, et répétées un grand nombre de fois, étaient représentées parfaitement par une formule donnée dans l'*Aide-mémoire d'artillerie navale* de La Fay, et pourtant cette formule, d'après le contrôle de la théorie, est inexacte. Il est aussi arrivé que, partant d'une hypothèse admise a priori, et cherchant à la vérifier par la comparaison avec une série d'observations, on a cru trouver un accord remarquable; mais on perdait de vue que les données numériques employées n'étaient pas *toutes* des résultats directs de l'expérience, que la plupart avaient été obtenues par interpolation suivant une loi toute différente de celle qu'on voulait déduire des observations. Bref, aucune loi déterminée ne peut encore être adoptée pour la résistance; aussi, dans les considérations qui suivent, se bornera-t-on à supposer que la résistance dépende de la vitesse suivant une loi indéterminée, exprimée par

$$w = f(v). \dots \dots \dots (1)$$

De la nature même du problème il suit toutefois que  $f(v)$  croît avec  $v$  d'une manière continue et indéfinie, de sorte que, développant en série, on peut poser:

$$f(v) = a + b v + c v^2 + d v^3 + e v^4 + \text{etc.} \dots \dots (2)$$

où les coefficients, tous positifs, dépendent de la forme du corps en mouvement, ainsi que de la densité du corps et du milieu. Ça et là, en manière d'éclaircissement ou d'application, nous considérerons quelque cas particulier, mais sans y attacher plus d'importance qu'il ne mérite.

Supposons d'abord que le corps en mouvement dans le milieu résistant ne soit soumis à l'action d'aucune force extérieure; le mouvement sera alors toujours rectiligne et dans la direction de la vitesse initiale. Cette supposition se trouvera réalisée, par

exemple, pour un corps pesant qui se meut dans un milieu de densité uniforme, ou qui flotte à la surface d'un liquide. La formule du mouvement devient alors

$$\frac{dv}{dt} = -f(v) \dots \dots \dots (3)$$

qui donne

$$t = - \int \frac{dv}{f(v)} + c \dots \dots \dots (4)$$

et, vu que  $\frac{dx}{dt} = v$ ,

$$x = - \int \frac{v dv}{f(v)} + c' \dots \dots \dots (5)$$

Par l'élimination de  $v$  entre (4) et (5), on obtient la distance exprimée en fonction du temps, ce qui est le dernier mot de tout problème dynamique.

Si le corps a reçu à l'origine du mouvement une vitesse  $v_0$ , et qu'on cherche le temps et la distance pour lesquels la vitesse est  $= v$ , les formules ci-dessus donnent

$$t = \int_v^{v_0} \frac{dv}{f(v)},$$

$$x = \int_v^{v_0} \frac{v dv}{f(v)};$$

et en faisant ensuite  $v = 0$ , on trouve le temps et la distance pour lesquels le mouvement finit, savoir:

$$T = \int_0^{v_0} \frac{dv}{f(v)},$$

$$X = \int_0^{v_0} \frac{v dv}{f(v)}.$$

D'après cela, le mouvement s'arrêtera si ces intégrales définies possèdent des valeurs finies. Pour décider à cet égard, il faut considérer la forme de  $f(v)$ . Or, comme d'après (2) tous les coefficients du développement sont positifs, l'équation

$$f(v) = 0$$

ne peut avoir aucune racine positive, de sorte que, pour toutes les valeurs entre 0 et  $v_0$ ,  $f(v)$  reste une expression finie, qui ne

peut s'annuler que si le terme entièrement connu vient à manquer. Par conséquent, dans le cas où il se trouve un terme constant dans la formule exprimant la résistance en fonction de la vitesse, *le mouvement finira toujours, après un temps déterminé et à une distance déterminée.*

Examinons maintenant le cas où ce terme constant fait défaut, où la formule de la résistance a la forme

$$f(v) = bv + cv^2 + dv^3 + \dots$$

Il vient alors

$$\int \frac{v dv}{f(v)} = \int \frac{dv}{b + cv + dv^2 + \dots},$$

et cette intégrale est toujours finie entre les limites  $v_0$  et  $0$ .

Pour l'intégrale

$$\int \frac{dv}{f(v)} = \int \frac{dv}{bv + cv^2 + dv^3 + \dots},$$

on peut écrire

$$\int \frac{1}{b + cv^2 + dv^2 + \dots} \cdot \frac{dv}{v}.$$

Le premier facteur est toujours fini entre les limites; prenant une valeur moyenne  $= w$ , on pourra écrire

$$T = w \int_0^{v_0} \frac{dv}{v} = \infty.$$

Par conséquent, dans le cas actuel, *un espace fini est parcouru en un temps infini.*

Il est encore facile de déduire du calcul précédent que si, outre le terme connu, la première puissance de  $v$  manque également,  $T$  et  $X$  deviennent tous les deux infiniment grands.

Le résultat de cet examen nous apprend que partout où le mouvement, sans forces extérieures, s'arrête après un temps déterminé et à une distance déterminée, — comme dans le cas d'un corps qui se meut dans un liquide de même densité, d'un corps flottant, d'un corps pesant qui glisse sur un plan horizontal, d'un boulet qui pénètre dans un massif de maçonnerie ou de terre, — la formule de la résistance renferme toujours un terme constant, qui représente la résistance pour une vitesse égale à

zéro, et qui joue par conséquent le rôle de coefficient de frottement. Il ne serait pas difficile de déterminer expérimentalement la valeur de ce terme dans chacun des cas cités.

### III.

Lorsque le mouvement du corps dans le milieu résistant s'opère sous l'influence d'une force constante agissant dans la direction de la vitesse initiale et donnant une accélération  $p$ , la formule du mouvement devient

$$\frac{dv}{dt} = + p - f(v) \dots \dots \dots (1)$$

s'il a lieu dans le même sens que l'accélération, et

$$\frac{dv}{dt} = - p - f(v) \dots \dots \dots (2)$$

s'il a lieu en sens contraire. La première formule est donc applicable au mouvement descendant d'un corps pesant dans un fluide plus léger, dans l'air par exemple, et au mouvement ascendant dans un fluide plus lourd; tandis que la seconde formule convient au mouvement ascendant dans un fluide plus léger et au mouvement descendant dans un fluide plus lourd.

Considérons d'abord la première formule, et admettons que le corps ne reçoive pas de vitesse initiale. Si alors  $f(o) \geq p$ , le corps restera en repos; il n'y aura mouvement que pour  $f(o) < p$ .

Dans ce cas,  $\frac{dv}{dt}$  est positif; par conséquent la vitesse augmente et en même temps  $f(v)$ . L'équation

$$p - f(v) = 0 \dots \dots \dots (3)$$

ne peut évidemment avoir qu'une seule racine positive  $V$ , de sorte que  $f(V) = p$ . Lorsque le corps a acquis cette vitesse, on a

$\frac{dv}{dt} = 0$ , et le mouvement devient uniforme avec la vitesse  $V$ ,

pour laquelle la résistance est égale à l'accélération, et qui par suite a été appelée *vitesse finale* par notre compatriote Huygens. Pour trouver le temps après lequel ce mouvement uniforme s'établit, on déduit de la formule (1) la suivante

$$T = \int_0^v \frac{dv}{p - f(v)},$$

qui, en tenant compte de (3), montre que le temps cherché est infiniment grand.

Par conséquent, *tout mouvement descendant dans un milieu résistant a pour limite le mouvement uniforme avec la vitesse finale.* En apparence, ce mouvement uniforme sera atteint d'autant plus tôt que la résistance est plus grande. C'est ainsi que la chute d'un flocon de neige se rapproche plus du mouvement uniforme que celle d'un grain de grêle du même poids.

Si le corps reçoit une vitesse initiale  $v_0$ , et qu'on ait  $f(v_0) = p$ , le mouvement sera uniforme avec la vitesse  $v_0$ , qui alors est en même temps la vitesse finale; si  $f(v_0) > p$ , le mouvement sera retardé et aura pour limite le mouvement uniforme avec la vitesse finale; si  $f(v_0) < p$ , le mouvement est accéléré, avec la même limite.

Considérons maintenant la formule (2), dans laquelle la vitesse initiale est dirigée en sens opposé de l'accélération constante; la vitesse est alors toujours décroissante. Le temps et le chemin parcouru sont donnés par :

$$t = - \int_{v_0}^v \frac{dv}{p + f(v)},$$

$$x = - \int_{v_0}^v \frac{v dv}{p + f(v)}.$$

Il en résulte pour la limite de la distance et pour le temps correspondant :

$$T = \int_0^{v_0} \frac{dv}{p + f(v)},$$

$$X = \int_0^{v_0} \frac{v dv}{p + f(v)},$$

expressions qui sont toujours finies. Le cas de  $v_0 = \infty$  peut seul faire exception, et doit pour cette raison être examiné à part. Il vient alors :

$$T = \int_0^{\infty} \frac{dv}{p + f(v)},$$



$$X = \int_0^{\infty} \frac{v dv}{p + f(v)}.$$

De ce que ces intégrales ont une limite infiniment grande, il ne suit nullement qu'elles soient elles-mêmes infiniment grandes. Soit, en effet,

$$F(v) = p + f(v) = a + bv + cv^2 + dv^3 + \dots + kv^n,$$

on a alors

$$\int_0^{\infty} \frac{dv}{F(v)} = \int_{v'}^{\infty} \frac{dv}{F(v)} + \int_0^{v'} \frac{dv}{F(v)},$$

où  $v'$  représente une valeur particulière de  $v$ . La seconde intégrale du second membre est toujours finie, de sorte qu'il n'y a lieu de considérer que la première. Or, comme tous les termes de  $F(v)$  sont positifs et que par conséquent  $F(v) = 0$  n'a aucune racine positive, on peut écrire :

$$\int \frac{dv}{F(v)} = \int \frac{1}{\frac{a}{v^n} + \frac{b}{v^{n-1}} + \dots + k} \cdot \frac{dv}{v^n}$$

$$\int \frac{v dv}{F(v)} = \int \frac{1}{\frac{a}{v^n} + \frac{b}{v^{n-1}} + \dots + k} \cdot \frac{dv}{v^{n-1}}$$

Le premier facteur derrière le signe d'intégration dans les deux seconds membres est toujours fini entre  $v = v'$  et  $v = \infty$ . Soit  $K$  une valeur moyenne, on pourra poser :

$$\int_{v'}^{\infty} \frac{dv}{F(v)} = K \int_{v'}^{\infty} \frac{dv}{v^n},$$

$$\int_{v'}^{\infty} \frac{v dv}{F(v)} = K \int_{v'}^{\infty} \frac{dv}{v^{n-1}}.$$

Or, il est évident que l'intégrale de la première équation est finie pour  $n \geq 2$ , celle de la seconde pour  $n \geq 3$ . Il en sera donc de même pour  $T$  et  $X$ .

Par conséquent, si la formule de la résistance contient un terme d'un degré supérieur au second, le corps rebroussera toujours chemin, même si la vitesse initiale est infiniment grande.

Mais si la résistance n'est en raison que de la seconde puis-

sance de la vitesse, ou d'une puissance inférieure, le corps, en cas d'une vitesse initiale infiniment grande, s'éloignera à l'infini, bien qu'en une durée finie.

Si l'on prend avec Jacobi (*Crelle*, tome 24)

$$f(v) = a + bv^n,$$

il vient :

$$T = \int_0^\infty \frac{dv}{a + p + bv^n} = \frac{1}{a + p} \int_0^\infty \frac{dv}{1 + \frac{b}{a + p} v^n},$$

$$X = \frac{1}{a + p} \int_0^\infty \frac{v dv}{1 + \frac{b}{a + p} v^n}.$$

Mais, d'après M. B. de Haan (*Nouvelles tables d'int. déf.*, table 17, 10), on a :

$$\int_0^\infty \frac{dx}{1 + x^p} = \frac{\pi}{p} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{p},$$

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{1 + x^p} = \frac{\pi}{p} \operatorname{cosec} \frac{2\pi}{p};$$

par conséquent :

$$T = \frac{1}{a + p} \sqrt[n]{\frac{a + p}{b}} \cdot \frac{\pi}{n} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{n};$$

$$X = \frac{1}{a + p} \sqrt[n]{\frac{a + p}{b}} \cdot \frac{\pi}{n} \operatorname{cosec} \frac{2\pi}{n};$$

expressions qui sont toutes les deux finies pour  $n > 2$ .

Prenons maintenant, d'après les expériences de Hagen,

$$f(v) = a + bv + cv^2 + dv^3;$$

il y aura à déterminer les intégrales

$$T = \int_0^\infty \frac{dv}{p + a + bv + cv^2 + dv^3} = \frac{1}{a + p} \int_0^\infty \frac{dv}{1 + b'v + c'v^2 + d'v^3},$$

$$X = \int_0^\infty \frac{v dv}{p + a + bv + cv^2 + dv^3} = \frac{1}{a + p} \int_0^\infty \frac{v dv}{1 + b'v + c'v^2 + d'v^3}.$$

L'équation

$$1 + b'v + c'v^2 + d'v^3 = 0$$

a une racine réelle négative, de sorte qu'on peut poser :

$$1 + b'v + c'v^2 + d'v^3 = (1 + kv)(1 + mv + nv^2),$$

où  $-\frac{1}{k}$  est la racine réelle et où  $4n > m^2$ . Lorsque la valeur de la racine a été déterminée,  $m$  et  $n$  peuvent facilement être calculés. Faisant ensuite :

$$\frac{1}{1 + b'v + c'v^2 + d'v^3} = \frac{k'}{1 + kv} + \frac{m' + n'v}{1 + mv + nv^2},$$

$$\frac{v}{1 + b'v + c'v^2 + d'v^3} = \frac{k''}{1 + kv} + \frac{m'' + n''v}{1 + mv + nv^2},$$

on aura pour la première équation :

$$\left. \begin{aligned} k' + m' &= 1, \\ k'm + m'k + n' &= 0, \\ k'n + kn' &= 0; \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (a)$$

et pour la seconde :

$$\left. \begin{aligned} k'' + m'' &= 0, \\ k''m + m''k + n'' &= 1, \\ k''n + kn'' &= 0. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (b)$$

Il vient alors, en ayant égard aux relations (a) et (b) :

$$\int \frac{k' dv}{1 + kv} + \int \frac{(m' + n'v) dv}{1 + mv + nv^2} = \frac{k'}{k} \log. \frac{1 + kv}{\sqrt{1 + mv + nv^2}} +$$

$$+ \left( m' + \frac{m k'}{2k} \right) \cdot \frac{2}{\sqrt{4n - m^2}} \operatorname{arc} \operatorname{tg}. \frac{2nv + m}{\sqrt{4n - m^2}};$$

d'où il suit :

$$\int_0^\infty \frac{dv}{1 + b'v + c'v^2 + d'v^3} = \frac{k'}{k} \log. \frac{k}{n} +$$

$$+ \frac{2k m' + m k'}{k \sqrt{4n - m^2}} \left( \frac{\pi}{2} - \operatorname{arc} \operatorname{tg}. \frac{m}{\sqrt{4n - m^2}} \right),$$

$$\int_0^\infty \frac{v dv}{1 + b'v + c'v^2 + d'v^3} = \frac{k''}{k} \log. \frac{k}{n} +$$

$$+ \frac{2k m'' + m k''}{k \sqrt{4n - m^2}} \left( \frac{\pi}{2} - \operatorname{arc} \operatorname{tg}. \frac{m}{\sqrt{4n - m^2}} \right);$$

de sorte que le calcul de T et de X n'offre plus de difficultés.

La réduction pourra s'exécuter de la même manière si l'on prend pour la résistance la formule la plus étendue qui ait été admise jusqu'à présent, savoir :

$$f(v) = a + bv + cv^2 + dv^3 + ev^4.$$

Dans l'application des considérations précédentes au mouvement d'un corps pesant dans l'atmosphère, on doit procéder avec beaucoup de réserve. Il est bien reconnu que la résistance de l'air sur un projectile n'est pas exprimée par la loi de Newton, et que certainement elle dépend encore d'une puissance de la vitesse supérieure à la seconde, de sorte que le projectile, même avec une vitesse infinie, ne peut s'élever au-delà d'une hauteur déterminée; — mais le calcul en nombres présente, à cause de l'indétermination des données, de grandes difficultés. M. Paul de St. Robert, major d'artillerie dans l'armée italienne, communique dans son mémoire: *Du mouvement des projectiles dans les milieux résistants* (Paris, Corréard, 1859), quelques résultats des calculs auxquels il s'est livré à ce sujet. Pour la résistance de l'air sur un boulet de 32 il adopte la formule empirique

$$f(v) = 0,000.374 v^2 + 0,000.00086 v^3,$$

et trouve alors, d'une manière analogue à celle qui a été exposée ci-dessus,

$$T = 19'', 24 \quad , \quad X = 3966 \text{ mètres.}$$

Mais il y a maintenant à tenir compte aussi de la diminution de la pesanteur et de la densité de l'air à mesure que la distance augmente. L'auteur y arrive, par approximation, au moyen d'une méthode très ingénieuse, et il obtient ainsi, pour la plus grande hauteur qu'un projectile puisse jamais atteindre, 5812 mètres, „*hauteur plus faible que celle des montagnes les plus élevées du globe, et à laquelle se sont élevés beaucoup d'aéronautes.*”

#### IV.

Considérons maintenant le problème du mouvement rectiligne à un point de vue plus élevé, et supposons que le corps soit soumis, dans un milieu résistant, à l'action d'une force centrale (I) dépendant seulement de la distance.

La loi de la résistance étant représentée par  $f(v)$  et celle de la force par  $\varphi(x)$ , la formule du mouvement devient :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{v dv}{dx} = + f(v) - \varphi(x)$$

ou

$$\frac{v dv}{dx} \mp f(v) + \varphi(x) = 0 \dots \dots \dots (1)$$

équation différentielle du premier ordre, qui en général ne pourra pas être intégrée. Le double signe devant  $f(v)$  est relatif au rapprochement ou à l'éloignement du corps par rapport au foyer.

En faisant  $v^2 = w$ , l'équation prend cette forme plus simple

$$\frac{dw}{dx} \mp 2 f(w) + 2 \varphi(x) = 0.$$

S'il est permis d'adopter pour la résistance la loi de Newton, cette équation devient linéaire et peut être ramenée par conséquent aux quadratures. Soit en effet :

$$f(v) = a + bv^2,$$

et par suite

$$f(w) = a + bw;$$

l'équation devient alors :

$$\frac{dw}{dx} - 2bw + 2(\varphi(x) - a) = 0,$$

dont la solution est :

$$v^2 = w = e^{+2bx} (C - 2 \int (\varphi(x) - a) e^{-2bx} dx);$$

la constante sera déterminée en prenant simultanément :

$$x = x_0, \quad v = v_0$$

ce qui donne :

$$v^2 e^{-2bx} - v_0^2 e^{-2bx_0} = -2 \int_{x_0}^x (\varphi(x) - a) e^{-2bx} dx \dots (2)$$

formule pouvant être calculée pour toute loi d'attraction et donnant :

$$v = f(x),$$

par conséquent

$$t = \int \frac{dx}{f(x)};$$

ce qui renferme la solution du problème. Lorsque le point s'éloigne de l'origine,  $a$  et  $b$  doivent être pris négatifs.

Appliquons ces résultats aux deux lois de la nature, et soit en premier lieu

$$\varphi(x) = \mu x,$$

c'est-à-dire la force en raison directe de la distance.

Comme

$$\int x e^{-2bx} dx = -\frac{1}{4b^2} (1 + 2bx) e^{-2bx},$$

l'équation (2) devient :

$$\begin{aligned} v^2 e^{-2bx} - v_0^2 e^{-2bx_0} &= e^{-2bx} \left\{ \frac{\mu}{2b^2} (1 + 2bx) - \frac{a}{b} \right\} - \\ &- e^{-2bx_0} \left\{ \frac{\mu}{2b^2} (1 + 2bx_0) - \frac{a}{b} \right\} \end{aligned}$$

d'où :

$$v^2 = \frac{\mu}{2b^2} (1 + 2bx) - \frac{a}{b} + e^{-2b(x_0-x)} \left\{ v_0^2 - \frac{\mu}{2b^2} (1 + 2bx_0) + \frac{a}{b} \right\} \dots (3)$$

formule qui permet de calculer la vitesse au moyen de la distance, et aussi le temps exprimé en quadrature de la distance. Pour déterminer le maximum de la vitesse, il faut égaler à zéro la différentielle de  $v^2$  par rapport à  $x$ , ce qui donne

$$\frac{\mu}{2b^2} + e^{-2b(x_0-x)} \left\{ v_0^2 - \frac{\mu}{2b^2} (1 + 2bx_0) + \frac{a}{b} \right\} = 0 \dots (4)$$

d'où l'on tire la valeur de  $x$ , qui donne ensuite pour la plus grande vitesse :

$$V^2 = \frac{\mu x - a}{b}$$

ou

$$\mu x = a + b V^2,$$

expression montrant que la plus grande vitesse est celle pour laquelle la résistance devient égale à la force accélératrice.

A partir du moment où cette égalité entre la résistance et la force accélératrice est atteinte, à la distance  $x$  donnée par l'éq. (4), la vitesse diminue, et à l'instant où le mobile passe par le foyer elle sera exprimée par :

$$\frac{\mu}{2b^2} - \frac{a}{b} + e^{-2bx_0} \left( v_0^2 - \frac{\mu}{2b^2} (1 + 2bx_0) + \frac{a}{b} \right).$$

Si dans l'équation (3) on fait  $v = 0$ , on obtient la distance extrême à laquelle le mobile puisse s'éloigner du foyer; en pre-

nant pour cette distance  $x_0$ , on peut, sans nuire à la généralité, poser  $v_0 = 0$  dans l'éq. (3). Faisant alors de nouveau  $v = 0$ , il vient

$$\frac{e^{2bx}}{\frac{\mu}{2b^2}(1+2bx) - \frac{a}{b}} = \frac{e^{2bx_0}}{\frac{\mu}{2b^2}(1+2bx_0) - \frac{a}{b}},$$

ou

$$\frac{e^{2bx}}{1+2bx - \frac{2ab}{\mu}} = \frac{e^{2bx_0}}{1+2bx_0 - \frac{2ab}{\mu}};$$

et la valeur de  $x$  qui satisfait à cette équation fait connaître la distance à laquelle le mobile rebrousse chemin. Or il est facile de voir que la fonction de  $x$  dans le premier membre croît avec  $x$ , mais que, si l'on prend  $x$  négatif, la valeur de la fonction devient plus grande que pour  $x$  positif. La valeur négative de  $x$  qui satisfait à l'équation est donc numériquement plus petite que la valeur positive. Par conséquent, les périodes du mouvement décroissent, sans jamais devenir tout à fait nulles. Le mouvement est maintenant suffisamment déterminé, car toutes les grandeurs demandées peuvent se déduire de ce qui précède, avec tel degré d'approximation qu'on le désire.

Soit, en second lieu, d'après la théorie newtonienne :

$$\varphi(x) = \frac{\mu}{x^2},$$

alors l'équation (2) donne

$$v^2 e^{-2bx} - v_0^2 e^{-2bx_0} = -2\mu \int \frac{e^{-2bx}}{x^2} dx + 2a \int e^{-2bx} dx.$$

Or, on a :

$$\int \frac{e^{-2bx}}{x^2} dx = -2b \left( \frac{e^{-2bx}}{2bx} + \int \frac{e^{-2bx}}{x} dx \right),$$

par conséquent :

$$\begin{aligned} e^{-2bx} \left( v^2 - \frac{2\mu}{x} + \frac{a}{b} \right) - e^{-2bx_0} \left( v_0^2 - \frac{2\mu}{x_0} + \frac{a}{b} \right) &= \\ &= 4\mu b \int_{x_0}^x \frac{e^{-2bx}}{x} dx. \end{aligned}$$

L'intégrale du second membre est le *logarithme intégral*, dont la valeur, comme on sait, peut être trouvée par le développement en série. De là résultera l'expression de  $v$  en  $x$ , et ainsi de suite.

Si l'on cherche dans la dernière équation, de la manière indiquée ci-dessus, le maximum  $V$  de la vitesse, on trouve

$$\frac{\mu}{x^2} = a + b V^2,$$

de sorte que, ici encore, la plus grande vitesse est celle pour laquelle la résistance devient égale à la force accélératrice qui agit sur le mobile.

Bien que, en général, l'équation (1) se soustraie à toute considération ultérieure, il y a encore un cas particulier, méritant d'être mentionné, où elle se laisse ramener à une forme connue. Ce cas est celui où l'on prend

$$\begin{aligned} f(v) &= b v^4 \\ \varphi(x) &= \mu x^m. \end{aligned}$$

Il vient alors :

$$\frac{v \, dv}{dx} - b v^4 + \mu x^m = 0$$

ou

$$\frac{dw}{dx} - 2 b w^2 + 2 \mu x^m = 0 \dots \dots \dots (4)$$

ce qui est l'équation différentielle de Riccati, dont la solution peut être représentée, pour toutes les valeurs de  $m$ , par des intégrales définies.

Pour la loi newtonienne de l'attraction,  $m = -2$ ; l'équation devient alors

$$\frac{dw}{dx} - 2 b w^2 + \frac{2 \mu}{x^2} = 0. \dots \dots \dots (5)$$

et peut être résolue, à l'exemple d'Euler, de la manière suivante.

En posant :

$$w = - \frac{du}{2 bu} \dots \dots \dots (6)$$

l'éq. (5) devient :

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = 4 b u \frac{u}{x^2},$$

dont la solution est :

$$u = C_1 x^{k_1} + C_2 x^{k_2} \dots \dots \dots (7)$$



$k_1$  et  $k_2$  étant les racines de l'équation du second degré :

$$k^2 - k - 4b\mu = 0 \dots \dots \dots (8)$$

Faisant

$$\sqrt{1 + 16b\mu} = p \dots \dots \dots (9)$$

on a :

$$k_1 = \frac{p+1}{2}, \quad k_2 = -\frac{p-1}{2}.$$

L'équation (6) donne alors :

$$w = -\frac{1}{2b} \frac{C_1 k_1 x^{k_1-1} + C_2 k_2 x^{k_2-1}}{C_1 x^{k_1} + C_2 x^{k_2}}$$

ou, posant

$$\frac{C_1}{C_2} = C,$$

$$w = v^2 = \frac{p-1}{4bx} \cdot \frac{1 - C \frac{p+1}{p-1} x^p}{1 + C x^p} \dots \dots \dots (10)$$

où il faut encore déterminer la constante C, au moyen de la condition que, pour  $x = x_0$ , on ait  $v = v_0$ . On obtient ainsi :

$$C x^p = \left(\frac{x}{x_0}\right)^p \frac{p - (1 + 4b x_0 v_0^2)}{p + (1 + 4b x_0 v_0^2)},$$

et

$$v^2 = \frac{p-1}{4bx} \frac{1 - \frac{4b x_0 v_0^2}{p-1} \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}{1 + \frac{4b x_0 v_0^2}{p+1} \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}$$

$$= \frac{p-1}{4bx} \frac{1 - \frac{4b x_0 v_0^2}{p-1} \frac{x^p}{x_0^p}}{1 + \frac{4b x_0 v_0^2}{p+1} \frac{x^p}{x_0^p}}$$

ce qui achève la solution.

S'il n'y a pas de vitesse initiale, on a  $v_0 = 0$ , par conséquent :

$$C x^p = \left(\frac{x}{x_0}\right)^p \frac{p-1}{p+1}$$

et

$$v^2 = \frac{p-1}{4bx} \frac{1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}{1 + \frac{p-1}{p+1} \cdot \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}.$$

Ici la vitesse augmente quand la distance diminue, jusqu'à ce que, pour  $x = 0$ , elle devienne infiniment grande.

Lorsque la vitesse initiale éloigne le mobile du foyer,  $b$  doit être pris négatif dans l'éq. (4). L'équation du second degré (8) donne alors :

$$p = \sqrt{1 - 16 b \mu},$$

$$k_1 = \frac{1+p}{2}, \quad k_2 = \frac{1-p}{2};$$

tandis que l'éq. (10) et les suivantes se changent en :

$$v^2 = \frac{1-p}{4bx} \cdot \frac{1 + C \frac{1+p}{1-p} x^p}{1 + C x^p},$$

$$C x^p = - \left(\frac{x}{x_0}\right)^p \frac{1-p - 4b x_0 v_0^2}{1+p - 4b x_0 v_0^2},$$

$$v^2 = \frac{1-p}{4bx} \cdot \frac{1 - \frac{4b x_0 v_0^2}{1-p}}{1 - \frac{4b x_0 v_0^2}{1+p}} \cdot \frac{1 - \frac{4b x_0 v_0^2}{1-p}}{1 - \frac{4b x_0 v_0^2}{1+p}}.$$

En faisant dans cette dernière équation  $v = 0$ , on trouve la distance à laquelle le mobile rebrousse chemin. Mais si on a

$$v_0^2 > \frac{1-p}{4b x_0},$$

le numérateur dans cette équation ne peut plus devenir nul, de sorte qu'alors le second membre ne disparaît que pour  $x = \infty$ .

Par conséquent, si le corps est lancé avec une pareille vitesse, il s'éloignera à l'infini.

Mais ce dernier calcul a été exécuté dans la supposition que  $p = \sqrt{1 - 16 b \mu}$  soit réel. Dans l'hypothèse de  $16 b \mu > 1$ , tout le calcul doit être modifié. Or, cette hypothèse est précisément la plus probable. C'est ainsi qu'à la surface de la terre on a :

$$\mu = g R^2 = g \cdot \left( \frac{40.000.000}{2\pi} \right)^2$$

$$\frac{1}{16 \mu} = \frac{\pi^2}{g (80.000.000)^2},$$

de sorte que, pour être inférieur à cette quantité,  $b$  devrait être ici extrêmement petit. Soit donc  $p$  imaginaire, et posons

$$p = p' \sqrt{-1}, \quad p' = \sqrt{16 b \mu - 1};$$

il vient alors :

$$k_1 = \frac{1 + p' \sqrt{-1}}{2}, \quad k_2 = \frac{1 - p' \sqrt{-1}}{2};$$

par conséquent :

$$\begin{aligned} u &= C_1 x^{k_1} + C_2 x^{k_2} \\ &= C_1 e^{\frac{1 + p' \sqrt{-1}}{2} l x} + C_2 e^{\frac{1 - p' \sqrt{-1}}{2} l x} \\ &= C_1 x^{\frac{1}{2}} \left( \cos \left( \frac{p'}{2} l x \right) + i \sin \left( \frac{p'}{2} l x \right) \right) \\ &\quad + C_2 x^{\frac{1}{2}} \left( \cos \left( \frac{p'}{2} l x \right) - i \sin \left( \frac{p'}{2} l x \right) \right) \\ &= x^{\frac{1}{2}} \left( C' \cos \left( \frac{p'}{2} l x \right) + C'' \sin \left( \frac{p'}{2} l x \right) \right). \end{aligned}$$

L'équation (6) donne maintenant :

$$v^2 = \frac{1}{4 b x} \left[ +1 + p' \frac{\cos \left( \frac{p'}{2} l x \right) - C \sin \left( \frac{p'}{2} l x \right)}{\sin \left( \frac{p'}{2} l x \right) + C \cos \left( \frac{p'}{2} l x \right)} \right]$$

En déterminant ici la constante par la condition  $x = x_0$  pour  $v = v_0$ , on trouve :

$$C = \frac{\cos \left( \frac{p'}{2} l x_0 \right) - \frac{4 b v_0^2 x_0^{-1}}{p'} \sin \left( \frac{p'}{2} l x_0 \right)}{\sin \left( \frac{p'}{2} l x_0 \right) + \frac{4 b v_0^2 x_0^{-1}}{p'} \cos \left( \frac{p'}{2} l x_0 \right)},$$

par conséquent :

$$\frac{4 b v^2 x - 1}{p'} = \frac{\frac{4 b v_0^2 x_0 - 1}{p'} \cos \left( \frac{p'}{2} l \frac{x}{x_0} \right) - \sin \left( \frac{p'}{2} l \frac{x}{x_0} \right)}{\frac{4 b v_0^2 x_0 - 1}{p'} \sin \left( \frac{p'}{2} l \frac{x}{x_0} \right) + \cos \left( \frac{p'}{2} l \frac{x}{x_0} \right)}.$$

Pour obtenir la distance extrême sur la trajectoire, on doit faire  $v = 0$ . Il vient alors :

$$\begin{aligned} \operatorname{tg.} \left( \frac{p'}{2} l \frac{X}{x_0} \right) &= \frac{4 b v_0^2 x_0 p'}{1 + p'^2 - 4 b v_0^2 x_0} \\ &= \frac{p' v_0^2 x_0}{4 \mu - v_0^2 x_0}. \end{aligned}$$

Posant ensuite  $v_0 = \infty$ , cette expression se change en celle-ci

$$\operatorname{tg.} \left( \frac{p'}{2} l \frac{X}{x_0} \right) = - p',$$

par conséquent :

$$X = x_0 e^{\frac{2(\pi - \operatorname{arc} \operatorname{tg.} p')}{p'}}.$$

Cette formule représente la limite de la distance à laquelle le mobile, en s'éloignant du foyer, peut parvenir, même lorsque la vitesse initiale est infiniment grande. Dans ces conditions, le mobile rebrousse donc toujours chemin. L'exposant de  $e$  diminue pour des valeurs croissantes de  $p'$ , devient zéro pour  $p' = \infty$  et infini pour  $p' = 0$ . Par conséquent,  $X$  décroîtra à mesure que la résistance croîtra par l'augmentation de la densité du milieu ou par toute autre cause ; sa plus petite valeur est  $x_0$ , et son maximum est infiniment grand.

# L'EMPIRISME ET LA SCIENCE,

ESQUISSE HISTORIQUE SUR LAVOISIER,

PAR

**J. W. GUNNING,**

Professeur de Chimie à Amsterdam.

(Extrait d'un Discours prononcé devant la  
Société des Sciences naturelles et médicales d'Amsterdam, à l'ouverture  
de la séance générale de 1871).

. . . . .

Lavoisier a toujours été regardé jusqu'ici comme le fondateur de la chimie scientifique. Tout le monde sait, qu'à la fin du siècle dernier il renversa la doctrine alors régnante du phlogistique et y substitua la théorie actuelle de la combustion, d'où est graduellement sortie toute la science moderne. Toutefois son titre de réformateur ne reposait pas sur la découverte de faits nouveaux, mais on s'est accordé jusqu'ici à reconnaître qu'il avait mis dans un jour entièrement nouveau les phénomènes connus à son époque, qu'il les avait expliqués d'après des principes inconnus jusqu'alors, et qu'il en avait fait le point de départ d'expériences nouvelles, apportant des confirmations de plus en plus éclatantes de la justesse de ses vues. Telle était la gloire de Lavoisier, célébrée sans doute plus bruyamment en France qu'ailleurs, mais nulle part contestée, jusqu'à ce que, l'année dernière, elle eut à subir en Allemagne, — toutefois, je dois le dire expressément, longtemps avant qu'il fût question de guerre, — une attaque violente. Un auteur, qui n'est pas un inconnu dans la science, a cru pouvoir démontrer que Lavoisier, dont l'éminent mérite comme physicien et la fine dialectique sont

du reste pleinement appréciés, était au fond pauvre en connaissances chimiques, et que, sous ce rapport, il restait loin derrière quelques-uns de ses contemporains, qui ont pourtant toujours été placés au-dessous de lui dans l'estime de la postérité.

Le temps ne me permet pas de vous exposer tous les détails de cette critique. Il suffit d'ailleurs à mon but actuel d'en discuter un seul point, savoir, la comparaison établie entre Lavoisier et son émule, le chimiste suédois Scheele. Cette comparaison est très facile à suivre, attendu que tous les deux, bien que d'une manière indépendante, ont traité expérimentalement un sujet étroitement circonscrit et très populaire, et qu'il n'y a qu'à mettre en regard leurs expériences et la façon dont ils en ont déduit leurs conclusions, pour saisir nettement ce qui les distingue l'un de l'autre.

Le problème qui les a occupés tous deux concernait la possibilité de transformer l'eau en terre par la distillation. C'était alors chose assez généralement admise que la réalité de cette transformation. A l'appui, on invoquait surtout la circonstance que de l'eau pure, lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps dans des vaisseaux de verre, donne toujours lieu à un dépôt, et qu'elle-même laisse à l'évaporation un résidu terreux. Ces matières étrangères, qui antérieurement n'existaient pas dans l'eau, étaient regardées comme formées aux dépens de l'eau même durant l'ébullition.

Le contrôle expérimental auquel les deux investigateurs soumettent cette opinion est, en principe, exactement le même.

Scheele introduit de l'eau distillée dans un petit ballon de verre, pourvu d'un très long col, laisse bouillir l'eau un instant, puis ferme immédiatement l'ouverture au moyen d'un bouchon de liège. L'eau est alors maintenue en ébullition dans le ballon durant 12 jours et 12 nuits. Le second jour elle devient un peu blanchâtre, au bout de six jours elle a l'aspect du lait, le douzième jour elle paraît même épaissie. Après refroidissement et repos, l'eau claire est décantée, et offre maintenant les propriétés suivantes : mêlée avec du sel ammoniac, elle dégage de l'alcali volatil ;

l'huile de vitriol la coagule; elle précipite les dissolutions métalliques, verdit le sirop de violettes et devient spontanément gélatineuse par l'exposition à l'air. Le dépôt, blanc et très fin, se comporte comme de la silice, mêlée d'une très petite quantité de chaux. En examinant le ballon, on constate qu'il est devenu mat et rugueux à l'intérieur, dans toute la hauteur occupée par l'eau bouillante. Scheele, voyant que le verre est attaqué, et retrouvant dans le liquide les réactions chimiques des matières premières qui entrent dans la fabrication du verre, s'écrie: „Puis-je encore douter maintenant que l'eau, au lieu de se transformer en terre, se borne à enlever des éléments au verre sous l'action prolongée de l'ébullition!" Voilà pour ce qui regarde Scheele.

Lavoisier commence par se procurer, au moyen de distillations répétées, de l'eau de la moindre pesanteur spécifique, ce qui pour lui est le signe de la pureté. Il l'essaie avec un grand aréomètre à volume constant, en tenant soigneusement compte des corrections pour la température. L'eau est ensuite introduite dans un alambic en verre, de l'espèce appelée alors *pélican*, qui a été préalablement pesé, et qu'on ferme au moyen d'un bouchon de verre après que l'air a été chassé autant que possible par la chaleur. L'appareil ainsi rempli est pesé de nouveau. Lavoisier décrit minutieusement sa balance et l'essai qu'il en a fait. Sa sensibilité est telle que, avec une charge de 5 à 6 livres, elle trébuche sous le poids additionnel d'un seul grain. La pesée est exécutée dans chacun des deux plateaux et répétée en des jours différents. L'alambic avec son contenu est alors placé sur un bain de sable, et maintenu, depuis le 24 octobre (1768) jusqu'au 1<sup>er</sup> février suivant, à une température voisine du point d'ébullition de l'eau. Le 25<sup>e</sup> jour, on voit apparaître au sein de l'eau des lamelles brillantes, qui deviennent successivement plus nombreuses et tombent en grande partie au fond du vase. Après la fin de l'expérience, l'appareil refroidi est de nouveau pesé avec le même soin, ce qui donne un résultat de  $\frac{1}{4}$  de grain plus élevé que celui de la pesée précédente. Lavoisier attribue cette différence à l'imperfection de l'expérience et des instruments, et il conclut: que pendant l'expérience l'appareil n'a

rien pris de pondérable, ni au feu, ni à quelque autre partie du milieu ambiant. L'eau est alors versée hors du vase, et celui-ci pesé à sec. On constate une perte de poids de  $17\frac{1}{2}$  grains. Ensuite la pesanteur spécifique de l'eau est déterminée de nouveau, et comme on trouve qu'elle est devenue sensiblement plus grande, Lavoisier en infère que l'eau a dissous des matières étrangères. La terre déposée et la matière dissoute dans l'eau sont maintenant déterminées quantitativement : leur poids s'élève à  $20\frac{1}{2}$  grains, c'est-à-dire à 3 grains de plus que la perte de poids du pélican. Ce surplus de poids est mis par Lavoisier sur le compte de l'eau de cristallisation que la terre déposée peut contenir. De l'accord des chiffres Lavoisier conclut, qu'il n'y a pas eu ici formation de terre, mais que tout se réduit à un transport de parties matérielles du verre à l'eau.

Que dit maintenant notre critique allemand, après avoir comparé ces deux expériences, qui ont conduit par des voies semblables à un résultat identique ? Que Scheele a attaqué le problème par le côté chimique, tandis que le point de vue auquel Lavoisier a considéré le phénomène, est tout à fait étranger à la chimie ; par sa méthode d'investigation, la question aurait pu être résolue sans aucune connaissance chimique, et comme Lavoisier est resté plus ou moins dans le vague au sujet des substances enlevées par l'eau au verre, on lui reproche même, que sa compétence d'expérimentateur s'arrête là où le côté chimique du problème commence. Lavoisier, prétend-on, ne sait pas interroger ses 17 grains de matière et les forcer de répondre.

Voilà la critique en vertu de laquelle le titre de réformateur de la chimie est dénié à Lavoisier. Mais cette critique est incomplète et partielle, parce qu'elle ferme les yeux à l'idée fondamentale qui a guidé Lavoisier dans ce travail comme dans toutes ses autres recherches, idée qui est absente chez Scheele. Celui-ci a résolu le problème au point de vue *qualitatif*, il a su faire parler ses matières au moyen de leurs propriétés : elles lui ont raconté qu'elles provenaient du verre, car elles se comportaient à l'égard des réactifs précisément comme le font les matières dont on compose le verre.



Pour Lavoisier, au contraire, le premier mot revient à la relation *quantitative* entre l'eau et le verre avant et après l'opération. Et pourquoi? Parce que pour lui la matière *est*, avant tout, *ce qui est pondérable*. A ses yeux, ce caractère constitue la seule base fixe et immuable sur laquelle la recherche doit s'appuyer, et qui doit servir à en contrôler aussi bien le résultat que les phases successives. C'est à ce caractère qu'il donne un moyen d'expression, savoir, la balance, que, pour cette raison, il construit et manie avec toute la précision possible. Elle lui apprend à suivre la matière dans toutes ses pérégrinations, et c'est là, dans la logique de Lavoisier, le point essentiel; ensuite seulement, et à titre de moyens de recherche complémentaires, les caractères qualitatifs doivent entrer en ligne de compte.

On peut se demander maintenant si ce principe, — que le poids de la matière, c'est-à-dire la pression qu'elle exerce sur son appui dans un lieu déterminé de la terre, constitue son caractère principal et invariable, — a donc une importance si capitale? N'est-ce pas là une vérité évidente, acceptée de tout le monde et dans tous les temps? La réponse doit être: ce principe est tellement important, que la Chimie, si elle ne l'avait pas adopté, aurait à peine progressé d'un pas depuis le siècle dernier dans l'explication des phénomènes naturels. Une chimie purement qualitative aurait pu découvrir de nouvelles substances, décrire leurs propriétés, et les utiliser dans les arts; mais la science, qui dévoile la connexion des phénomènes naturels, et qui, indépendante de découvertes fortuites et sans souci des applications, s'avance vers un but déterminé, — la vraie science ne pouvait naître sans le principe lavoisien. A lui la chimie moderne est redevable, sans exception, de tout ce qui l'élève au rang de science.

Et si quelqu'un croit ravir à Lavoisier sa couronne, en prétendant que le principe en question est une vérité évidente d'elle-même, reconnue longtemps avant Lavoisier, et qui, par conséquent, n'avait plus à être introduite par lui, celui-là oublie que des propositions, qui pour nous ont la valeur d'un axiome, peuvent avoir été ignorées ou incomprises à une époque antérieure; il perd de

vue, ensuite, que l'invariabilité du poids de la matière ne résulte pas d'observations et ne peut être établie par des expériences, qu'on arrive à la reconnaître, non par la voie empirique, mais par un acte de l'intelligence; il méconnaît enfin l'histoire de la chimie, qui montre clairement, que des conceptions contraires à ce principe devaient d'abord être écartées, avant qu'il pût trouver place et autorité dans la science de la nature.

En effet, si l'on pénètre dans l'esprit des anciens auteurs, et qu'on cherche à se rendre compte des idées sur la nature de la matière, par lesquelles ils se sont laissé guider dans leurs expériences, on constate aisément que, dès les temps les plus anciens, les changements dits chimiques ont été regardés comme de vrais changements dans la nature de la matière, comme des *transsubstantiations*. Ici, comme ailleurs, l'homme a débuté dans l'étude en prenant pour mesure et pour point de comparaison uniquement ce qu'il observait en lui-même ou dans la nature vivante. Sous l'empire de cet anthropomorphisme, ce n'est que le côté morphologique et physique des phénomènes qui attire l'attention, — le substratum matériel n'y est pour rien. C'est ainsi que, dans les premières périodes de la science, les changements chimiques ont été considérés exclusivement sous le rapport qualitatif. De nos jours même, cette appréciation est encore celle des enfants et des personnes sans instruction, qui, pour former leurs conceptions, n'emploient d'autres matériaux que ce qui frappe directement les sens. Jamais, par exemple, chez un enfant, l'idée ne surgit d'elle-même qu'un grain de semence, pour devenir une plante, a besoin d'une quantité de matière précisément égale à l'excès de poids de celle-ci sur celui-là; pas plus que l'enfant ne s'élève spontanément à la notion que la nourriture et la boisson servent encore à autre chose qu'à calmer la faim et la soif. De même, dans l'enfance de la science, la seule idée qui pût se présenter pour l'explication des phénomènes naturels, c'est qu'un corps donne naissance à un autre par une sorte d'évolution morphologique. Si dans ce passage, ainsi qu'il dut arriver aussitôt que l'art de l'expérimentation eut fait quelques progrès, un changement de poids attirait parfois l'attention, ce changement était regardé comme de

même espèce et déterminé par les mêmes causes que les autres modifications dont on constatait l'existence. Pourquoi, en effet, le poids ne serait-il pas une qualité tout comme les autres, et susceptible, comme elles, d'éprouver des variations? Chez plusieurs auteurs on trouve cette proposition formulée dans les mêmes termes où je l'énonce. Peu à peu seulement, et à travers une longue durée de siècles, s'est développée la notion d'éléments matériels, existant comme tels dans les corps composés; mais cette notion ne pouvait entrer dans tous ses droits et en particulier ne pouvait devenir la base de l'expérimentation, aussi longtemps que l'invariabilité du poids de la matière n'était pas admise.

Alors seulement, on a pu voir dans la balance le moyen de déterminer la quantité de la matière, et on a été conduit forcément à regarder tout changement de poids comme dû à un gain, à une perte ou à un échange de matière. Tout cela devait précéder, avant que la notion actuelle d'élément, qui est la pierre angulaire de notre système chimique, pût être établie.

La reconnaissance de l'invariabilité du poids de la matière, et l'application de ce principe aux phénomènes chimiques, constituent donc le terme final de toute l'évolution de la chimie depuis Aristote jusqu'à Lavoisier, et c'est l'immortel mérite de ce dernier d'avoir fait de ce principe, pure hypothèse à l'origine, l'axiome de la science. Loin de moi la supposition que chez aucun de ses prédécesseurs on ne trouverait à ce sujet des idées justes, le contraire est vrai; mais ce qui caractérise Lavoisier, c'est que non-seulement il ne viole jamais le grand principe, mais qu'il le prend, en pleine connaissance de cause, pour point de départ, pour fil conducteur et pour pierre de touche de l'expérience, comme du raisonnement auquel elle sert de base.

Les considérations que je viens d'exposer ne tendent pas seulement à rétablir la vérité historique, et à restituer à Lavoisier ses titres d'honneur; elles ont en outre une signification plus générale et plus permanente. Elles nous apprennent quels sont dans la marche progressive de la science les éléments essentiels, et par là elles montrent la voie que nous avons à suivre pour édi-

fier la science véritable, aussi bien en nous-mêmes que chez d'autres, aussi bien par l'étude personnelle que par l'enseignement. L'évolution historique, en effet, est comme un miroir grossissant, qui permet d'étudier en détail la manière dont l'homme individuel parvient à la science. Les génies peuvent faire exception, mais l'homme ordinaire parcourt les mêmes phases que l'humanité elle-même, seulement avec plus de rapidité et avec des inégalités moins accusées. Personne ne naît physicien. L'enfant, abandonné à lui-même, ne reçoit pas d'autres impressions des objets de la nature, et ne répond pas à d'autres, que celles qui provoquent en lui des sensations de plaisir ou de peine. Lorsque, plus tard, il franchit peu à peu ce domaine de la passiveté, lorsqu'il observe, ou que, par son éducation, il est forcé de beaucoup s'occuper d'objets naturels, la connaissance se développe graduellement avec l'intérêt; nombre d'idées, relatives à des phénomènes ou à des relations entre les choses sensibles, prennent place dans son esprit et lui servent d'instruments pour satisfaire ses désirs et ses besoins. Ces connaissances, augmentant à mesure que les fonctions de l'esprit et du corps se développent, peuvent acquérir une extension considérable et une grande importance pour la vie pratique, comme nous avons l'occasion de le voir chez des artisans, des paysans ou des marins, qui sont souvent beaucoup plus familiers avec les objets de la nature que le physicien ou le naturaliste. Les rapports incessants et l'usage continué créent fréquemment chez ces personnes un degré d'habileté et une fécondité de ressources, qui peuvent faire envie aux hommes d'une éducation scientifique. Et pourtant ces connaissances, quelque étendues et utiles qu'elles puissent être, ne sont pas encore de la science. Elles ne sont qu'empirisme, et leur application n'est que routine. Le caractère distinctif de la science, c'est qu'elle tend à saisir les objets non par l'amour, mais par l'intellect; qu'elle veut les comprendre, c'est-à-dire, former des notions, dans lesquelles ils puissent être contenus et rangés. Le but de la science est l'établissement de conceptions claires sur la manière dont les choses sont ou du moins peuvent être. L'empirisme tire ses notions uniquement de ces éléments de l'observation, qui ont rapport aux goûts

ou aux besoins de l'observateur. La science au contraire se place, de propos délibéré, en dehors de ce cercle; elle cherche, sans aucune préoccupation de l'utile, des explications, c'est-à-dire des conceptions propres à représenter une liaison objective des phénomènes; elle vise à convertir l'univers en un mécanisme bien ordonné, dont elle saisit la structure et les ressorts.

Pour cela, la première chose que la science ait à faire, c'est de douer la matière de propriétés, qui rendent les phénomènes accessibles aux tentatives d'explication. Ainsi, pour nous borner au domaine de la chimie, elle reconnaît à la matière un poids constant, elle divise les corps en molécules et en atomes, auxquels elle attribue la faculté de prendre diverses formes de mouvement, etc. Ce n'est qu'avec lenteur, toujours tâtonnant et essayant ce qui est nécessaire pour l'explication des phénomènes, qu'elle arrive à établir ces notions fondamentales, qui, d'abord simples hypothèses, deviennent ensuite des dogmes, prennent bientôt la valeur d'une définition de la matière, et acquièrent finalement l'autorité d'axiomes. Ces notions forment le point d'appui des théories plus spéciales, dont on a besoin pour l'explication détaillée des phénomènes. Elles sont par conséquent pour la science entière ce que le squelette est pour le corps, auquel il donne la solidité, la liaison des organes et le pouvoir de marcher en avant.

Etre en possession de connaissances empiriques, si vastes et si utiles qu'on les suppose, ne suffit donc pas pour avoir droit au titre d'*homme de science*. Il faut de plus s'être familiarisé intimement avec ce qui constitue, comme nous venons de le voir, le fondement de la science.

La reconnaissance de cette vérité apporte avec elle de grandes et lourdes exigences. Dans chaque subdivision des sciences de la nature elle fournit ample matière à réflexion et à critique. Cela est vrai surtout de cette partie du domaine qui appartient à la science médicale. Nulle part, en effet, on ne s'accommode plus facilement de notions et de méthodes empiriques. Pour être juste, on doit convenir que c'est là en grande partie un résultat de

la position spéciale de la médecine dans la société, qui la met toujours en danger de sacrifier son caractère de *science* aux exigences qu'on lui pose en sa qualité d'*art*.

Il n'en est pas moins urgent, aussi bien dans l'intérêt de la société que dans celui de la science elle-même, que ce danger soit partout reconnu et autant que possible évité.

Comment le médecin praticien pourra-t-il concourir à ce but ? En renonçant à se contenter de vues et d'explications qui ont uniquement rapport aux besoins immédiats du traitement. Guérir ou prévenir les maladies ne doit pas être sa préoccupation exclusive. Comprendre les phénomènes à titre de phénomènes naturels, c'est-à-dire, les ramener aux propriétés fondamentales de la matière, voilà à quoi doivent tendre ses efforts. Ce sera difficile peut-être, attendu que la plupart de ces phénomènes, dans leur infinie complication, ne peuvent encore être rendus qu'imparfaitement accessibles à une interprétation rigoureusement scientifique. Mais l'histoire est là pour prouver que de pareilles tentatives ne sont jamais restées entièrement stériles, et que dans les vingt-cinq dernières années surtout elles ont porté de riches fruits. Chacun connaît et apprécie les immenses services que la physiologie a rendus à la médecine, par les vues plus exactes qu'elle a fournies sur les actions chimiques et physiques de l'organisme, et ces résultats déjà acquis nous font concevoir les plus brillantes espérances pour l'avenir. Et surtout ne nous arrêtons pas à la pensée accablante que la tâche sociale du médecin, à laquelle il consacre le meilleur de ses forces, tire si peu de profit immédiat de la tendance purement scientifique. Ici encore l'histoire fait entendre une parole d'encouragement. En effet, les parties de la médecine auxquelles, parce qu'elles s'y prêtaient le mieux, le traitement scientifique a été appliqué en premier, sont précisément celles qui ont enregistré le plus de succès dans la pratique. La maxime : „Cherchez d'abord la vérité, et le reste vous sera donné par surcroît,“ conserve donc ici toute son autorité.

La voie à suivre par l'enseignement médical, pour nous rap-

procher de plus en plus de ce but, est clairement indiquée. Rendre la notion des actions chimiques et physiques profondément familière aux élèves; leur apprendre à y ramener tous les phénomènes; les remplir d'une salutaire défiance à l'égard de tous les noms, de toutes les explications et de toutes les théories auxquels cette notion ne peut être appliquée, — voilà ce qui est nécessaire, mais aussi ce qui conduit sûrement au but. Le futur médecin n'ignorera pas que, pour l'exercice de sa profession, il ne saurait se passer d'une grande quantité de connaissances qui pour le moment ne peuvent être qu'empiriques. Mais il devra sentir vivement qu'il n'est *homme de science* qu'à la condition de s'être assimilé les notions fondamentales qui dominent aujourd'hui les diverses sciences physiques. Les idées de composition moléculaire et atomique des corps, d'origine et de distribution de l'énergie dans la nature, et les théories particulières qui en dépendent le plus directement doivent avoir pénétré jusque dans la moelle de ses os. Il doit en user comme nous usons des règles de la langue, que notre esprit, par un exercice prolongé, s'est si bien appropriées, que nous les appliquons même d'une manière inconsciente toutes les fois que nous pensons, parlons ou écrivons. Elles seront alors pour lui des instruments qu'il saura manier librement, et la connaissance de ce qu'elles ont déjà fait pour la science et pour la pratique le stimulera, en présence de phénomènes naturels quelconques, à s'en servir pour restreindre de plus en plus le domaine de l'inconnu.

. . . . .



## ERRATA.

---

Pag. 74, ligne 11; *ajoutez*: Cela est en harmonie avec ce fait, que j'ai réussi — en ajoutant de la poudre de succin au liquide — à constater l'existence des tourbillons en arrière et en avant du rétrécissement; ces derniers toutefois offraient des proportions moins considérables.

Pag. 79, ligne 17; *au lieu de* p. 59, *lisez* p. 68.

---



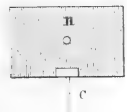
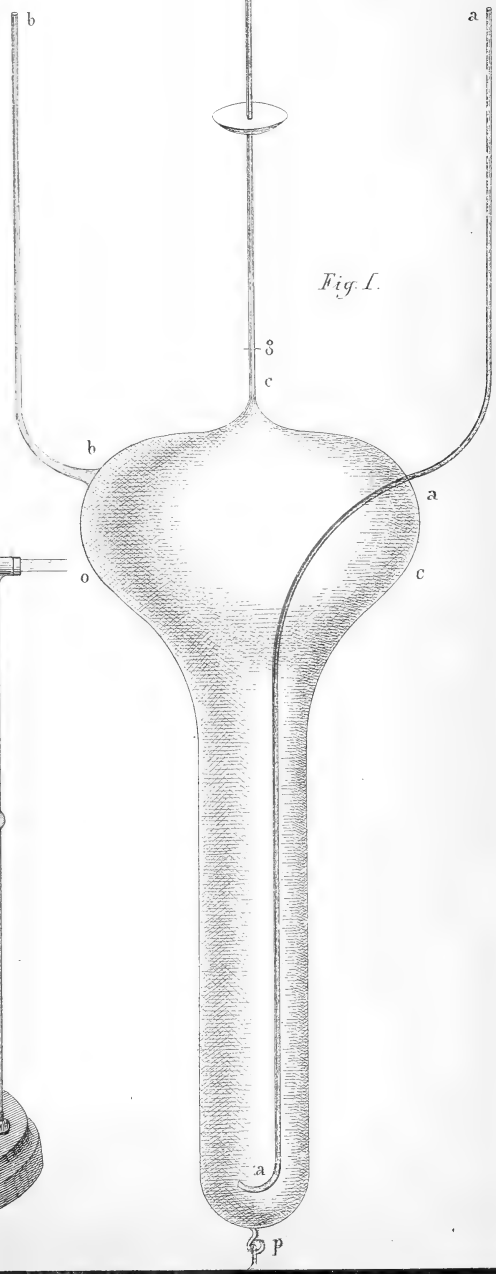
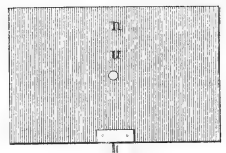
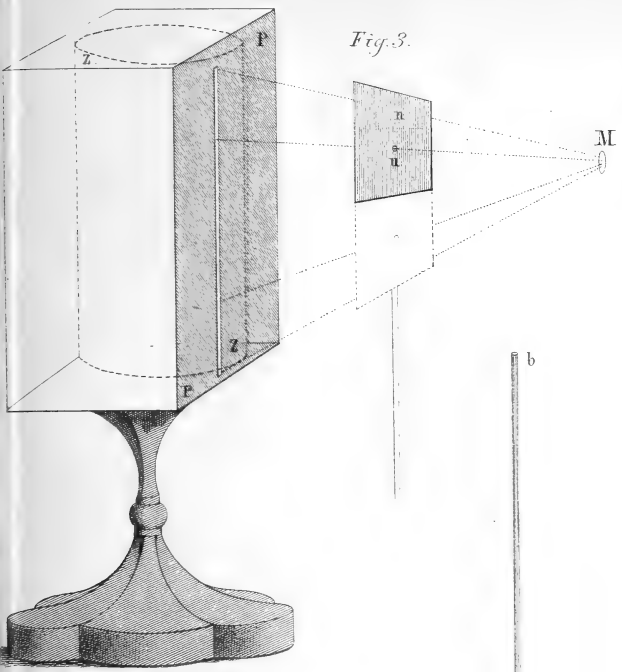
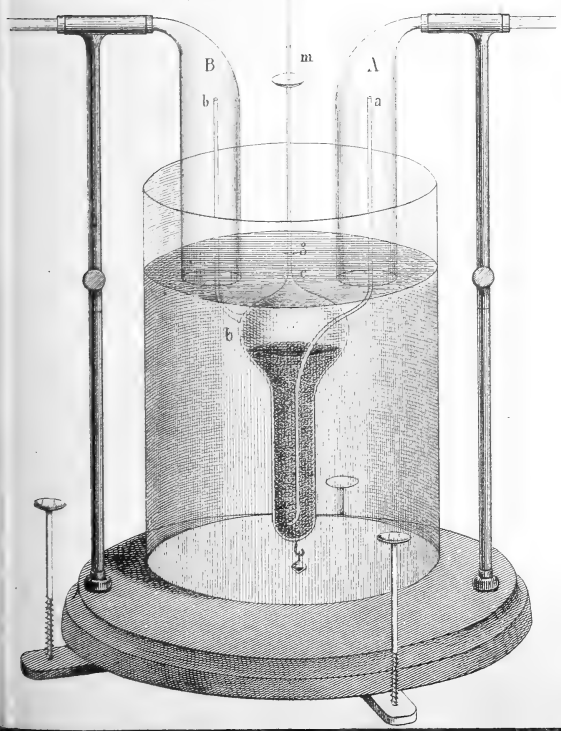


Fig. 2.



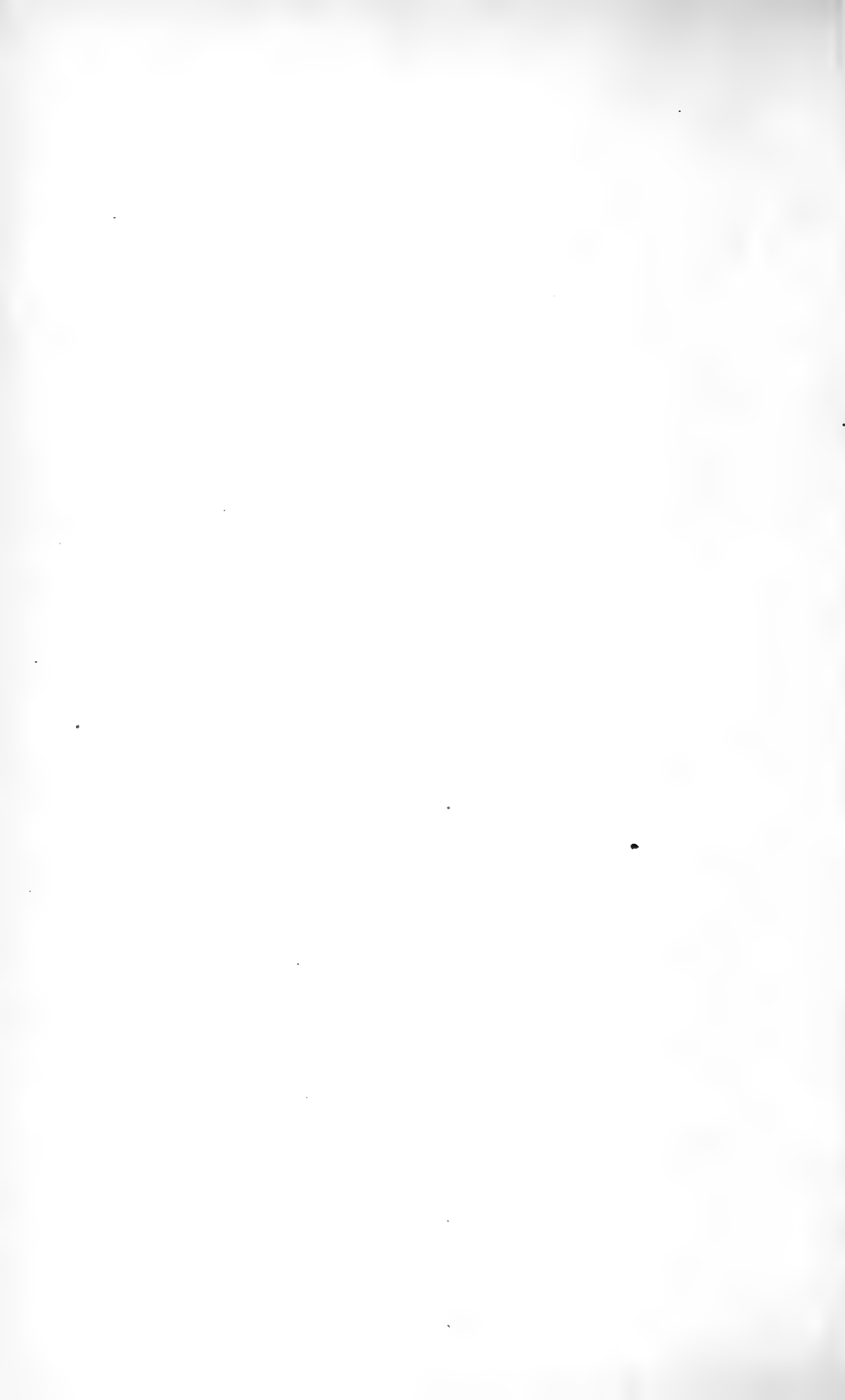
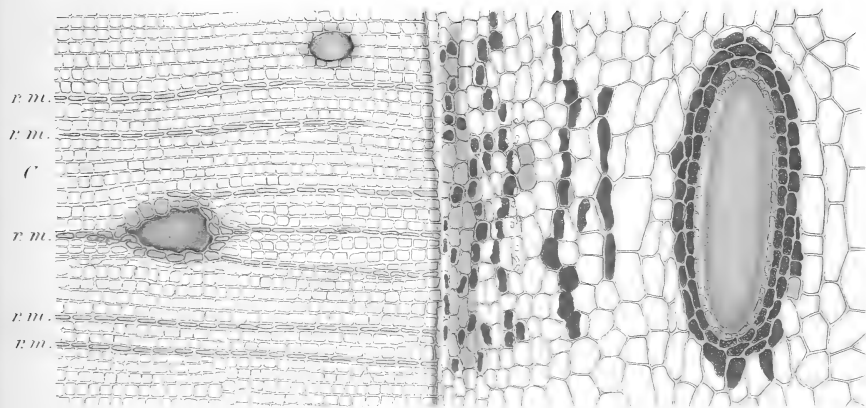


Fig. 1.



B

a 4 3 2 1 A

A 1 2 3

Fig. 3.

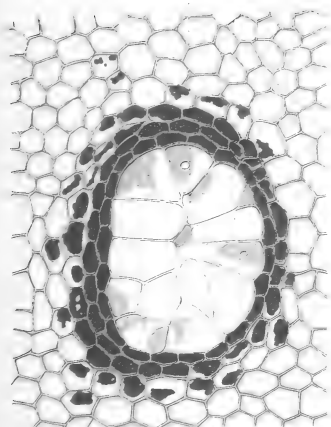
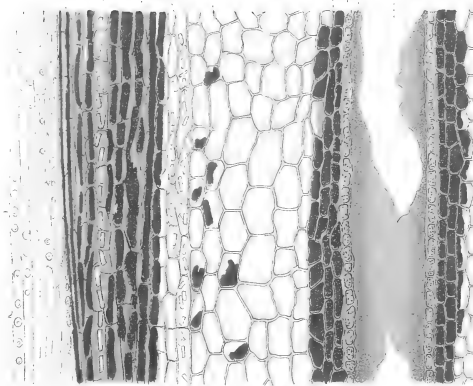
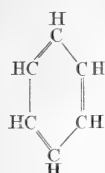


Fig. 2.

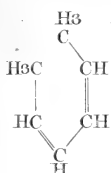


*Canaux résinifères de Pinus Laricio.*

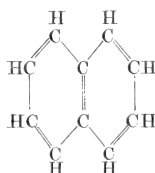




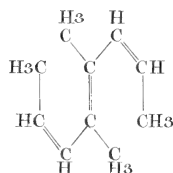
1. Benzol.  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.



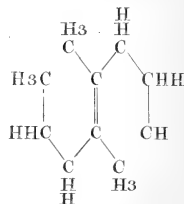
2. Noyau benzolique ouvert.  
C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>.



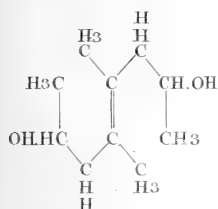
3. Naphthaline.  
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>.



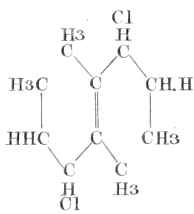
4. Noyau naphthalinique ouvert, Terpène.  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.



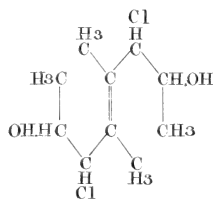
5.  
C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>.



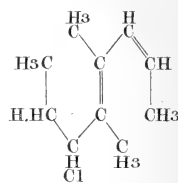
6. Terpène.  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> ? (H.OH)



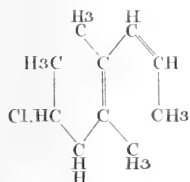
7. Dichlorhydrate de terpène.  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> ? (HCl)



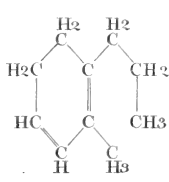
8. Dichlorhydrine de terpène.  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> ? (Cl.OH)



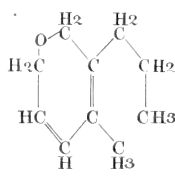
9. Monochlorhydrate de terpène.  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.HCl.



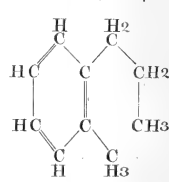
10. Monochlorhydrate de terpène.  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.HCl.



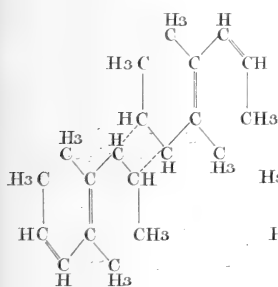
11. Camphène.  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.



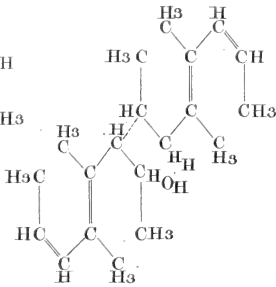
12. Camphre.  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.



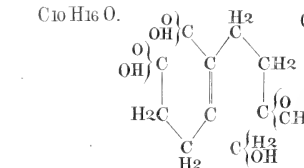
13. Cymol.  
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>.



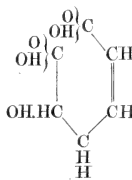
14. Diterpène.  
C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>.



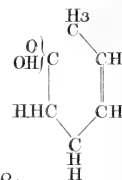
15. Terpinol.  
C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> (H.OH).



16. Acide camphrésinique.  
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>.

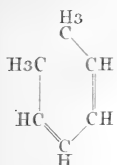


17. Acide téréchrysinique.  
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>.

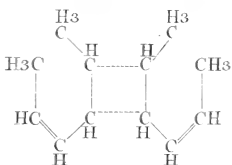


18. Acide pyrotérébinique.  
C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

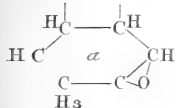




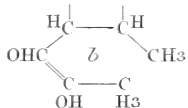
1. Benzoterpène.  
C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>.



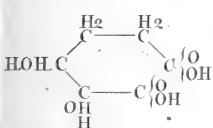
2. Dibenzoterpène.  
C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>.



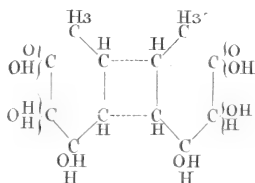
3. C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>.



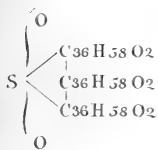
4. Les deux extrémités de C<sub>36</sub>H<sub>60</sub> O<sub>3</sub>.



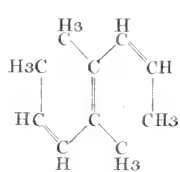
5. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> O<sub>6</sub>.



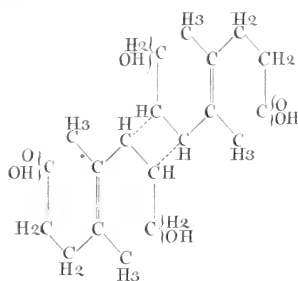
6. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> O<sub>8</sub>.



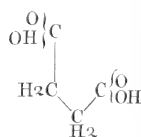
9. Combinaison sulfurique. C<sub>36</sub>H<sub>58</sub> O<sub>2</sub> S.



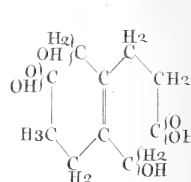
10. Naphthaterpène. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.



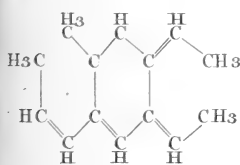
11. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> O<sub>6</sub>.



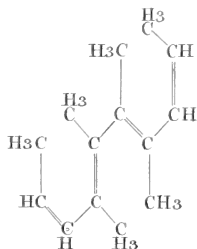
7. Acide propionique. 8. Acide succinique. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> O<sub>2</sub>. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> O<sub>4</sub>.



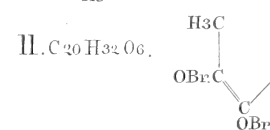
12. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> O<sub>6</sub>.



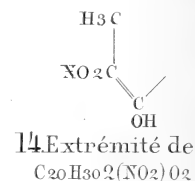
15. Anthraterpène. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>.



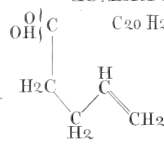
16. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>.



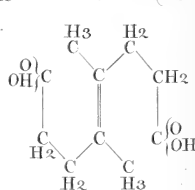
13. Extrémité de C<sub>20</sub>H<sub>28</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.



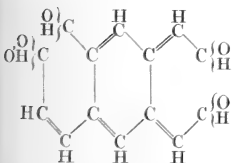
14. Extrémité de C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>.



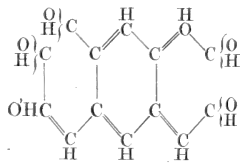
17. Acide angélicique. C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> O<sub>2</sub>.



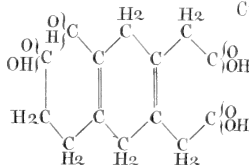
18. Acide camphorique. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> O<sub>4</sub>.



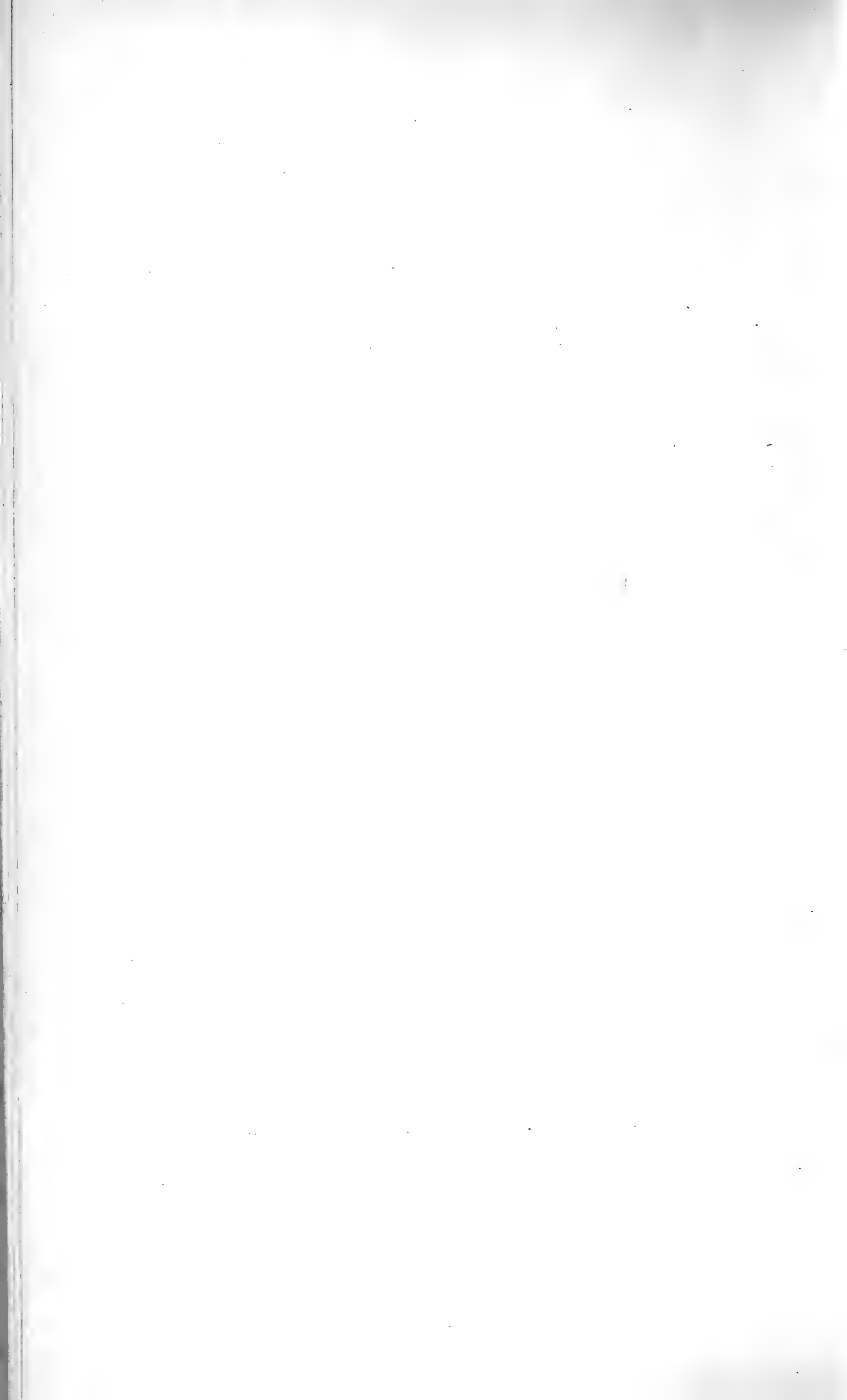
19. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> O<sub>5</sub>.



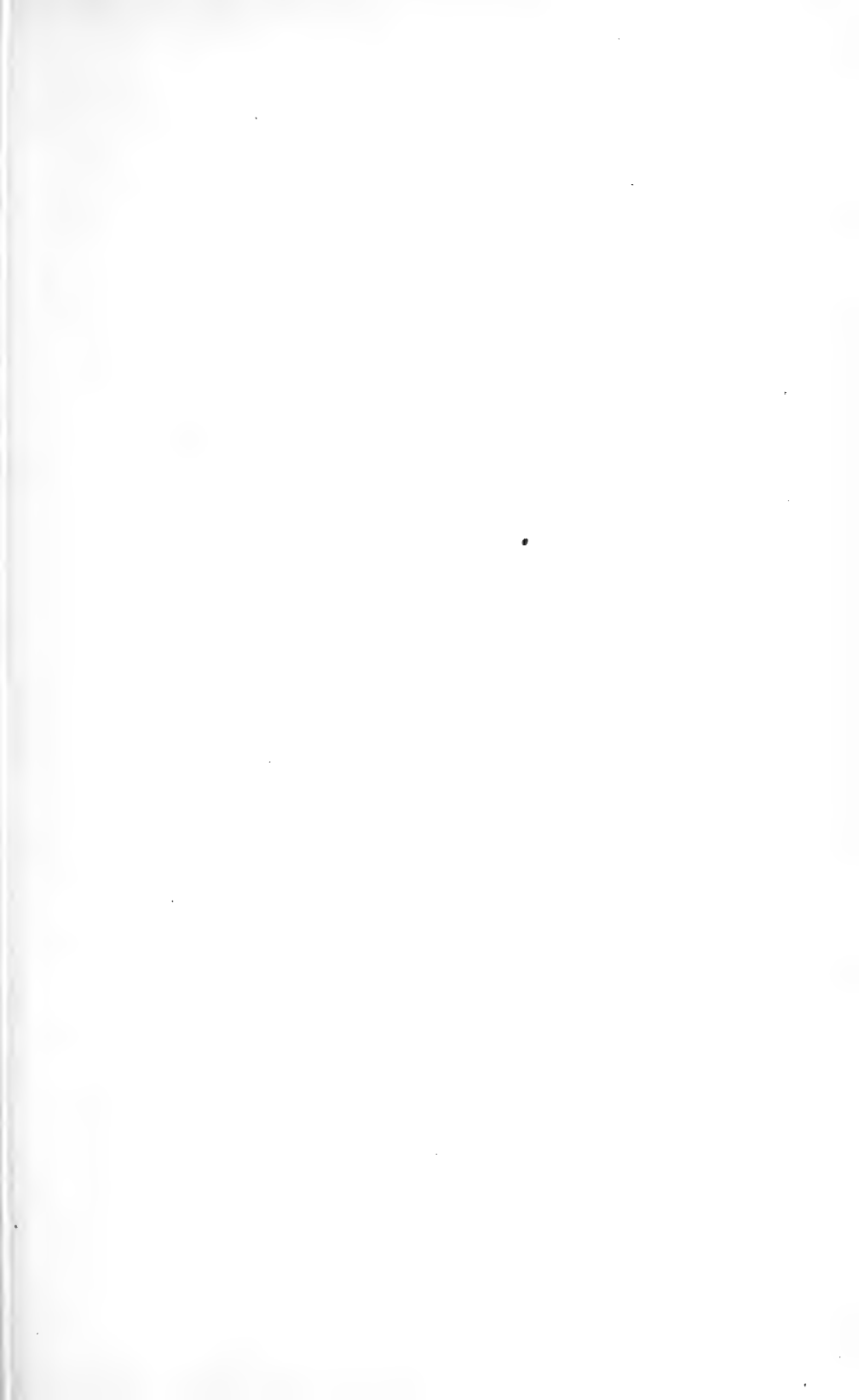
20. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> O<sub>5</sub>.

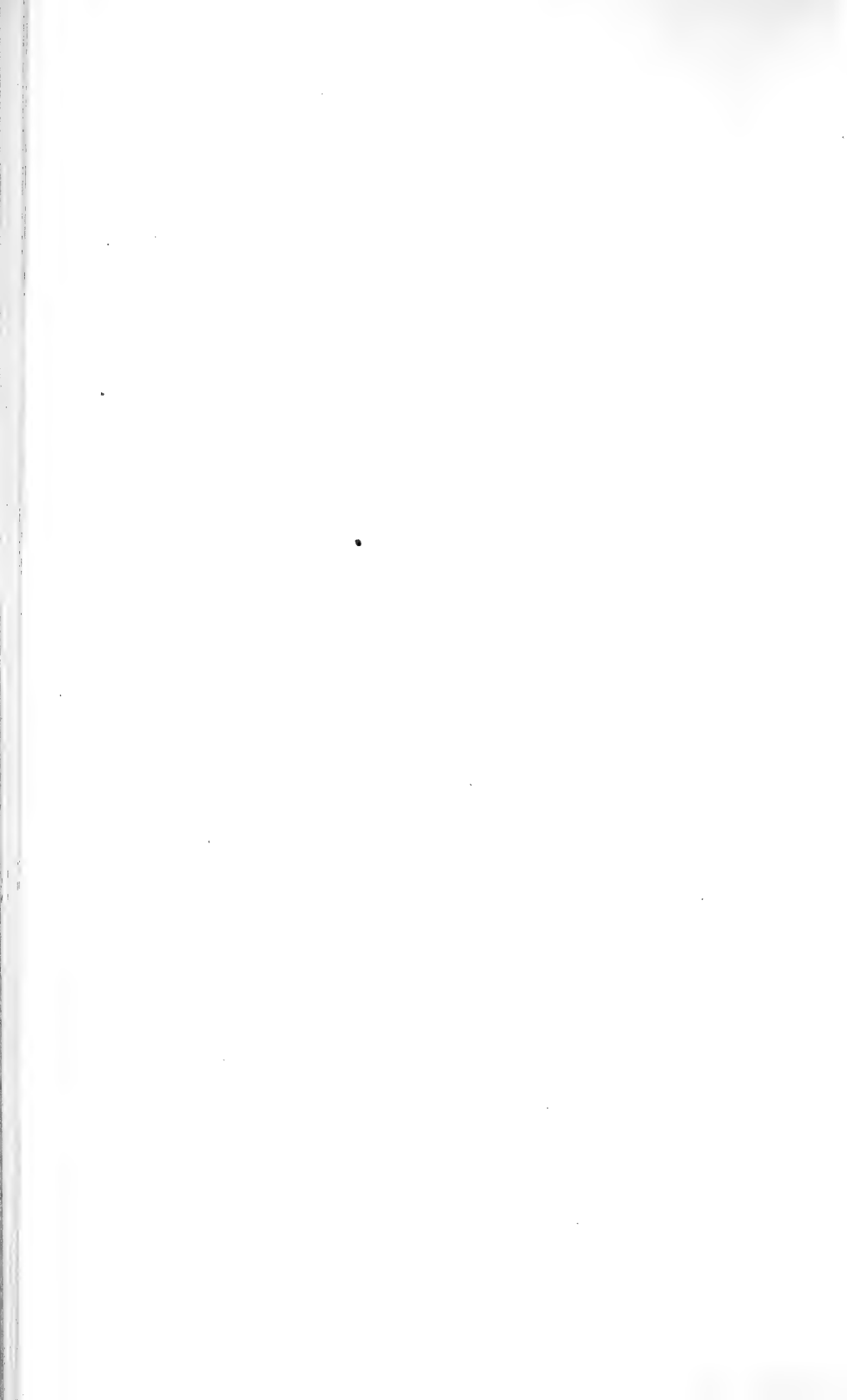


21. Acide quinqtannique. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> O<sub>7</sub>.

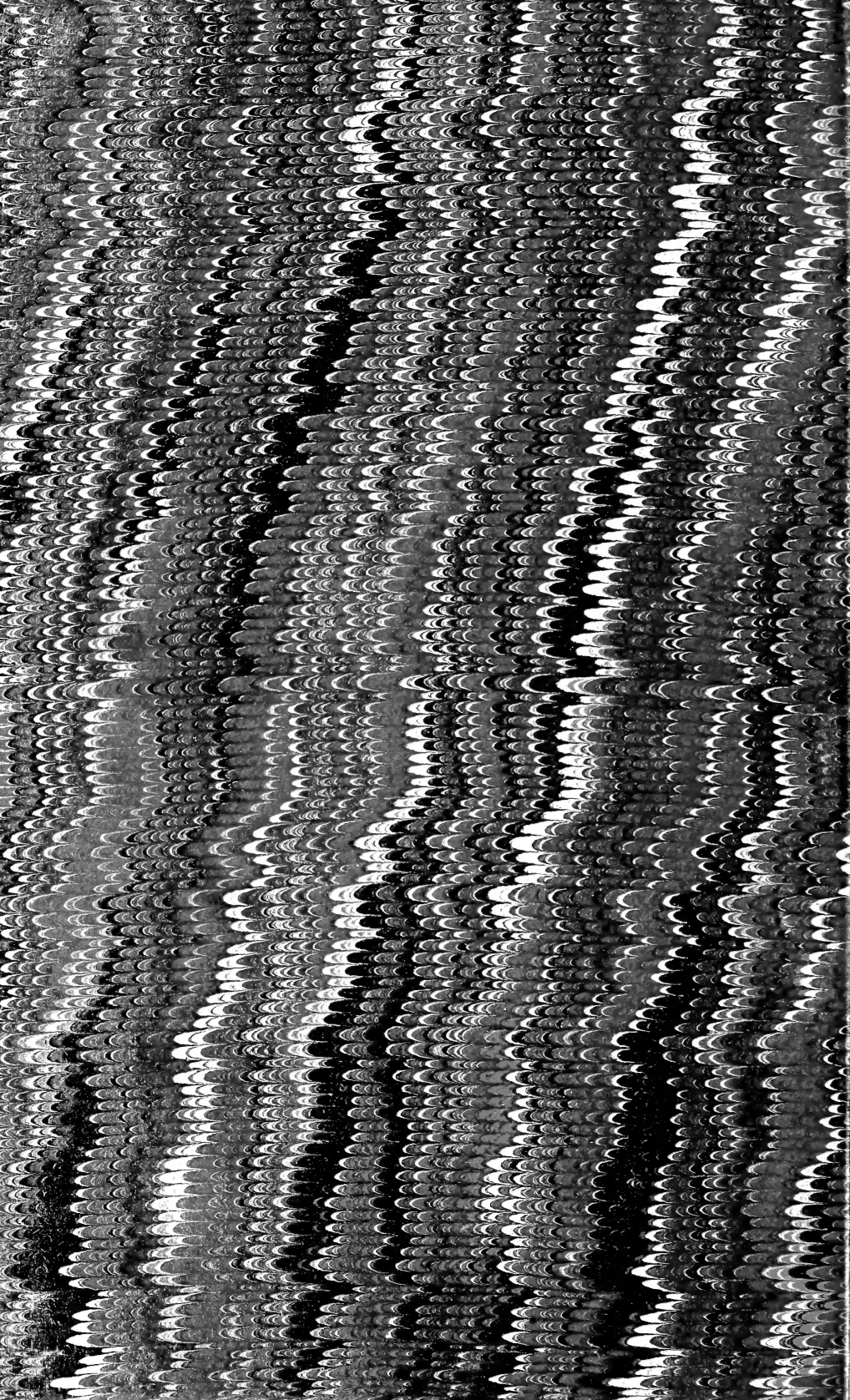












505.492

Archives Néerlandaises  
naturelles. v.6, 19

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES



3 9088 01305 2972