

# BULLETIN INTERNATIONAL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

Nº 8.	Octobre	1902.
Sommaire: 53. M. S.	ZAREMBA. Sur les méthodes d	e la moyenne arithmétique
de Neumann et de	Robin dans le cas d'une fronti	ère non connexe.
54. M. LADISLAS	NATANSON. Sur la fonction	dissipative d'un fluide vis-
queux.		
55. M. LADISLA	S NATANSON. Sur la déforma	tion d'un disque plastico-
visqueux.		
56. M. JEAN ZAI	LESKI. Recherches sur la mésop	orphyrine.
57. MM. ST. BON	DZYŃSKI et K. PANEK. Sur l'a	acide alloxyprotéique, prin-
cipe constant de l	'urine de l'homme.	
58. M. LADISLAS	KULCZYŃSKI. Erigonae Europ	paeae. Addenda ad descrip-
tiones.	In submission which we have a state of the	
59. M. MICHEL	SIEDLECKI. Cycle évolutif de la	a Caryotropha mesnilii, coc-
cidie nouvelle des	polymnies; note préliminaire.	
60. M. JEAN SOS	NOWSKI. Contribution à l'étud	e de la physiologie du dé-
veloppement des r	nouches.	
61. PUBLICATIO	NS DE LA CLASSE.	

#### Séance du lundi 13 Octobre 1902.

#### PRÉSIDENCE DE M. E. GODLEWSKI.

53. M. S. ZAREMBA. O metodach średniej arytmetycznej Neumanna i Robina w przypadku, gdy ograniczenie nie jest spójne. (Sur les méthodes de la moyenne arithmétique de Neumann et de Robin dans le cas d'une frontière non connexe). Mémoire présenté par M. C. Żorawski m. c.

#### I. Introduction.

Nr. 1. M. Ernest Richard Neumann<sup>1</sup>) a publié dernièrement deux intéressants mémoires sur la méthode de la moyenne arithmétique de M. C. Neumann. La voie suivie par M. E. R. Neumann, très voisine de celle qu'avait choisie autrefois M. C. Neumann lui-même, se rattache étroitement à une idée de M. Hilbert.

M. E. R. Neumann ne parvient à s'affranchir complètement de l'hypothèse de la convexité de la frontière que dans le cas du

<sup>1</sup>) Ernst Richard Neumann. Zur Integration der Potentialgleichung vermittelst C. Neumann's Methode des arithmetischen Mittels; erster und zweiter Aufsatz. Mathematische Annalen, Band 55 und 56.

Bulletin III.

## rcin.org.pl

1

plan et cela dans des conditions assez particulières; il démontre que la méthode de la moyenne arithmétique de M. C. Neumann est applicable à toute courbe plane qui peut être regardée comme la figure inverse d'une courbe plane convexe, ainsi qu'à toute frontière formée de deux cercles situés dans un même plan et ne se coupant pas.

Ajoutons que M. E. R. Neumann ne s'occupe pas de la méthode de Robin.

On voit que les résultats définitifs de M. E. R. Neumann ont une généralité bien moins grande que ceux qui ont été obtenus par les géomètres qui ont suivi la voie ouverte par M. Poincaré<sup>1</sup>). Mais M. E. R. Neumann établit, pour arriver aux résultats définitifs énoncés plus haut, des propositions intéressantes en ellesmêmes et, de plus, il parvient à éclairer d'un jour nouveau certains côtés de la question. En particulier, il met en évidence la forme nouvelle que doit prendre la méthode de C. Neumann dans le cas d'une frontière se composant de plusieurs parties entièrement séparées, si tant est que la méthode soit applicable dans ces cas-là. C'est précisément l'étude que fait M. E. R. Neumann d'une frontière composée de plusieurs portions entièrement séparées, qui nous a suggéré l'idée de publier le présent travail.

La théorie générale que nous avons établie dans nos travaux antérieurs<sup>2</sup>) sur les méthodes de C. Neumann et de Robin est applicable quel que soit le nombre de parties dont se compose la frontière; mais nous ne l'avons développée d'une façon complète que dans des circonstances qui impliquent que la frontière est d'un seul tenant, bien que, dans l'espace, elle puisse être une surface dont l'ordre de connexité est quelconque. Nous nous proposons maintenant d'étudier d'une façon détaillée le cas d'une frontière composée d'un nombre quelconque de parties séparées les unes des autres. La méthode que nous allons suivre est aussi bien applicable

<sup>1</sup>) Poincaré. La Méthode de Neumann et le Problème de Dirichlet. Acta mathematica 1896.

<sup>2</sup>) Zaremba. Sur la théorie de l'équation de Laplace et les méthodes de Neumann et de Robin. Bulletin international de l'Académie de Cracovie, 4 Mars 1901. Zaremba. Sur l'intégration de l'équation aux dérivées partielles  $\Delta u + \xi u = 0$ . C. R. de l'Ac. de Paris, 24 Juin 1901. Zaremba. Sur l'intégration de l'équation  $\Delta u + \xi u = 0$ , Journal de Mathématiques pures et appliquées 1902.

au plan qu'à l'espace mais, comme dans nos précédents travaux, c'est pour l'espace que nous allons développer la théorie.

Nr. 2. Il est nécessaire de préciser certaines notions qui joueront un rôle fondamental dans les considérations qui vont suivre. Considérons un système de n surfaces fermées

$$(S_1), (S_2), \ldots (S_n)$$
 (1)

entièrement séparées les unes des autres. Elles partagent évidemment tout l'espace en n + 1 régions. Comme aucune des surfaces (1) n'a de points situés à l'infini, il n'y aura, parmi les régions précédentes, qu'une région unique  $(R_0)$  s'étendant à l'infini. Nous l'appellerons "la région infinie". Cela posé, nous diviserons les n régions qui restent en plusieurs catégories de la manière suivante: toute région contigue à la région  $(R_0)$  sera dite de première catégorie, toute région autre que  $(R_0)$  mais contigue à une région de première catégorie, sera dite de seconde catégorie; enfin d'une façon générale, toute région contigue à une région de catégorie k sans être elle-même une région de catégorie k-1, sera dite de catégorie k + 1. Cela posé, nous conviendrons de dire que les surfaces fermées (1) sont des nappes différentes d'une même surface fermée, non connexe, (S). Nous dirons en outre que l'ensemble des régions de catégories impaires constitue le domaine intérieur (D) de la surface (S) et que l'ensemble de toutes les autres régions, y compris la région infinie  $(R_0)$ , constitue le domaine extérieur (D'). D'après cela, la surface (S) sera la frontière commune des domaines (D)et (D').

Nous nous servirons dans ce mémoire de certains termes et de certaines notations dont nous avons déjà fait usage dans d'autres travaux sur les équations de la Physique; on trouvera les définitions de tous ces termes et de toutes ces notations dans l'Introduction à notre mémoire "Sur l'intégration de l'équation  $\Delta u + \xi u = 0^{\text{"}}$ (Journal de Mathématiques pures et appliquées, 1902). C'est à ce mémoire aussi que l'on voudra bien se reporter pour l'énoncé des hypothèses que nous adoptons au sujet de la surface (S).

#### II. Problème et méthode de Robin.

Nr. 3. Soit  $\varphi$  une fonction continue quelconque définie sur la surface (S),  $\lambda$  un paramètre variable et u un potentiel de simple couche vérifiant l'équation:

1\*

(2) 
$$\left(\frac{du}{dN}\right)_e - \left(\frac{du}{dN}\right)_i = \lambda \left\{ \left(\frac{du}{dN}\right)_e + \left(\frac{du}{dN}\right)_i \right\} + 2\varphi$$

Nous dirons que le problème qui consiste à déterminer le potentiel de simple couche u en fonction du paramètre  $\lambda$ , est le problème de Robin.

Lorsque le nombre caractéristique  $^{1}$ ) du potentiel u est un nombre réel et non négatif, on a le théorème suivant:

1. L'équation (2) admet toujours, par rapport à l'inconnue u, une solution qui, considérée comme fonction du paramètre  $\lambda$ , est une fonction analytique n'ayant, à distance finie, d'autres points singuliers que des pôles simples, faisant partie d'une suite à termes réels

$$(3) \qquad \qquad \lambda_1, \ \lambda_2, \ \lambda_3, \ldots$$

.où

(4)  $|\lambda_k| \leq |\lambda_{k+1}|, \quad (k=1, 2, 3\ldots)$ 

suite indépendante de la fonction  $\varphi$  et parfaitement déterminée par la surface (S) et le nombre caractéristique du potentiel u. (Nous ne considèrerons dans la suite que cette solution là de l'équation (2)).

2. On peut faire correspondre à chaque terme  $\lambda_k$  de la suite (3) un nombre fini de potentiels de simples couches linéairement indépendants

(5) 
$$U_k^{(2)}, U_k^{(2)}, \dots U_k^{(d)},$$

jouissant des propriétés suivantes:

a) On a

$$(6) \left(\frac{dU_{k}^{(h)}}{dN}\right)_{e} - \left(\frac{dU_{k}^{(h)}}{dN}\right)_{i} = \lambda_{k} \left\{ \left(\frac{dU_{k}^{(h)}}{dN}\right)_{e} + \left(\frac{dU_{k}^{(h)}}{dN}\right)_{i} \right\} (h=1,2,3,\ldots,j_{k})$$

b) Si le nombre  $\lambda_k$  est un pôle de la fonction u, le résidu correspondant est une combinaison linéaire et homogène à coefficients constants des fonctions (5).

Les fonctions (5) s'appellent "fonctions fondamentales" de M. Poincaré.

3) On ne peut avoir

(7)

$$\lambda_1 = 1$$

<sup>1</sup>) Voir l'Introduction au mémoire "Sur l'intégration de l'équation  $\Delta u + \xi u = 0$ " Journal de Mathématiques pures et appliquées, 1902. que dans le cas où le nombre caractéristique du potentiel u se réduit à zéro, cas où u devient un potentiel newtonien; lorsqu'au contraire le nombre caractéristique du potentiel u est un nombre positif non nul, on a nécessairement

$$|\lambda_1| > 1 . \tag{8}$$

Nous avons établi ce théorème d'abord pour les potentiels newtoniens<sup>1</sup>) et nous l'avons étendu ensuite au cas où le potentiel u est un potentiel généralisé 2) ayant un nombre positif quelconque pour nombre caractéristique. Nos démonstrations des propositions précédentes subsistent sans aucun changement. quand on passe du cas où la frontière se compose d'une seule nappe fermée, au cas général que nous nous proposons d'approfondir dans le présent travail. Nous pourrons prendre par conséquent pour base des considérations ultérieures, les propositions que nous venons de rappeler. sans revenir sur leurs démonstrations. J'ajoute que nous n'envisagerons dans la suite que le cas des potentiels newtoniens et cela parce que ce n'est que dans ce cas là qu'une surface composée de plusieurs nappes nécessite une étude spéciale. En effet, on sait qu'il importe tout particulièrement d'avoir la solution du problème de Robin pour  $\lambda = +1$  et pour  $\lambda = -1$ ; or ce n'est que dans le cas des potentiels newtoniens que ces valeurs du paramètre à peuvent être des valeurs singulières et, par conséquent, c'est seulement lorsque le potentiel demandé u est un potentiel newtonien qu'il y a lieu d'examiner de plus près le cas où la frontière se compose de plusieurs nappes.

Nr. 4. Abordons de suite le cas général où le domaine extérieur (D') se compose de p + 1 régions, soit

$$(R_0), (R_1), \ldots (R_p)$$

et le domaine intérieur (D) de q régions soit

$$(R_{p+1}), (R_{p+2}) \ldots (R_{p+q}).$$

<sup>1</sup>) Zaremba. Sur la théorie de l'équation de Laplace et sur les méthodes de Neumann et de Robin. Bulletin international de l'Académie de Cracovie, 4 Mars 1901.

<sup>2</sup>) Zaremba. Sur l'intégration de l'équation  $\Delta u + \xi u = 0$ . C. R. de l'Ac. de Paris 24 Juin 1901 et Journal de Mathématiques pures et appliquées 1902.

On aura a laddelog all euphensister redenor al do say of aneb sup

$$p+q=n$$

en désignant par n, comme plus haut, le nombre de nappes de la surface (S).

D'après le théorème fondamental rappelé au numéro précédent, la fonction u du paramètre  $\lambda$  ne peut posséder, en dehors des pôles simples — 1 et + 1, que des points singuliers situés, dans le plan de la variable complexe  $\lambda$ , à l'extérieur du cercle de rayon 1 ayant l'origine des coordonnées pour centre. Soit  $U_1$  le résidu relatif au pôle — 1 et  $U_2$  le résidu relatif au pôle + 1. Nous aurons:

(10) 
$$u = \frac{U_1}{\lambda + 1} + \frac{U_2}{\lambda - 1} + \sum_{k=0}^{\infty} u'_k \lambda^k$$

où la série

(11) 
$$u' = \sum_{k=0}^{\infty} u'_k \lambda^k = \mathfrak{P}(\lambda)$$

aura un rayon de convergence supérieur à l'unité.

Nous avons, en vertu du théorème fondamental du numéro précédent:

(12) 
$$\left(\frac{dU_1}{dN}\right)_e = 0$$

et an isotation an

(13)  $\left(\frac{dU_2}{dN}\right)_i = 0.$ 

L'équation (12) nous apprend que, dans chacune des p+1régions dont se compose le domaine extérieur (D'), la fonction  $U_1$ conserve une valeur constante. Dans la région infinie  $(R_0)$ , la fonction  $U_1$  est nécessairement nulle puisqu'elle est nulle à l'infini. Soient

$$(14) c_1, c_2, \ldots, c_p$$

les valeurs constantes de la fonction  $U_1$  dans les régions  $(R_1)$ ,  $(R_2), \ldots, (R_p)$ .

Considérons maintenant la fonction  $U_2$ . Il résulte de l'équation (13) qu'elle se réduit à une constante à l'intérieur de chacune des q régions  $(R_{p+1}), (R_{p+2}), \ldots, (R_{p+q})$  dont se compose le domaine intérieur (D). Désignons par

(9)

$$c_{p+1}, c_{p+2}, \ldots c_{p+q}$$
 (15)

les valeurs constantes de la fonction  $U_2$  dans les régions  $(R_{p+1})$ ,  $(R_{p+2}), \ldots, (R_{p+q})$  respectivement.

Le théorème fondamental (Nr. 3) qui sert de base à ce travail nous apprend qu'il est possible de faire correspondre au nombre  $\lambda_1 = -1$  un système de fonctions linéairement indépendantes,

$$U_1^{(i)}, U_1^{(2)}, \dots, U_1^{(i_1)} \longrightarrow \dots$$
 (16)

jouissant de la propriété suivante: quelle que soit la fonction  $\varphi$ , on pourra toujours mettre la fonction  $U_1$  sous forme d'une combinaison linéaire et homogène à coefficients constants des fonctions précédentes. Ajoutons que chacune des fonctions (16) sera un potentiel de simple couche portée par la surface (S), que chacune de ces fonctions s'annulera dans toute l'étendue de la région infinie  $(R_0)$  et enfin que chacune de ces fonctions se réduira à une constante dans chacune des régions  $(R_1), \ldots, (R_p)$ . Désignons par

$$c_1^{(t)}, c_2^{(t)}, \ldots, c_n^{(t)}$$
 (17)

les valeurs constantes de la fonction  $U_1^{(i)}$  à l'intérieur des régions  $(R_1), (R_2), \ldots, (R_p)$  respectivement. Nous verrons plus tard que le nombre des fonctions (16) est précisement égal à p, mais dès maintenant, nous allons nous assurer que le nombre en question,  $j_1$ , ne peut être supérieur à p. A cet effet, considérons l'expression

$$\sum_{i=1}^{j_1} f^{(i)} U_1^{(i)}$$
(18)

où les  $f^{(c)}$  sont des facteurs constants. L'expression précédente représente un potentiel de simple couche portée par la surface (S). Ce potentiel est nul identiquement dans toute l'étendue de la région infinie  $(R_0)$  et, à l'intérieur des régions  $(R_1), \ldots, (R_p)$  respectivement, il prend les valeurs constantes

$$\sum_{i=1}^{j_1} f^{(i)} c_k^{(i)} \quad (k = 1, 2, 3, \dots, p)$$
(19)

Si l'on avait  $j_1 > p$ , on pourrait trouver pour  $f^{(0)}, f^{(2)}, \ldots f^{(j_{\nu})},$ un système de valeurs non toutes nulles mais tel que chacune des expressions (19) se réduise à zéro. Mais alors l'expression (18) représenterait un potentiel de simple couche se réduisant à zéro dans chacune des régions:

$$(R_0), (R_1), \ldots (R_p)$$

et prenant par conséquent la valeur zéro en chaque point de chaque nappe de la surface (S). L'expression (18) serait donc nulle identiquement et les fonctions (16) ne seraient pas linéairement indépendantes. Cela prouve bien que le nombre de ces fonctions ne peut jamais dépasser le nombre p.

Le pôle  $\lambda_2 = +1$  de la fonction u et le résidu correspondant  $U_2$  donnent lieu à des considérations tout à fait analogues à celles que nous venons de développer au sujet du pôle  $\lambda_1 = -1$  et du résidu correspondant  $U_1$ . Voici quels sont les résultats que l'on obtient: il est possible de constituer pour le nombre  $\lambda_2 = +1$  un système de  $j_2$  potentiels de simples couches linéairement indépendants, soit

(20)  $U_2^{(i)}, U_2^{(2)}, \ldots U_2^{(j_2)},$ 

tels que la fonction  $U_2$  puisse, de quelque façon que l'on ait choisi la fonction  $\varphi$ , être mise sous forme d'une combinaison linéaire et homogène à coefficients constants des fonctions précédentes; le potentiel  $U_2^{(\ell)}$  prendra à l'intérieur des régions  $(R_{p+1}), (R_{p+2}), \ldots (R_{p+q})$ formant le domaine intérieur (D) des valeurs constantes, soit

(21) 
$$c_{p+1}^{(i)}, c_{p+2}^{(i)}, \ldots, c_{p+q}^{(i)};$$

enfin le nombre  $j_2$  des fonctions (20) ne pourra jamais être supérieur au nombre q des régions dont se compose le domaine (D). J'ajoute qu'en réalité on a précisément  $j_2 = q$ . C'est ce que nous allons démontrer, conjointement avec la proposition analogue énoncée plus haut au sujet du nombre des fonctions (16). Mais préalablement il est nécessaire de mettre en évidence certains autres faits analytiques.

Nr. 5. Rappelons d'abord certains résultats que nous avons déjà établis dans les travaux cités plus haut, résultats que nous avons démontrés par une méthode qui n'implique aucune restriction en ce qui concerne le nombre de nappes dont pourrait se composer la surface (S): La fonction u, premier membre de l'équation (10), est développable en une série procédant suivant les puissances entières et positives de  $\lambda$ , soit

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} u_k \,\lambda^k,$$

(2

$$\left(\frac{du_k}{dN}\right)_e + \left(\frac{du_k}{dN}\right)_i = 2\,\rho_{k+i} \tag{23}$$

et soit pour la symétrie des notations:

$$\rho_0 = \varphi, \qquad (24)$$

nous aurons

$$\left(\frac{du_k}{dN}\right)_e - \left(\frac{du_k}{dN}\right)_i = 2\,\rho_k \tag{25}$$

et par conséquent

$$u_{k} = \frac{1}{2\pi} \int_{(8)} \rho_{k} \frac{ds}{r} \tag{26}$$

où r représente la distance du point courant à l'élément ds de la surface (S); enfin on aura les développements en séries

$$\left(\frac{du}{dN}\right)_{e} = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{du_{k}}{dN}\right)_{e} \lambda^{k}$$
(27)

$$\left(\frac{du}{dN}\right)_{i} = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{du_{k}}{dN}\right)_{i} \lambda^{k}, \qquad (28)$$

valables et uniformément convergents dans toute l'étendue de la surface (S) pour toute valeur de  $\lambda$  dont le module est inférieur au rayon de convergence de la série (22). D'après cela, aucune des séries (27) et (28) ne peut avoir un rayon de convergence inférieur à celui de la série (22); en général les trois séries (22), (27) et (28) ont un même rayon de convergence, mais exceptionnellement les rayons de convergence des séries (27) et (28) peuvent être inégaux et, dans ce cas, le rayon de convergence de celle de ces deux séries dont le rayon de convergence est le plus petit, sera égal au rayon de convergence de la série (22).

Ces faits rappelés, désignons par  $\rho_k^{(e)}$  la valeur de la fonction  $\rho_k$  en un point de la nappe  $(S_i)$  de la surface (S) et posons

$$A_{k}^{(i)} = \int_{S_{t}} \rho_{k}^{(i)} ds \tag{29}$$

où l'intégration doit être étendue à toute la nappe  $(S_i)$  de la surface (S). Nous allons établir la proposition suivante: Lorsque la fonction  $\varphi$  est choisie de façon que le rayon de convergence de la série (22) soit supérieur à l'unité, en d'autres termes, lorsque les fonctions  $U_1$  et  $U_2$  qui figurent dans la formule (10), sont nulles identiquement l'une et l'autre, on a

(30) 
$$A_k^{(i)} = 0 \quad \begin{pmatrix} t = 1, 2, \dots, n \\ k = 0, 1, 2, 3, \dots \end{pmatrix}$$

où la lettre n désigne, comme plus haut, le nombre de nappes de la surface (S).

Lemme I. Lorsque la nappe  $(S_{\beta})$  de la surface (S) ne contient à son intérieur aucune autre nappe de cette surface, on a:

$$A_{k+1}^{(\beta)} = \pm A_k^{(\beta)}$$
  $(k = 0, 1, 2, ...)$ 

et par conséquent:

$$A_{k+1}^{(\beta)} = \pm A_0^{(\beta)} = \pm \int_{O} \rho_0^{(\beta)} ds = \pm \int_{O} \varphi^{(\beta)} ds,$$
  
(S<sub>\beta</sub>) (S<sub>\beta</sub>)

en désignant par  $\varphi^{(\beta)}$  la valeur de  $\varphi$  au point de la nappe  $(S_{\beta})$  auquel se rapporte l'élément de surface ds.

En effet, le potentiel  $u_k$  est lui-même la somme de potentiels de simples couches de densités

 $\frac{1}{2\pi} \rho_{k}^{(2)}, \frac{1}{2\pi} \rho_{k}^{(2)}, \dots \frac{1}{2\pi} \rho_{k}^{(n)}$ 

portées respectivement par les nappes

 $(S_1), (S_2), \ldots, (S_n)$ 

de la surface (S). Soient

itovat na lege star  $\mathcal{U}_{k,1}, \mathcal{U}_{k,2}, \ldots \mathcal{U}_{k,n}$  .

ces potentiels. Le potentiel  $u_{k,\beta}$  mis à part, tous les autres potentiels du système précédent dérivent de masses attirantes situées à l'extérieur de la surface  $(S_{\beta})$ . Par conséquent l'inégalité

$$t = \beta$$

entraînera les relations:

466

$$\int_{\mathcal{S}_{\beta}} \left(\frac{du_{k,t}}{dN}\right)_{\ell} ds = \int_{\mathcal{S}_{\beta}} \left(\frac{du_{k,t}}{dN}\right)_{i} ds = 0$$

$$(S_{\beta})$$

et l'on aura, à cause de cela:

$$A_{k+i}^{(\beta)} = \frac{1}{2} \int \left\{ \left( \frac{du_k}{dN} \right)_e + \left( \frac{du_k}{dN} \right)_i \right\} ds$$

$$(S_{\beta})$$

$$= \frac{1}{2} \int \left\{ \left( \frac{du_k}{dN} \right)_e + \left( \frac{du_k}{dN} \right)_i \right\} ds.$$

$$(S_{\beta})$$

$$(31)$$

D'ailleurs

$$\left(\frac{du_{k,\beta}}{dN}\right)_{e} - \left(\frac{du_{k,\beta}}{dN}\right)_{i} = 2 \rho_{k}^{(\beta)}, \qquad (32)$$

mais deux cas sont à distinguer:

1. Les points situés à l'intérieur de la surface  $(S_{\beta})$  appartiennent au domaine (D).

On a alors

$$\int_{\beta} \left( \frac{du_{k,\beta}}{dN} \right)_{i} ds = 0$$

et les équations (31) et (32) donnent

$$A_{k+1}^{(\beta)} = + A_k^{(\beta)}.$$

2. Les points situés à l'intérieur de la surface  $(S_{\beta})$  font partie du domaine (D'). On aura dans ce cas:

$$\int_{(S_{\beta})} \left(\frac{du_{k,\beta}}{dN}\right)_{e} ds = 0$$

et les équations (31) et (32) nous donneront:

$$A_{k+1}^{(\beta)} = -A_k^{(\beta)}.$$

En résumé la relation que nous voulions établir a lieu dans chacun des deux cas qui peuvent se présenter.

Lemme II. Supposons qu'il y ait à l'intérieur de la nappe  $(S_{\beta})$  plusieurs autres nappes

rcin.org.pl

#### 1 han

. En effet le rayon

$$S_{\beta_1}$$
,  $(S_{\beta_2})$ , ...  $(S_{\beta_j})$ 

de la surface (S); mais soit alors pour toutes les valeurs de l'indice k:

$$A_{k}^{(\beta n)} = \int_{(S_{\beta n})} \rho_{k}^{(\beta n)} ds = 0 \quad (h = 1, 2, 3, \dots j),$$

on aura encore

$$A_{k+1}^{(\beta)} = \pm A_k^{(\beta)} .$$

En effet, dans le cas du lemme actuel, les potentiels

$$\mathcal{U}_{k, 1}, \mathcal{U}_{k, 2}, \ldots \mathcal{U}_{k, \beta-1}, \mathcal{U}_{k, \beta+1}, \ldots \mathcal{U}_{k, n}$$

ne dérivent pas tous de masses situées à l'extérieur de la surface  $(S_{\beta})$ , mais ceux de ces potentiels qui dérivent de masses situées à l'intérieur de cette surface, dérivent de masses dont la somme algébrique est nulle. Donc ici encore, la relation (31) aura lieu et la démonstration s'achèvera comme celle du lemme précédent. Pour reconnaître qu'il en est bien ainsi il n'y a qu'à appliquer le théorème classique que voici: Soit  $\Phi$  un potentiel newtonien dérivant de masses situées à l'intérieur d'une surface fermée  $(\Sigma)$ , on aura:

$$\int \frac{d\Phi}{dN} ds = 4 \pi M,$$

en désignant par M la somme algébrique des masses dont dérive le potentiel  $\Phi$  et en supposant que la normale soit dirigée vers l'intérieur de la surface ( $\Sigma$ ).

Lemme III. Lorsque le rayon de convergence de la série (22) est supérieur à l'unité et lorsque la nappe  $(S_{\beta})$  ne contient à son intérieur aucune autre nappe de la surface (S), on a:

$$A_{k}^{(\beta)} = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \ldots).$$

En effet le rayon de convergence de chacune des séries (27) et (28) sera supérieur à l'unité. On aura donc certainement

$$\lim \left\{ A_{k}^{(t)} \right\}_{k=\infty} = 0 \quad (t = 1, 2, 3, \dots, n)$$

et l'on en conclut au moyen du Lemme I, que l'on aura bien

$$A_k = 0 \quad (k = 0, 1, 2, 3, \ldots)$$

comme il s'agissait de le démontrer.

Pour aller plus loin, il est nécessaire d'effectuer un certain classement des nappes composant la surface (S): considérons une nappe quelconque  $(S_{\gamma})$  de cette surface; elle pourra contenir à son intérieur une ou plusieurs autres nappes de notre surface. Soit  $(S_{\gamma i})$ une des nappes de la surface (S) située à l'intérieur de la nappe  $(S_{\gamma})$ , mais non enveloppée elle-même par une autre nappe située aussi à l'intérieur de la nappe  $(S_{\gamma})$ . Il pourra y avoir à l'intérieur de  $(S_{\gamma i})$  une nouvelle nappe  $(S_{\gamma i})$  de la surface (S) située par rapport à  $(S_{\gamma i})$  comme  $(S_{\gamma i})$  est située par rapport à  $(S_{\gamma})$ . Soit en général  $(S_{\gamma k-i})$  comme  $(S_{\gamma i})$  est située par rapport à  $(S_{\gamma})$ . Cela posé, on pourra former avec des nappes de la surface (S) la suite que voici:

 $(S_{\gamma}), (S_{\gamma_1}), (S_{\gamma_2}), \dots (S_{\gamma_l}),$ (33)

laquelle, parcourue de gauche à droite, jouira des propriétés suivantes: le dernier terme  $(S_{\gamma l})$  n'enveloppera aucune nappe de la surface (S) et chaque autre terme enveloppera le terme suivant sans être séparé de lui par quelque nappe de la surface (S). Il peut arriver, cela est évident, qu'en partant d'une nappe donnée  $(S_{\gamma})$  l'on puisse former plusieurs suites telles que la suite (33). Supposons que parmi ces suites, s'il y en a plus d'une, la suite (33) soit celle qui contient le plus de termes. Le nombre de ces termes étant l + 1, nous dirons que la nappe  $(S_{\gamma})$  est de la catégorie l + 1. Si la nappe  $(S_{\gamma})$  ne contient aucune autre nappe de la surface (S) à son intérieur, elle sera dite de première catégorie.

Cela posé, le lemme III peut être énoncé ainsi: Lorsque la nappe  $(S_{\beta})$  est de première catégorie et lorsque le rayon de convergence de la série (22) est supérieur à l'unité, on a:

$$A_{k}^{(5)} = 0$$
  $(k = 0, 1, 2, 3, \ldots)$ 

D'autre part, en raisonnant comme nous l'avons fait pour déduire du Lemme I, le Lemme III, on établira, au moyen du Lemme II, la proposition suivante: Lorsque le rayon de convergence de la série (22) est supérieur à l'unité et lorsque les égalités

$$A_{k}^{(\delta)} = 0$$
  $(k = 0, 1, 2, 3, \ldots)$ 

sont vérifiées toutes les fois que la nappe  $(S_{\delta})$  est de catégorie inférieure à un certain nombre g, les égalités précédentes seront encore vérifiées lorsque la nappe  $(S_{\delta})$  sera de la catégorie g.

Voici ce qui résulte des deux propositions énoncées en dernier lieu: Lorsque le rayon de convergence de la série (22) est supérieur à l'unité, on a

(34a) 
$$A_k^{(i)} = 0$$
  $(k = 0, 1, 2, ...)$   
 $(t = 1, 2, ..., n);$ 

or c'est précisément la proposition que nous voulions établir.

Remarquons parmi les égalités (34 a) les égalités:

$$A_0^{(1)} = A_0^{(2)} = \ldots = A_0^{(n)} = 0,$$

égalités qui joueront plus tard un rôle important; elles peuvent s'écrire ainsi:

(34) 
$$\int_{(S_i)} \varphi^{(t)} ds = 0 \quad (t = 1, 2, 3, \dots, n)$$

en désignant par  $\varphi^{(t)}$  la valeur de la fonction  $\varphi$  au point de la nappe  $(S_t)$  auquel se rapporte l'élément de surface ds.

Nr. 6. Prouvons maintenant que le nombre exact des fonctions (16) est p et que celui des fonctions (20) est q. A cet effet, portons la valeur (10) de la fonction u dans l'équation (2). Il viendra:

5)  
$$\begin{pmatrix} \frac{du'}{dN} \\ e \end{pmatrix}_{e} - \left( \frac{du'}{dN} \right)_{i} = \lambda \left\{ \left( \frac{du'}{dN} \right)_{e} + \left( \frac{du'}{dN} \right)_{i} \right\} + 2\varphi + \left( \frac{dU_{1}}{dN} \right)_{i} + \left( \frac{dU_{2}}{dN} \right)_{e}.$$

Cette équation montre que l'on passe de la fonction u à la fonction u' en remplaçant la fonction  $\varphi$  par la fonction:  $\varphi + \frac{1}{2} \left( \frac{dU_1}{dN} \right)_i + \frac{1}{2} \left( \frac{du_2}{dN} \right)_e$ .

D'ailleurs nous savons que le rayon de convergence de la série (11) est supérieur à l'unité; par conséquent, nous pouvons appliquer à la fonction

$$\varphi + \frac{1}{2} \left( \frac{dU_1}{dN} \right)_i + \frac{1}{2} \left( \frac{dU_2}{dN} \right)_e$$

le théorème établi au numéro précédent, théorème d'après lequel les

(3

relations (34) seraient vérifiées si le rayon de convergence de la série (22) était supérieur à l'unité. On trouve:

$$\int_{(S_{t})} \varphi^{(t)} ds = -\frac{1}{2} \int_{2} \left( \frac{dU_{1}}{dN} \right)_{i} ds - \frac{1}{2} \int_{2} \left( \frac{dU_{2}}{dN} \right)_{e} ds.$$
(36)

Or la fonction  $U_1$  est une combinaison linéaire et homogène à coefficients constants des fonctions (16), soit

$$U_1 = \sum_{m=1}^{j_1} f_m U_1^{(m)}$$
(37)

et la fonction  $U_2$  s'exprime d'une façon analogue au moyen des fonctions (20), de sorte que l'on peut poser:

$$U_2 = \sum_{m=1}^{j_1} f_{j_1 + m} \ U_2^{(m)}, \tag{38}$$

en désignant par  $f_{j_1+1}$ ,  $f_{j_1+2}$ ,  $\ldots f_{j_1+j_2}$  de nouvelles constantes. Voici la conclusion que l'on peut tirer des formules (36), (37) et (38) en tenant compte de ce que les fonctions (16) et (20) ne dépendent en aucune façon de la fonction  $\varphi$ : chacune des *n* intégrales

$$\int_{(S_t)} \varphi^{(t)} ds \quad (t = 1, 2, 3, \dots, n)$$
(39)

est une fonction linéaire et homogène des  $j_1 + j_2$  nombres

$$f_1, f_2, f_3, \dots f_{j_1+j_2}$$

Par conséquent, si l'on avait  $j_1 + j_2 < n$ , les intégrales (39) vérifieraient, de quelque façon que l'on choisisse la fonction  $\varphi$  (c'est à dire l'ensemble des *n* fonctions  $\varphi^{(2)}, \varphi^{(3)}, \ldots, \varphi^{(n)}$ ), une certaine relation linéaire et homogène à coefficients non tous nuls. Or cela est évidemment impossible. On aura donc nécessairement:

$$j_1 + j_2 \ge n \, .$$

 $j_1 \leq p; \ j_2 \leq q$ . p+q=n,

Mais nous avons vu au Nr. 4 que l'on a

D'ailleurs

année. les

on a donc forcément

$$j_1 = p$$
 et  $j_2 = q$ 

comme nous voulions l'établir.

Nr. 7. Les résultats déjà acquis conduisent aisément à une méthode propre à calculer, lorsque la surface (S) est donnée, les fonctions (16) et (20) pour cette surface.

Le problème qui consiste à calculer ces fonctions, offre une certaine indétermination. En effet, si les p + q fonctions

(40) 
$$\begin{cases} U_1^{(0)} & (t = 1, 2, 3, \dots p) \\ U_2^{(n)} & (k = 1, 2, 3, \dots q) \end{cases}$$

en représentent une solution, il en sera évidemment de même des p+q fonctions:

(41) 
$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{p} C_{i,i} U_{1}^{(i)} & (i=1,2,3,\ldots p) \\ \sum_{k=1}^{q} b_{j,k} U_{2}^{(k)} & (j=1,2,3,\ldots q) \end{cases}$$

où les  $C_{i, t}$  et les  $b_{j, k}$  sont des constantes quelconques, à cela près qu'aucun des déterminants

 $| C_{i, t} | (i, t = 1, 2, 3, \dots p)$  $| b_{j, k} | (j, k = 1, 2, 3, \dots q)$ 

ne se réduise à zéro.

D'ailleurs le système (40) étant une solution particulière du problème, la solution la plus générale sera donnée, cela est évident, par les expressions (41). Il suffira donc de trouver une solution particulière quelconque du problème qui nous occupe. A cet effet, considérons les fonctions  $U_1$  et  $U_2$  qui entrent dans la formule (10) et voyons comment on pourrait les déterminer, étant donné la fonction  $\varphi$ . La comparaison des formules (10) et (22) nous donne:

(42) 
$$u_k = U_1 (-1)^k - U_2 + u'_k$$

d'où

et

(43) 
$$\begin{cases} \left(\frac{du_k}{dN}\right)_i = \left(\frac{dU_1}{dN}\right)_i (-1)^k + \left(\frac{du'_k}{dN}\right)_i \\ \left(\frac{du_k}{dN}\right)_e = -\left(\frac{dU_2}{dN}\right)_e + \left(\frac{du'_k}{dN}\right)_e, \end{cases}$$

472

en remarquant que

$$\left(\frac{dU_1}{dN}\right)_e = \left(\frac{dU_2}{dN}\right)_i = 0.$$

Observons maintenant que le rayon de convergence de la série (11) est supérieur à l'unité et que, comme cela résulte des propositions rappelées au commencement du Nr. 5, il en est de même des rayons de convergence des séries

Nous concluons de ces faits que l'on aura:

$$\lim \left\{ u'_{k} \right\}_{k=\infty} = \lim \left\{ \left( \frac{du'_{k}}{dN} \right)_{e} \right\}_{k=\infty} = \lim \left\{ \left( \frac{du'_{k}}{dN} \right)_{i} \right\}_{k=\infty} = 0.$$

Par conséquent les équations (42) et (43) donneront:

$$\lim_{m \to \infty} \{ u_{2m} \}_{m = \infty} = U_1 - U_2$$

$$\lim_{m \to \infty} \{ u_{m-1} \}_{m = \infty} = -U_1 - U_2$$

$$(44)$$

$$\lim \left\{ \left( \frac{du_{2m}}{dN} \right)_i \right\}_{m=\infty} = \left( \frac{dU_1}{dN} \right)_i. \tag{45}$$

$$\lim \left\{ \left( \frac{du_{k}}{dN} \right)_{i} \right\}_{m=\infty} = -\left( \frac{dU_{1}}{dN} \right)_{i} \qquad im \left\{ \left( \frac{du_{k}}{dN} \right)_{e} \right\}_{k=\infty} = -\left( \frac{dU_{2}}{dN} \right)_{e}.$$

$$(46)$$

Les équations précédentes permettront de calculer les fonctions  $U_1$  et  $U_2$  ainsi que leurs dérivées suivant la normale à la surface (S), dérivées qui représentent des éléments aussi importants que les fonctions  $U_1$  et  $U_2$  elles-mêmes.

La solution du problème que nous avions en vue se présente maintenant d'elle-même: définissons sur la surface (S) p + q = nfonctions  $F_1, F_2, \ldots F_n$ , en ayant soin de les choisir de façon que le déterminant:

$$E_{i,k} | \quad (i,k=1,2,3\ldots n) \tag{47}$$

où l'on a posé

 $E_{i,\,\,k}=\int F_i\,ds$ 

Bulletin III.

2

soit différent de zéro. Cela posé, remplaçons successivement la fonction  $\varphi$  par les fonctions  $F_1, F_2, \ldots F_n$  et calculons chaque fois les expressions correspondantes des fonctions  $U_1$  et  $U_2$ . Parmi les nexpressions ainsi obtenues pour  $U_1$ , il y en aura p qui seront linéairement indépendantes et d'une façon analogue, on trouvera parmi les n expressions obtenues pour  $U_2$ , q expressions linéairement indépendantes. Si cette assertion est exacte, les p + q fonctions précédentes pourront être regardées comme formant le système (40) et, par le calcul de ces fonctions, le problème serait résolu. Assurons-nous donc qu'il en est bien ainsi. A cet effet posons:

$$\varphi = \sum_{k=1}^n \eta_k F_k$$

où les  $\eta_k$  représentent des indéterminées et formons pour cette valeur de  $\varphi$  les équations (36). Avec un peu d'attention on reconnaîtra aisément que, si la proposition que nous voulons établir n'était pas exacte, les intégrales (39) vérifieraient une relation linéaire et homogène à coefficients indépendants des indéterminées  $\eta_k$ . Or, à cause du non évanouissement du déterminant (47), cela est manifestement impossible. Donc la proposition dont l'exactitude était mise en question est démontrée et, par conséquent, la méthode exposée plus haut permettra bien de calculer un système de fonctions tel que le système (40).

La méthode précédente n'est autre chose que l'extension de la célèbre méthode de Robin au cas d'une surface qui se compose d'un nombre quelconque de nappes.

Nous indiquons dans les numéros suivants les applications principales des fonctions (40).

Nr. 8. Proposons-nous de calculer une fonction  $\Phi$  vérifiant l'équation de Laplace en chaque point non situé sur la surface (S), continue même à la traversée de cette surface, prenant la valeur zéro à l'infini, se réduisant à des constantes sur les diverses nappes de la surface (S), telle que les dérivées

$$\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_{e}$$
 et  $\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_{i}$ 

soient des fonctions continues de la position du pied de la normale à laquelle elles se rapportent et telle enfin que les n intégrales

$$\frac{1}{4\pi} \iint_{(S_{\mathfrak{p}})} \left( \frac{d\Phi}{dN} \right)_{e} - \left( \frac{d\Phi}{dN} \right)_{i} \right\} ds \tag{48}$$

aient des valeurs données arbitrairement à l'avance.

Dans le langage de la Physique, ce problème se présentera sous la forme suivante: on donne un système de conducteurs isolés chargés de quantités données d'électricité; déterminer le potentiel correspondant à l'équilibre électrique.

Les méthodes classiques permettent d'établir immédiatement que le problème précédent, s'il a une solution, n'en a qu'une. Montrons qu'il en a une et donnons en même temps une méthode pour l'obtenir. Chacune des fonctions (40) est un potentiel newtonien prenant des valeurs constantes sur les diverses nappes de la surface (S) et dérivant d'une simple couche répandue sur cette surface. On est donc conduit à poser:

$$\Phi = \sum_{k=t}^{p} C_{k} U_{1}^{(k)} + \sum_{t=t}^{q} C_{p+t} U_{2}^{(t)}$$
(49)

où les  $C_1, C_2, \ldots$  sont des constantes. La question se réduit alors à ceci: sera-t-il possible de déterminer les constantes  $C_1, C_2, \ldots, C_{p+q}$ de façon que les expressions (48) aient des valeurs données arbitrairement à l'avance. Pour que la chose soit possible, il est nécessaire et suffisant qu'un certain déterminant ne dépendant que des fonctions (40) et qu'il est inutile d'écrire, soit différent de zéro. Mais cette condition est bien remplie. Pour s'en convaincre, il n'y a qu'à reprendre les considérations du Nr. 6; elles établissent incidemment le fait en question. Il résulte de tout cela que la formule (49) donne la solution générale du problème que nous voulions résoudre.

Nr. 9. Considérons maintenant le problème suivant: Déterminer une fonction vérifiant l'équation de Laplace en chaque point non situé sur la surface (S), continue, même à la traversée de cette surface, s'annulant à l'infini et prenant des valeurs constantes données sur les diverses nappes de la surface (S).

Ce problème n'est qu'un cas particulier du problème de Dirichlet. Des théorèmes classiques nous apprennent qu'il ne peut avoir qu'une solution unique et des méthodes plus ou moins récentes, mais bien connues, permettent d'en trouver la solution. Mais la solution que nous allons donner de ce problème offre un intérêt particulier parce qu'elle met en évidence le fait capital que la fonc-

2\*

tion demandée  $\Phi$  possède les dérivées  $\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e$  et  $\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i$  et que ces dérivées sont des fonctions continues du pied de la normale à laquelle elles se rapportent.

Tout naturellement on est conduit à se demander s'il ne serait pas possible de choisir dans la formule (49) les constantes  $C_1, C_2, \ldots$  $C_{p+q}$  de façon que la fonction  $\Phi$  représente la solution du problème. Pour que la chose soit possible, il est nécessaire et suffisant qu'un certain déterminant soit différent de zéro. Or, sans qu'il soit nécessaire d'écrire ce déterminant, on aperçoit aisément ceci: si le déterminant en question était nul, il serait possible de trouver pour les constantes  $C_1, C_2, \ldots, C_{p+q}$  un système de valeurs non toutes nulles et tel cependant que la fonction  $\Phi$  s'annule sur chacune des nappes de la surface (S). Mais alors la fonction  $\Phi$ , puisqu'elle s'annule aussi à l'infini, serait nulle identiquement dans tout l'espace. Par conséquent les p + q fonctions (40) ne seraient pas linéairement indépendantes, ce qui, nous le savons, n'a pas lieu. Donc le déterminant qui nous occupe est différent de zéro et la formule (49) est propre à fournir la solution du problème. C'est précisément ce que nous voulions établir.

Ajoutons que notre solution met bien en évidence, comme nous l'avions annoncé, l'existence et la continuité des dérivées  $\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e$  et  $\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i$  de la fonction demandée  $\Phi$ : en effet, cette fonction se présente sous forme d'un potentiel de simple couche.

Nr. 10. Proposons-nous maintenant de déterminer une fonction  $\Phi$  vérifiant l'équation de Laplace dans le domaine (D) ou dans le domaine (D') étant donné la dérivée  $\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i$  dans le premier cas et la dérivée  $\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e$  dans le second, la fonction  $\Phi$  devant, en outre, dans le second cas, s'annuler à l'infini. En réalité, nous avons à considérer deux problèmes dont l'un concerne le domaine intérieur (D) et l'autre le domaine extérieur (D'). Nous dirons pour abréger, que le premier problème est le problème intérieur et que le second est le problème extérieur.

Désignons, comme au Nr. 4, par  $(R_0)$ ,  $(R_1)$ , ...  $(R_p)$  les p+1régions dont se compose le domaine (D') et par  $(R_{p+i})$ ,  $(R_{p+2})$ , ...  $(R_{p+q})$  les q régions dont l'ensemble forme le domaine (D). Il va

sans dire que le symbole  $(R_o)$  continuera à représenter la région infinie, c'est à dire celle qui s'étend à l'infini.

Pour que l'un au moins des problèmes précédents soit possible, il est nécessaire que la fonction  $\varphi$  représentant les valeurs de la dérivée normale de la fonction demandée, vérifie certaines conditions. Pour nous en rendre compte, envisageons successivement les deux problèmes en commençant par le problème intérieur. Considérons l'intégrale

$$\int \left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i ds$$

étendue, non pas à toute la surface (S), mais seulement à toute la frontière d'une des régions entrant dans la composition du domaine (D). La théorie classique nous apprend que l'intégrale précédente est nécessairement nulle. Par conséquent, si l'on désigne par  $q_k$  la valeur de l'intégrale

 $\int \varphi \, ds = \int \exp \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2$ 

étendue à toute la frontière de la région  $(R_k)$ , on devra avoir, pour que la fonction  $\Phi$  existe:

$$g_{p+1} = g_{p+2} = g_{p+3} = \dots = g_{p+q} = 0.$$
(50)

Passons au problème extérieur. La région infinie  $(R_0)$  ne donnera aucune condition de possibilité, mais il n'en sera pas de même des régions  $(R_1), (R_2), \ldots, (R_p)$ ; en effet l'intégrale

$$\int \left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e \, ds \,,$$

étendue à toute la frontière de l'une quelconque des régions précédentes, aura zéro pour valeur. Par conséquent, pour que le problème soit possible, il faut que l'on ait

$$g_1 = g_2 = \ldots = g_p = 0$$
, (51)

le symbole  $g_k$  ayant la même signification que plus haut.

Lemme I. Les équations (50) constituent les conditions nécessaires et suffisantes pour que la fonction u définie par l'équation (2) n'ait pas le nombre +1 pour pôle.

Désignons par  $(\Sigma_k)$  la frontière totale de la région  $(R_k)$ . Cette frontière  $(\Sigma_k)$  pourra se réduire à une des nappes de la surface (S)

mais, en général, elle se composera de plusieurs nappes de cette surface. Nous aurons dans tous les cas

$$g_k = \int \varphi \, ds$$
 .  
 $(\check{\Sigma}_k)$ 

Cela posé, reprenons les équations (36). En les combinant convenablement par voie d'addition et en remarquant que l'on a

$$\int_{(\Sigma_k)} \left( \frac{d U_1}{dN} \right)_i ds = 0, \quad (k = p + 1, \ p + 2, \dots, p + q)$$

on trouve:

(52) 
$$g_k = -\int_{(\Sigma_k)} \left(\frac{d U_2}{dN}\right)_e ds \quad (k = p + 1, p + 2, \dots, p+q).$$

Portons dans ces équations la valeur (38) de  $U_2$  et rappelons-nous que  $j_1 = p$  et que  $j_2 = q$ . Les équations (52) pourront être regardées comme formant un système 'de q féquations 'linéaires aux qinconnues  $f_{p+i}, f_{p+2}, \ldots f_{p+q}$ . Le déterminant de ces équations ne sera pas nul, car s'il l'était, les q nombres:

(53) 
$$g_{p+1}, g_{p+2}, \dots, g_{p+q}$$

vérifieraient, de quelque façon que l'on choisisse  $\varphi$ , une certaine relation parfaitement déterminée, linéaire et homogène à coefficients non tous nuls. Or cela est impossible. En effet, parmi les q surfaces:

$$(\Sigma_{p+1}), (\Sigma_{p+2}), \ldots, (\Sigma_{p+q}),$$

il n'en existe pas deux ayant un point commun et cela parce que, en vertu de la définition des régions  $(R_{p+t}), (R_{p+2}), \ldots, (R_{p+q})$ , il n'en existe pas deux qui soient contigues. On pourra par conséquent, en choisissant convenablement la fonction  $\varphi$ , faire acquérir aux nombres (53) les valeurs que l'on voudra. Donc il ne peut y avoir aucune relation nécessaire entre ces nombres et par suite, le déterminant des équations (52), considérées comme un système de qéquations aux q inconnues  $f_{p+t}, f_{p+2}, \ldots, f_{p+q}$ , sera, comme nous l'avons annoncé, différent de zéro. Ce déterminant étant différent de zéro, la condition nécessaire et suffisante pour que l'on ait

$$f_{p+1} = f_{p+2} = f_{p+3} = \ldots = f_{p+q} = 0$$

c'est à dire pour que le nombre +1 ne soit pas un pôle de la fonction u, sera constituée par l'ensemble des équations (50). C'est précisément ce en quoi consiste le lemme que nous voulions établir.

Lemme II. Les équations (51) constituent les conditions nécessaires et suffisantes pour que la fonction u définie par l'équation (2) n'admette pas le nombre — 1 pour pôle.

La démonstration de ce lemme est tout à fait analogue à celle du lemme précédent; nous croyons donc pouvoir nous dispenser de la développer.

Je fais maintenant les remarques suivantes:

1. Lorsque la fonction u définie par l'équation (2) n'admet pas le nombre +1 pour pôle, le problème intérieur est possible, puisque une solution de ce problème est fournie par la fonction

$$- \{u\}_{\lambda=+1}. \tag{54}$$

2. Lorsque la fonction u n'admet pas le nombre -1 pour pôle, le problème extérieur est possible et une solution de ce problème est constituée par l'expression:

$$\{u\}_{\lambda=-i}.$$

Voici les conclusions fondamentales qui découlent des lemmes et des remarques précédentes:

1. Pour que le problème intérieur soit possible, il est nécessaire et suffisant que les équations (50) soient vérifiées.

2. Pour que le problème extérieur soit possible, il est nécessaire et suffisant que les équations (51) soient vérifiées.

J'ajoute que les résultats acquis permettent de résoudre effectivement les problèmes précédents quand ils sont possibles. En effet, on pourra toujours calculer les expressions (54) et (55), quand elles ont un sens, au moyen de la formule (10) dont on sait calculer tous les éléments.

Observons en terminant que les solutions que nous venons d'indiquer ne sont pas les solutions les plus générales des problèmes considérés. Mais, connaissant une solution particulière quelconque de l'un de ces problèmes, il est aisé d'en obtenir la solution la plus générale. En effet, soit d'abord  $\Phi$  une solution particulière du problème intérieur. On établira au moyen de théorèmes classiques que la solution la plus générale du problème est une fonction dont les valeurs dans les régions  $(R_{p+4}), (R_{p+2}), \ldots, (R_{p+q})$  respectivement seront représentées par les formules

$$\Phi + c_{p+1}, \Phi + c_{p+2}, \dots \Phi + c_{p+q},$$

les lettres  $c_{p+1}, c_{p+2}, \ldots, c_{p+q}$  représentant des constantes arbitraires.

Soit maintenant  $\Phi$  une solution particulière du problème extérieur. Dans la région infinie  $(R_0)$ , la solution la plus générale coïncidera avec la fonction  $\Phi$  mais dans les autres régions  $(R_1)$ ,  $(R_2), \ldots (R_p)$  du domaine (D'), elle sera représentée respectivement par les formules:

$$\Phi + c_1, \Phi + c_2, \ldots \Phi + c_p.$$

les  $c_1, c_2, \ldots c_p$  étant des constantes arbitraires.

Nr. 11. En terminant ce chapitre, nous voudrions dire quelques mots des cas particuliers qui peuvent se présenter. Il peut arriver que le domaine extérieur (D') se réduise à la seule région  $(R_0)$ , c'est précisément ce qui a lieu quand les diverses nappes de la surface (S) sont elles-mêmes des surfaces fermées, extérieures les unes aux autres. La théorie développée dans les numéros précédents nous montre que, dans ce cas, le nombre — 1 n'est jamais un pôle de la fonction u définie par l'équation (2). Donc, dans ce cas là, le problème appelé par nous, au numéro précédent, "problème extérieur" est toujours possible; ajoutons qu'il n'a, dans le cas considéré, qu'une seule solution.

Lorsque les domaines (D) et (D') se réduisent chacun à une région unique, la surface (S) ne se compose plus que d'une seule nappe et nous retrouvons les résultats déjà établis dans d'autres travaux.

Nous venons de voir qu'il est possible de choisir la surface (S) de façon que, quelle que soit la fonction  $\varphi$ , le nombre — 1 ne puisse jamais être un pôle de la fonction u. Cela suggère immédiatement l'idée de se demander s'il n'existerait pas une surface telle que le nombre +1 ne puisse jamais être un pôle de la fonction u, de quelque façon que l'on choisisse la fonction  $\varphi$ . Un instant de réflexion suffira pour s'assurer qu'une telle surface ne peut exister.

#### II. Problème et méthode de Neumann.

Nr. 12. Le problème de Neumann consiste à déterminer, en fonction d'un paramètre variable  $\lambda$ , un potentiel de double couche v vérifiant l'équation:

$$(v)_{i} - (v)_{e} = \lambda \{ (v)_{i} + (v)_{e} \} + 2\varphi , \qquad (56)$$

où  $\varphi$  est une fonction donnée, définie sur la surface (S), surface devant porter la double couche donnant naissance au potentiel v. La solution que nous avons donnée de ce problème<sup>1</sup>) est applicable dans les conditions générales où nous nous sommes placés et nous n'avons qu'à développer ici les circonstances particulières qui se présentent lorsque d'une part, le potentiel v est un potentiel newtonien<sup>2</sup>) et lorsqu'en même temps la surface (S) se compose de plusieurs nappes.

Supposons d'abord que la fonction  $\varphi$  soit telle que le potentiel de double couche  $v_0$  défini par l'équation

$$(v_0)_i - (v_0)_e = 2\varphi$$

admette une dérivée déterminée et continue suivant la normale à la surface (S). Cela posé, soit u le potentiel de simple couche vérifiant l'équation:

$$\left(\frac{du}{dN}\right)_{e} - \left(\frac{du}{dN}\right)_{i} = \lambda \left\{ \left(\frac{du}{dN}\right)_{e} + \left(\frac{du}{dN}\right)_{i} \right\} + 2 \frac{dv_{0}}{dN}.$$
 (57)

Désignons par  $(u)_s$  la valeur de la fonction u en un point de la surface (S). Nous aurons, en vertu des résultats établis dans notre mémoire cité un peu plus haut, l'expression suivante pour la fonction demandée v:

$$v = \frac{1}{4\pi} \iint_{(S)} \left\{ \frac{\lambda (u)_s + (v_0)_i}{1 - \lambda} - \frac{\lambda (u)_s + (v_0)_e}{1 + \lambda} \right\} \frac{\cos \gamma}{r^2} \, ds \tag{58}$$

où  $\gamma$  représente l'angle formé par la normale intérieure menée à la surface (S) par le point auquel se rapporte l'élément de surface ds avec le rayon r dirigé de ce point au point courant (x, y, z).

Les théorèmes classiques nous apprennent que l'on aura, pour toute nappe  $(S_k)$  de la surface (S):

$$\int_{(S_k)} \frac{dv_0}{dN} ds = 0 \; .$$

<sup>1</sup>) Zaremba. Sur l'intégration de l'équation  $\Delta u + \xi u = 0$ , Ch. III, p. 103; Journal de Mathématiques pures et appliquées, 1902.

<sup>2</sup>) Le cas des potentiels généralisés n'est pas à considérer, pour des raisons tout à fait analogues à celles pour lesquelles nous n'avons pas eu à l'envisager en traitant du problème de Robin.

Nous concluons de là, en nous appuyant sur ce qui a été établi au Nr. 10, que la fonction u définie par l'équation (57) n'aura, considérée comme fonction du paramètre  $\lambda$ , que des pôles supérieurs en valeur absolue à l'unité.

Cela posé, voici ce qu'on reconnaît à la simple inspection de la formule (58): la fonction v, considérée comme fonction du paramètre  $\lambda$ , est une fonction analytique qui, à distance finie, n'a d'autres points singuliers que des pôles simples et réels, à savoir: tous ceux de la fonction u et peut-être les pôles -1 et +1. Aura-t-elle réellement ces deux pôles? Nous allons voir qu'il en est bien ainsi en général. Désignons par u (-1) et u (+1) les valeurs de u pour  $\lambda = -1$ et pour  $\lambda = +1$  et cherchons les relations qui existent entre les fonctions u (-1), u (+1) et  $v_0$ . L'équation (57) nous donne:

$$\left(\frac{du\left(-1\right)}{dN}\right)_{e} \stackrel{\cdot}{=} \frac{dv_{0}}{dN}.$$

Il en résulte que la différence:

(59)

$$v_0 - u(-1)$$

se réduit à une constante dans chacune des p + 1 régions qui composent le domaine extérieur (D'). Dans la région infinie  $(R_0)$  la valeur constante de l'expression (59) est nulle, puisque, à l'infini, chacune des fonctions u et  $v_0$  se réduit à zéro. Soient

(60)  $c_1, c_2, c_3, \ldots, c_p$ 

les valeurs constantes de cette expression dans les régions  $(R_1)$ ,  $(R_2), (R_3), \ldots, (R_p)$  respectivement. Faisons maintenant  $\lambda = +1$  dans l'équation (57). Il viendra:

$$\left(\frac{du\left(+1\right)}{dN}\right)_{i} = -\frac{dv_{0}}{dN}$$

Cela prouve que la somme

(61)  $v_0 + u (+ 1)$ 

se réduit à une constante dans chacune des q régions qui composent le domaine extérieur (D). Désignons par

(62) 
$$c_{p+1}, c_{p+2}, \ldots, c_{p+q}$$

les valeurs constantes de la somme (61) dans les régions  $(R_{p+i})$ ,  $(R_{p+2})$ ,  $(R_{p+q})$  respectivement.

Nr. 13. Assurons-nous, pour donner plus de précision aux considérations ultérieures, que les p + q constantes (60) et (62) peuvent être tout à fait quelconques.

Pour établir ce point avec netteté, reportons-nous au Nr. 2. Après avoir mis la région infinie  $(R_0)$  à part, nous avons divisé les autres régions en lesquelles l'espace est partagé par la surface (S)en catégories. Maintenons cette division en convenant en outre de dire que la région  $(R_0)$  forme, à elle seule, la catégorie zéro. Cela posé, convenons de dire qu'une nappe  $(S_{\alpha})$  de la surface (S) est de catégorie k quand elle est une surface de séparation d'une région de catégorie k et d'une région de catégorie k - 1. On ne confondra pas ce classement des nappes de la surface (S) avec un autre classement que nous avons eu à considérer dans une autre partie de ce travail. Envisageons maintenant le potentiel de double couche  $\psi$  dérivant d'une double couche de densité  $\Theta$  répandue sur la surface (S). Désignons par  $\Theta_k$  la valeur de la fonction  $\Theta$  en un point variable de la nappe  $(S_k)$  et supposons que chacune des quantités:

$$\Theta_1, \ \Theta_2, \ \dots \ \Theta_{p+q} \tag{63}$$

soit une constante. Dans ces conditions, la fonction  $\psi$  conservera une valeur constante dans chacune des régions déterminées dans l'espace par la surface (S), mais elle subira une variation brusque à la traversée d'une nappe de cette surface. Dans la région infinie  $(R_0)$ , la fonction  $\psi$  sera nulle évidemment. Montrons qu'il est possible de choisir les constantes (63) de façon que, dans chacune des autres régions, la fonction 4 ait une valeur quelconque donnée à l'avance. Considérons une région  $(R_{\alpha})$  de première catégorie et soit  $(S_t)$  la nappe de première catégorie qui la sépare de la région infinie ( $R_0$ ). La valeur de 4 dans la région ( $R_a$ ) ne dépend que de  $\Theta_i$ : elle est égale à  $4\pi \Theta_i$ . Il suffira donc de choisir convenablement le seul nombre  $\Theta_t$  pour que, quels que soient les autres nombres formant le système (63), la fonction  $\psi$  ait, dans la région  $(R_{\alpha})$ , la valeur voulue. Il est donc prouvé que l'on pourra toujours faire en sorte que, dans chacune des régions de première catégorie, la fonction 4 ait une valeur donnée; on voit aussi que, pour cela, il n'y aura qu'à disposer des valeurs de O sur les nappes de première catégorie. Envisageons maintenant toutes les nappes de la surface (S) depuis celles qui forment la première catégorie jusqu'à celles qui forment la catégorie k-1 inclusivement et considérons toutes

les régions, depuis celles de la première catégorie jusqu'à celles de la catégorie k - 1 inclusivement. Il est évident que les valeurs de  $\psi$  dans ces régions là ne dépendent que des valeurs de  $\Theta$  sur les nappes que nous venons d'envisager. J'admets provisoirement qu'il soit possible de disposer de ces valeurs de  $\Theta$  de façon que, dans chacune des régions précédentes, la fonction  $\psi$  ait une valeur constante donnée. Je dis qu'il suffira de disposer convenablement des valeurs de  $\Theta$  sur les nappes de la catégorie k pour que, dans chacune des régions de la catégorie k, la fonction  $\psi$  ait aussi une valeur donnée. En effet, soit  $(R_i)$  une des régions de la catégorie k et  $(S_h)$  la nappe de catégorie k qui la sépare d'une région  $(R_v)$  de catégorie k - 1. Désignons par  $M_v$  la valeur constante de la fonction  $\psi$  dans la région  $(R_v)$ . On verra aisément que la valeur de  $\psi$ dans la région  $(R_i)$  sera donnée par la formule:

$$\psi = M_i + 4\pi \Theta_h (-1)^{k+i}.$$

Cela prouve qu'il suffira de disposer convenablement de la constante  $\Theta_h$  pour que, dans la région  $(R_j)$ , la fonction  $\psi$  acquière la valeur voulue. Par conséquent, dans l'hypothèse où nous nous sommes placés, on pourra, en choisissant convenablement les valeurs de  $\Theta$  sur les nappes de la catégorie k, faire en sorte que les valeurs de  $\psi$  dans les régions de la catégorie k soient égales à des constantes données. De là et de ce que nous avons établi au sujet des régions de première catégorie résulte la conséquence suivante: exception faite de la région  $(R_0)$ , où la fonction  $\psi$  est toujours nulle, elle prend dans toutes les autres régions des valeurs qui, par un choix convenable des constantes (63), peuvent être rendues égales à des constantes données quelconques.

Il est aisé de prouver maintenant qu'il ne saurait y avoir aucune relation nécessaire à laquelle devraient satisfaire les constantes (60) et (62). En effet, remplaçons  $\varphi$  par  $\varphi + \Theta$ ; cela n'influera pas sur la valeur de  $\frac{dv_0}{dN}$  et par conséquent la fonction u ne changera pas; au contraire les valeurs de l'expression (59) dans les prégions non infinies du domaine (D') auront varié de constantes arbitraires. Pareillement les nouvelles valeurs de l'expression (61), dans les q régions formant le domaine intérieur (D), se déduiront des valeurs primitives en ajoutant à celles-ci des constantes arbitraires. En résumé, nous avons prouvé que, par une modification

convenable de la fonction  $\varphi$ , on peut faire varier la valeur de chacun des nombres (60) et (62) d'une quantité donnée quelconque. Par conséquent, il ne saurait y avoir de relation que les nombres (60) et (62) vérifiassent nécessairemet dans tous les cas. En d'autres termes: lorsque la fonction  $\varphi$  est quelconque, les constantes (60) et (62) sont elles-mêmes quelconques. C'est précisément ce dont nous voulions nous assurer.

Nr. 14. Les considérations développées dans les deux numéros précédents nous amènent aux conclusions suivantes: Le potentiel de double couche v défini par l'équation (58) et vérifiant l'équation (56), possède en général, considéré comme fonction du paramètre  $\lambda$ , en dehors des pôles supérieurs en valeur absolue à l'unité, le pôle -1et le pôle +1; le résidu relatif au pôle -1 est un potentiel  $P_1$ de double couche dont la densité, nulle sur la frontière de la région infinie  $(R_0)$ , est égale à  $\frac{-1}{4\pi}c_1, \frac{-1}{4\pi}c_2, \ldots, \frac{-1}{4\pi}c_p$  respectivement sur les frontières des régions  $(R_1), (R_2), \ldots, (R_p)$ ; le potentiel  $P_1$  prend les valeurs  $c_1, c_2, \ldots, c_p$  à l'intérieur des régions  $(R_1), (R_2), \ldots, (R_p)$ respectivement et il est égal à zéro à l'intérieur de chaque autre région déterminée dans l'espace par la surface (S); le résidu relatif au pôle +1 est un potentiel  $P_2$  de double couche dont la densité est égale à:  $\frac{-1}{4\pi} c_{p+i}, \frac{-1}{4\pi} c_{p+2}, \dots \frac{-1}{4\pi} c_{p+q}$  sur les frontières respectives des régions  $(R_{p+i}), (R_{p+2}), \ldots, (R_{p+q});$  le potentiel  $P_2$  prend, à l'intérieur des régions  $(R_{p+1}), (R_{p+2}), \ldots (R_{p+q})$  respectivement les valeurs constantes  $-c_{p+1}, -c_{p+2}, \ldots -c_{p+q}$  et il est nul à l'intérieur de chacune des autres régions déterminées dans l'espace par la surface (S).

D'après ce qui précède, nous aurons:

$$v = \frac{P_1}{\lambda + 1} + \frac{P_2}{\lambda - 1} + \sum_{k=0}^{\infty} v'_k \lambda^k \tag{64}$$

où la série

$$v' = \sum_{k=0}^{\infty} v'_k \,\lambda^k \tag{65}$$

aura un rayon de convergence supérieur à l'unité. Portons la valeur (64) de v dans l'équation (56). Il viendra:

$$(v')_i - (v')_e = \lambda \{ (v')_i + (v')_e \} + 2\varphi + (P_1)_e + (P_2)_i, \qquad (66)$$

en tenant compte de l'équation (65) et des relations

$$(P_1)_i = (P_2)_e = 0$$
.

Voyons comment on pourrait déterminer d'une façon directe les fonctions  $P_1$  et  $P_2$ . Observons à cet effet que, comme le montre la formule (64), la fonction v est certainement développable en une série procédant suivant les puissances entières et positives de  $\lambda$ , série dont le rayon de convergence est en général et au moins égal à l'unité. Soit

(67) 
$$v = \sum_{k=0}^{\infty} v_k \lambda^k .$$

On trouve en identifiant les expressions (64) et (67) de la fonction v:

(68) 
$$v_k = P_1 (-1)^k - P_2 + v'_k.$$

Nous avons vu que la fonction  $P_1$  se réduit, à l'intérieur des régions  $(R_1), (R_2), \ldots, (R_p)$ , à des constantes désignées plus haut par  $c_1, c_2, \ldots, c_p$  et que cette fonction est nulle à l'intérieur de chaque autre région définie par la surface (S). Nous avons vu aussi que la fonction  $P_2$  se réduit, à l'intérieur des régions  $(R_{p+i}), (R_{p+2}), \ldots, (R_{p+q})$ , à des constantes  $-c_{p+i}, -c_{p+2}, -c_{p+q}$  et qu'elle est nulle à l'intérieur des autres régions. D'autre part, puisque le rayon de convergence de la série (65) est supérieur à l'unité, on aura en chaque point de l'espace:

$$\lim \{v'_k\}_{k=\infty} = 0.$$

Il résulte de ces remarques que le problème se réduit au calcul des constantes  $c_1, c_2, \ldots c_{p+q}$  et que, en vertu de la relation (68), ce calcul peut être effectué de la manière suivante: soit  $A_k$ un point choisi arbitrairement à l'intérieur de la région  $(R_k)$ ; si l'on désigne d'une façon générale par le symbole  $[F]_{A_k}$  la valeur d'une fonction F au point  $A_k$ , on aura pour la détermination des constantes  $c_1, c_2, \ldots c_{p+q}$  les formules suivantes:

(69) 
$$\begin{cases} c_j = \lim \{ [v_{2m}]_{A_j} \}_{m=\infty} = -\lim \{ [v_{2m+1}]_{A_j} \}_{m=\infty} & (j=1,2,\dots,p) \\ c_k = \lim \{ [v_i]_{A_k} \}_{t=\infty} & (k=p+1, p+2,\dots,p+q) . \end{cases}$$

Il est aisé maintenant de déduire des résultats déjà acquis

une solution du problème de Dirichlet et d'établir par cela-même le principe qui porte le nom de ce célèbre géomètre. Posons

$$2\varphi' = 2\varphi + (P_1)_e + (P_2)_i$$

L'équation (66) prendra la forme

(70) 
$$(v')_i - (v')_e = \lambda \{ (v')_i + (v')_e \} + 2\varphi'$$

D'ailleurs, d'après ce que nous avons vu, nous saurons calculer la fonction  $\varphi'$ . Cela posé, considérons la série (65). La fonction  $\varphi'$  étant connue, on calculera de proche en proche, de la façon bien connue, les coefficients  $v_0', v_1', v_2', \ldots$  de cette série. Or 'le rayon de convergence de la série précédente est supérieur à l'unité. Par conséquent, cette série permettra de calculer la fonction v' aussi bien pour  $\lambda = +1$  que pour  $\lambda = -1$ . D'autre part, l'équation (70) donne:

$$\{ (v')_i \}_{\lambda = -t} = \varphi'$$

$$- \{ (v')_e \}_{\lambda = +t} = \varphi'$$

$$(71)$$

Or, d'une part, la différence  $\varphi - \varphi'$  reste constante sur chaque nappe de la surface (S) et, d'autre part, nous avons appris, au Nr. 9, à former un potentiel  $\Phi$  de simple couche, répandue sur la surface (S), prenant sur les diverses nappes de la surface (S) des valeurs égales à des constantes données. Déterminons le potentiel de simple couche  $\Phi$  de façon que ses valeurs sur les diverses nappes de la surface (S) soient représentées par l'expression  $\varphi - \varphi'$  et reportonsnous aux équations (71). Il est évident que le problème de Dirichlet intérieur sera résolu par la fonction

$$\{v'\}_{\lambda=-i}+\Phi$$
,

tandis que la solution du problème extérieur sera fournie par l'expression

 $-\langle v'\rangle_{\lambda=+i}+\Phi$ .

Par conséquent le problème de Dirichlet est résolu et le principe de Dirichlet est démontré. On voit que la solution se présente en général sous forme d'une somme d'un potentiel de double couche et d'un potentiel de simple couche.

Le résultat que nous venons d'obtenir n'est autre chose que l'extension de la méthode de Neumann au cas où la frontière se compose d'un nombre quelconque de nappes entièrement séparées les unes des autres.

Il n'est peut-être pas sans intérêt de comparer les conditions dans lesquelles se présente la solution du problème de Dirichlet par la méthode de Neumann, dans le cas où la frontière est connexe et dans le cas où elle ne l'est pas. La solution générale se présente dans les deux cas sous forme de la somme d'un potentiel de double couche et d'un potentiel de simple couche mais, lorsque la frontière est connexe, les valeurs périphériques du potentiel de double couche ne se distinguent de celles de la fonction demandée que par une constante, tandis qu'il en est autrement lorsque la frontière n'est pas connexe: la différence des valeurs périphériques de la fonction demandée et du potentiel de double couche est, il est vrai, constante sur chaque nappe de la frontière mais, en général, elle varie quand on passe d'une nappe à une autre.

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que la fonction donnée  $\varphi$  est telle que le potentiel de double couche  $v_0$  défini par l'équation

$$(v_0)_i - (v_0)_e = 2\varphi$$

admette une dérivée normale, fonction continue de la position du pied de la normale. On se débarrassera de cette restriction et l'on étendra les résultats que nous avons établis au cas où la fonction  $\varphi$  n'est que continue ou même à celui où elle admet certaines lignes de discontinuité soit par la méthode due à M. Korn et que nous avons indiquée au Nr. 17, p. 107 de notre mémoire "Sur l'intégration de l'équation  $\Delta u + \xi u = 0^{\circ}$  (Journal de Mathématiques pures et appliquées, 1902), soit mieux encore par la méthode de M. Liapounoff<sup>1</sup>).

#### 54. M. LADISLAS NATANSON m. t.: O funkcyi dysypacyjnej płynów lepkich. (Sur la fonction dissipative d'un fluide visqueux).

§ 1. Pour arriver à une définition entièrement générale de la fonction dissipative d'un fluide, on peut procéder de la manière suivante. Représentons par  $\rho$  la densité du fluide, par u, v, w les composantes de la vitesse, par  $p_{xx}, p_{yy}, p_{z}, p_{yz}, p_{xy}$ 

<sup>1</sup>) Sur le Principe fondamental de la méthode de Neumann dans le Problème de Dirichlet. (Communications de la Société mathématique de Kharkoff, 1902).

les composantes de la pression, par p la pression moyenne, en un point x, y, z et au moment t. Soient X, Y, Z les composantes de l'accélération que produisent, au point et au moment considéré, les forces extérieures données. Avec ces notations, on a trois équations entièrement générales dont la première est la suivante

$$\varphi\left(\frac{du}{dt} - X\right) + \frac{\partial p_{xx_{t}}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z} = 0.$$
 (1 a)

Soient T et F l'énergie cinétique et l'énergie libre 1) du fluide; posons:

$$=rac{\partial u}{\partial x}$$
;  $a=rac{\partial w}{\partial y}+rac{\partial v}{\partial z}$ ; (2 a)

$$f = \frac{\partial v}{\partial y}$$
;  $b = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}$ ; (2 b)

$$g = \frac{\partial w}{\partial z}$$
;  $c = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}$ ; (2 c)

désignons par  $\tilde{\omega}$  la somme e + f + g et par  $d\Omega$  un élément du volume 12 occupé par le fluide. Les équations (1) entraînent évidemment l'équation suivante:

$$d \,\overline{\sigma} + d \,\overline{\mathscr{F}} = dt \, \iiint d\Omega \rho \left( uX + vY + wZ \right) - dt \, \iiint d\Omega \left\{ p \widetilde{\omega} + u \left( \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z} \right) + v \left( \frac{\partial p_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial z} \right) + w \left( \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z} \right) \right\}.$$
(3)

Soit S la surface qui limite le volume  $\Omega$  et dS un élément de cette surface. Désignons par Pz, Py, Pz les composantes de la pression extérieure appliquée à l'élément dS. L'équation (3) pourra se mettre sous la forme

$$d\mathfrak{T} + d\mathcal{F} = dt \iiint d\Omega \rho (uX + vY + wZ) + dt \oiint dS (uP_x + vP_y + wP_z) + dt \iiint d\Omega \{(p_{xx} - p)e + (p_{yy} - p)f + (p_{zz} - p)g + p_{yz}a + p_{xz}b + p_{xy}c\}, \quad (4)$$
  
les intégrales triples s'étendant à tous les éléments du volume  $\Omega$   
et l'intégrale double à tous les éléments de la surface S. Les

<sup>1</sup>) Voir Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Mars 1896, p. 117. 3

Bulletin III.

and ar and the .bone

489

équations (3) et (4) expriment évidemment le principe de la conservation de l'énergie appliqué au cas particulier qui nous occupe; on peut donc dire, d'une façon tout à fait générale, que la fonction dissipative d'un fluide, par unité de volume, est la quantité

(5) 
$$\chi = (p_{xx} - p) e + (p_{yy} - p) f + (p_{zz} - p) g + p_{yz} a + p_{zx} b + p_{zy} c.$$

Cette expression: fonction dissipative a été employée pour la première fois, en 1873, par Lord Rayleigh, au cours d'un mémoire important se rapportant à la Théorie généralisée de la Dynamique<sup>1</sup>). Mais la notion de la fonction dissipative d'un fluide, ainsi que la proposition dont l'équation (4) constitue l'énoncé, est due à Sir G. G. Stokes qui l'a indiquée dans un Mémoire présenté, le 9. Décembre 1850, à la Société philosophique de Cambridge 2).

Si, conformément à la théorie de la Viscosité proposée par Poisson et par Stokes, on pose dans l'équation (5)

- (6 a)
- $p_{xx} p = -2\mu e \lambda \tilde{\omega} ; \quad p_{yx} = -\mu a ;$  $p_{yy} p = -2\mu f \lambda \tilde{\omega} ; \quad p_{xx} = -\mu b ;$ (6 b)
- (6 c)  $p_{zz} - p = -2\mu g - \lambda \tilde{\omega} ; \quad p_{xy} = -\mu c ,$

 $\lambda$  et  $\mu$  désignant deux constantes, on parvient à l'expression

(7) 
$$\chi = -2\mu \left(e^2 + f^2 + g^2 + \frac{a^2 + b^2 + c^2}{2}\right) - \lambda \tilde{\omega}^2$$

également donnée par Stokes en 1850.

§ 2. Dans plusieurs Mémoires, présentés à l'Académie en Février et en Mars 1901 ainsi qu'en Janvier 1902<sup>3</sup>), nous nous sommes proposés de généraliser la théorie de la Viscosité de Poisson et de Stokes. La conception fondamentale qui sert de base

<sup>1</sup>) Proceedings of the London Mathematical Society, Vol. IV., p. 857. 1873. Scientific Papers, Vol. I., p. 170. 1899. Souvent d'ailleurs c'est l'expression —  $\frac{1}{2}\chi$  que l'on appelle fonction dissipative.

2) Transactions of the Cambridge Philosophical Society, Vol. IX. Mathematical and Physical Papers, Vol. III., p. 1 (1901); voir en particulier p. 67. On a attribué quelquefois, à tort, la découverte de ce théorème à Helmholtz (Verhandlungen d. nat. med. Vereins Heidelberg, Bd. V., 1869; Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. I, p. 223. 1882). <sup>8</sup>) Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Année 1901, pp. 95 et 161; Année 1902, p. 19.

à nos recherches est due à Poisson; elle a été adoptée et développée par Maxwell; c'est l'hypothèse de la relaxation. Nous supposons que ce phénomène intime se produit sans cesse au sein de tous les corps fluides. La vitesse avec laquelle il s'accomplit varie très considérablement suivant les circonstances. Elle peut être extrêmement grande, sans jamais cependant devenir infinie; souvent, au contraire, elle diffère à peine de zéro.

Désignons par k et par h les deux modules de compressibilité, par n le module de rigidité, par T la durée, pour le fluide en question, du temps caractéristique de relaxation. Représentons par  $p^{\circ}$ ,  $p^{\circ}_{xx}$ ,  $p^{\circ}_{yy}$ ,  $p^{\circ}_{xx}$ ,  $p^{\circ}_{xx}$ ,  $p^{\circ}_{xy}$  les valeurs des pressions qui, au point x, y, z, correspondent au moment initial t = 0. Posons

$$nT = \mu ; \qquad (1)$$

$$(k-h-\frac{2}{3}n) T = \lambda ; \qquad (2)$$

$$\varepsilon^{-t/T} \int_{o}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} e = E ; \quad \varepsilon^{-t/T} \int_{o}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} a = A$$
(3 a)

$$\varepsilon^{-t/T} \int_{o}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} f = F ; \quad \varepsilon^{-t/T} \int_{o}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} b = B$$
(3 b)

$$\int_{o}^{t_{l}T} \int_{o}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t_{l}T} g = G ; \quad \varepsilon^{-d/T} \int_{o}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t_{l}T} c = C$$
(3 c)

$$E + F + G = \Theta. \tag{4}$$

D'après notre théorie, les équations (6) du § 1. doivent être remplacées par les suivantes:

$$p_{xx} - p = (p_{xx}^{\circ} - p^{\circ}) \varepsilon^{-i/T} - 2\mu E - \lambda \Theta$$
 (5 a)

$$p_{yy} - p = (p_{yy}^{\circ} - p^{\circ}) \varepsilon_{-t/T}^{\circ} - 2\mu F - \lambda \Theta$$
 (5 b)

$$p_{zz} - p = (p_{zz}^{\circ} - p^{\circ}) \varepsilon - 2\mu G - \lambda \Theta$$
 (5 c)

$$p_{yz} = p_{yz}^{o} \varepsilon - \mu A \tag{6 a}$$

$$p_{xx} = p^o_{xx} \varepsilon - \mu B \tag{6 b}$$

$$p_{xy} = p_{xy}^{\circ} \varepsilon^{-\mu T} - \mu C. \tag{6 c}$$

En vertu de ces équations, l'expression (5), § 1, de  $\chi$  se transforme et devient

$$\chi = \varepsilon^{-ifT} \{ (p_{xx}^{o} - p^{o}) e + (p_{yy}^{o} - p^{o}) f + (p_{xx}^{o} - p^{o}) g + p_{yx}^{o} a + p_{xx}^{o} b + p_{xy}^{o} c \} - \{ 2\mu. (eE + fF + gG) + \mu. (aA + bB + cC) + \lambda \tilde{\omega} \Theta \};$$
(7)  
3\*

c'est la valeur qu'il faut attribuer à la fonction dissipative d'un fluide visqueux d'après la théorie dont il vient d'être question.

Dans l'égalité (7) posons t = 0. Dans ce cas, les termes *E*, *F*, *G*, *A*, *B*, *C*,  $\Theta$  deviennent nuls et nous retrouvons la forme de la fonction dissipative donnée par l'équation générale (5) du § 1.

§ 3. La fonction dissipative définie ainsi que nous venons de le dire, jouit d'une propriété remarquable; nous nous proposons de l'établir. Imaginons un fluide incompressible et très visqueux. Admettons que les déformations auxquelles on assujettit ce fluide soient très lentes en sorte que l'on puisse négliger à tout moment son énergie cinétique. En outre, supposons nulles les forces extérieures qui, en (x, y, z), produisent l'accélération dont les composantes sont X, Y, Z. Dans ces conditions, l'équation (4) du § 1 nous donne

(1) 
$$\int \int dS \left( uP_x + vP_y + wP_z \right) + \int \int \int d\Omega \chi = 0.$$

Ici  $\chi$  est une quantité dont la forme, dans le cas général, est déterminée par l'égalité (5) du § 1; si l'on adopte la théorie proposée dans nos Mémoires précédents, elle prend la forme (7) du § 2. Dérivons l'équation (1) par rapport au temps; en désignant par l, m, n les cosinus des angles que la normale à l'élément dS, dirigée vers l'intérieur du volume  $\Omega$ , fait avec les axes de coordonnées, nous aurons

(2) 
$$\frac{d}{dt} \int \int dS (uP_x + vP_y + wP_z) + \int \int \int d\Omega \frac{d\chi}{dt} - \int \int dS (lu + mv + nw) \chi = 0.$$

Calculons la valeur de  $d\chi/dt$  en adoptant l'expression (7), § 2, pour la fonction  $\chi$ . En négligeant les termes qui contiennent de/dt, df/dt, dg/dt, da/dt, db/dt, dc/dt nous trouverons

(3) 
$$\frac{d\chi}{dt} = -\frac{\chi}{T} - \frac{2\mu}{T} \left( e^2 + f^2 + g^2 + \frac{a^2 + b^2 + c^2}{2} \right).$$

En se reportant à l'équation (7), § 1, on constate que le second terme du second membre représente (au facteur constant 1/T près) la valeur de la fonction dissipative, pour un fluide visqueux incompressible, calculée d'après la théorie de Poisson et de Stokes. On peut donc énoncer la proposition suivante. Soient  $\chi$  et  $\zeta T$ les valeurs de la fonction dissipative d'un fluide visqueux in-
compressible, calculées respectivement d'après la théorie que nous avons proposée et d'après celle de Poisson et Stokes. Si les déformations que l'on impose au fluide sont lentes et si les forces extérieures n'agissent pas, on a

$$\frac{d\chi}{dt} + \frac{\chi}{T} - \varsigma = 0. \tag{4}$$

Jointe à l'équation (1), l'équation (4) permet d'écrire

$$\iiint d\Omega \frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{T} \iint dS \left( uP_x + vP_y + wP_z \right) + \iiint d\Omega \varsigma ; \qquad (5)$$

l'équation (2) peut donc se mettre sous la forme

$$\frac{d}{dt} \int \int dS \left( uP_x + vP_y + wP_z \right) + \frac{1}{T} \int \int dS \left( uP_x + vP_y + wP_z \right) + \int \int \int d\Omega \zeta - \int \int dS \left( lu + mv + nw \right) \chi = 0.$$
(6)

Les équations (4) et (6) expriment le théorème que nous nous proposions d'établir.

§ 4. Qu'il nous soit permis, en concluant, d'attirer l'attention du lecteur sur la forme intéressante que l'on peut donner à un théorème connu de la Théorie de l'Élasticité. La mé, qui l'expose au cours de ses *Leçons*<sup>1</sup>), en attribue la découverte à Clapeyron. Soient  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  les composantes du déplacement élastique en un point x, y, z. Posons

$$\alpha = \frac{\partial \xi}{\partial x} ; \qquad \alpha = \frac{\partial \zeta}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial z} ; \qquad (1 a)$$

$$\varphi = \frac{\partial \eta}{\partial y} ; \qquad \beta = \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} ; \qquad (1 b)$$

$$\psi = \frac{\partial \zeta}{\partial z} ; \qquad \gamma = \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial y} .$$
(1 c)

Si l'on fait abstraction de l'action des forces extérieures caractérisées par les termes X, Y, Z, les équations déduites de l'équilibre

<sup>1</sup>) Leçons sur la Théorie mathématique de l'Élasticité des Corps Solides. Paris 1866, p. 80. *Voir* Todhunter and Pearson, A History of the Theory of Elasticity and of the Strength of Materials, Cambridge 1886-1893, Vol. I., p. 578.

des éléments de volume permettent facilement de démontrer l'exactitude de la proposition dont l'équation suivante:

(2) 
$$\int dS \left( \xi P_x + \eta P_y + \zeta P_z \right) + \\ + \int \int d\Omega \left( p_{xx} \varepsilon + p_{yy} \varphi + p_{zx} \psi + p_{yz} \varkappa + p_{xx} \beta + p_{xy} \gamma \right) = 0$$

constitue l'énoncé. Remplaçant les  $p_{xx}$  etc. par leurs valeurs, l'équation (2) devient

(3) 
$$\iint dS \left(\xi P_x + \eta P_y + \zeta P_z\right) - \iiint d\Omega \left\{ 2n \left( \varepsilon^2 + \varphi^2 + \psi^2 + \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{2} \right) + (k - \frac{2}{3}n) \Delta^2 \right\} = 0,$$

en désignant par k et n les modules de compressibilité et de rigidité du milieu et par  $\Delta$  la somme  $\varepsilon + \varphi + \psi$ . Ce sont ces équations qui constituent le théorème de Clapeyron. Il est aisé de voir que cette proposition est tout à fait analogue aux théorèmes d'Hydrodynamique dont nous nous sommes occupés dans cette Communication.

#### 55. M. LADISLAS NATANSON m. t.: O odkształcaniu krążka plastycznolepkiego. (Sur la déformation d'un disque plastico-visqueux).

Imaginons une plaque cylindrique, c'est-à-dire un cylindre circulaire droit dont la hauteur serait petite par rapport aux dimensions de sa section transversale. Supposons que la substance de la plaque appartienne à la classe des corps plastico-visqueux; nous aurons soin, dans la suite, de définir le sens que nous attachons à cette expression. Pour l'assujettir à la déformation, on comprime la plaque entre deux plans rigides, horizontaux. La position du plan inférieur est fixée d'une manière invariable. Le plan supérieur, au contraire, est mobile et sert à faire agir, sur la base supérieure de la plaque, une pression homogène due à l'action d'un poids ou d'une autre force, soit constante, soit variable. La seule force qui agisse sur la face latérale du cylindre est la pression atmosphérique. Nous admettrons que la substance de la plaque jouisse de la propriété d'adhérer aux parois solides qui la compriment; par conséquent nous considèrerons comme impossible le glissement des molécules de la substance par rapport à ces parois. Il est clair que,

dans ces conditions, le cylindre se dilate dans le sens latéral: les rayons des sections transversales augmentent (à l'exception, évidemment, des rayons des deux bases); la hauteur de la plaque diminue, le plan solide supérieur s'abaisse. Dans le Travail que l'on va lire, nous nous proposons de rechercher quelles sont les lois qui régissent ce cas de déformation.

Déjà en 1877 M. A. v. Obermayer entreprenait<sup>1</sup>) d'étudier le même problème par la voie expérimentale. Les observations de ce savant portaient sur des plaques de poix et il en soumettait les résultats au calcul, en admettant que cette substance obéisse aux lois qu'habituellement on suppose suivies par les fluides visqueux. En appliquant, au cas qui nous occupe, une formule, obtenue par Stefan<sup>2</sup>) pour un problème analogue (mais nullement identique), M. von Obermayer a trouvé, pour le coefficient de viscosité du corps étudié, des valeurs qu'il considère comme suffisamment concordantes et suffisamment voisines de celles que l'on obtient à l'aide de méthodes différentes.

§ 1. Nous étudierons le problème dont il vient d'être question en introduisant d'abord certaines hypothèses simplificatrices dont nous tâcherons de nous affranchir dans la suite. La première consiste à supposer que la substance de la plaque serait comparable à un fluide visqueux ordinaire doué d'un coefficient de frottement intérieur très considérable; et en particulier, qu'elle obéirait aux lois bien connues établies par Navier, Poisson, Stokes et plusieurs autres savants. Désignons par  $\rho$  la densité de ce corps, par p la pression moyenne, par u, v, w les composantes de la vitesse, au point x, y, z et au moment t. Soient X, Y, Z les composantes de l'accélération que produisent, au point et au moment considéré, les forces extérieures données. Enfin soient  $\lambda$  et  $\mu$  les deux coefficients de viscosité de la substance. Avec ces notations, nous avons trois équations dont la première est la suivante:

$$\rho\left(\frac{du}{dt}-X\right)+\frac{\partial p}{\partial x}-\mu\nabla^{2}u-(\lambda+\mu)\frac{\partial\omega}{\partial x}=0.$$
 (1a)

<sup>1</sup>) Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wiss. in Wien, Mathnatw. Classe, II Abth., Bd. LXXV, p. 665. 1877.

<sup>2</sup>) Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wiss. in Wien, Math.natw. Classe, II Abth., Bd. LXIX, p. 713. 1874.

495

On a posé ici:

(2) 
$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \tilde{\omega}.$$

Nous introduirons maintenant les nouvelles hypothèses que voici. Négligeant le poids de la substance de la plaque, nous poserons

(3)  $X = 0; \quad Y = 0; \quad Z = 0.$ 

Il est évident a priori que la déformation de la plaque ne peut s'accomplir qu'avec une extrême lenteur, à cause du frottement intérieur très considérable; nous pouvons donc négliger tous les termes de la forme  $\rho du/dt$  etc. S'il est permis, d'autre part, d'assimiler la substance de la plaque à un corps qui, bien que visqueux, est néanmoins un fluide, on sera en droit de négliger la compressibilité de cette substance et de poser

(4) a month of the presidence  $\tilde{\omega} = 0$ .

Les équations (1) se simplifient en vertu de ces hypothèses et deviennent

(5a) ecological diagonal eso

$$\frac{\partial p}{\partial x} - \mu \nabla^2 u = 0.$$

Nous supposerons qu'il existe dans la plaque, pendant l'entière durée de la déformation, un axe de symétrie fixe et vertical et nous conviendrons de prendre cet axe là pour axe des z; quant aux axes des x et des y, nous les disposerons arbitrairement dans le plan de la base inférieure. Une dernière hypothèse que nous adopterons, du moins d'une manière provisoire, est que les variables x, y, z entrent dans les expressions des composantes u, v, w d'une façon particulière que nous allons préciser. Représentons par ll'épaisseur, c'est-à-dire la hauteur verticale de la plaque et par June quantité indépendante de x, y, z, pouvant être cependant une fonction de la variable t. Posons, comme l'ont fait Stefan et M. v. O b e r m a y e r,

$$(6a) u = Jxz (l-z)$$

$$(6b) v = Jyz (l-z).$$

Ces valeurs de u et de v vérifient les conditions évidemment nécessaires de s'annuler lorsque x ou y s'annulent, ainsi que de s'évanouir, quelles que soient les valeurs de x et de y, pour z=0 et pour

496

z=l. Des équations (6), se déduit immédiatement, grâce à l'équation (4), la valeur de la dérivée  $\partial w/\partial z$ . Supposons w=0 dans l'étendue de la base inférieure toute entière; nous aurons alors l'égalité

$$w = -Jz^2 \left( l - \frac{2}{3}z \right) \tag{6c}$$

pour toutes les valeurs de z comprises entre z=0 et z=l. La valeur du coefficient J peut se déterminer en remarquant que, pour z=l, la composante w devient nécessairement égale à dl/dt; par conséquent

$$J = -\frac{3}{l^3} \frac{dl}{dt}.$$
 (7)

Les valeurs (6) des composantes de la vitesse, jointes à l'équation (7), satisfont aux conditions cinématiques du problème. Nous examinerons plus loin la question de savoir quelles sont les conditions dynamiques qu'il comporte et de quelle manière elles peuvent être remplies.

Les équations (5), jointes aux équations (6), permettent d'écrire

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -2\mu Jx \tag{8a}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -2\mu J y \tag{8b}$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -2\mu J \left(l - 2z\right). \tag{8c}$$

Il en résulte 1) que, dans chaque plan horizontal z = Const., on a dp = -2vJrdr, (9)

r désignant la distance d'un point (z, r) à l'axe des z; par conséquent:

$$p(z, r) - p(z, 0) = -\mu Jr^2.$$
(10)

2) le long de toute ligne verticale on a l'équation

$$dp = -2\mu J \left(l - 2z\right) dz \tag{11}$$

qui donne pour deux points  $z=z_1, z=z_2$  d'une même verticale

$$p(z_1, r) - p(z_2, r) = 2\mu J(z_1 - z_2) (z_1 + z_2 - l).$$
(12)

Considérons le plan médian  $z = \frac{1}{2}l$ ; le rayon extérieur de la section découpée par ce plan dépasse en longueur les rayons des autres sections de la plaque. Posons en conséquence

$$R = \max R(z) = R(\frac{1}{2}l).$$
 (13)

En vertu de l'équation (10) nous avons, pour ce plan, (14)  $p(\frac{1}{2}l, R) - p(\frac{1}{2}l, 0) = -\mu JR^2$ . D'autre part, posons (15) r = 0;  $z_1 = l$ ;  $z_2 = \frac{1}{2}l$ dans l'équation (12); elle devient (16)  $p(l, 0) - p(\frac{1}{2}l, 0) = \frac{1}{2}\mu Jl^2$ , d'où, en comparant avec (14),

(17) 
$$p(l,0) - p(\frac{1}{2}l,R) = \mu J(\frac{1}{2}l^2 + R^2).$$

Cela posé, cherchons à évaluer les composantes des pressions en un point x, y, z que nous désignons (comme on le fait habituellement) par  $p_{xx}$ ,  $p_{yy}$ ,  $p_{zz}$ ,  $p_{yz}$ ,  $p_{zx}$ ,  $p_{xy}$ . Soient

(18a)  $e = \frac{\partial u}{\partial x}; \qquad a = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}$ (18b)  $f = \frac{\partial v}{\partial z}; \qquad b = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z}$ 

(18c) 
$$g = \frac{\partial w}{\partial z}$$
;  $c = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}$ 

D'après la théorie de Poisson et de Stokes, nous avons, vu l'équation (4),

- (19a)  $p_{xx} p = -2\mu e$ ;  $p_{yz} = -\mu a$ ;
- (19b)  $p_{yy} p = -2yf; \quad p_{xx} = -yb;$
- (19c)  $p_{xx} p = -2\mu g$ ;  $p_{xy} = -\mu c$ ;

or, les composantes e, f, g, a, b, c qui entrent dans ces expressions se calculent aisément au moyen des équations (6):

(20a)  $e = Jz(l-z); \quad a = Jy(l-2z);$ 

(20b) 
$$f = Jz(l-z)$$
;  $b = Jx(l-2z)$ ;

(20c) 
$$g = -2Jz(l-z); c = 0;$$

par conséquent, on peut considérer comme connues les quantités  $(p_{xx} - p), (p_{yy} - p), (p_{zx} - p), p_{yz}, p_{xx}, p_{xy}$ . On trouve, entre autres, (21)  $p_{xx} = p_{yy}$  et  $p_{xy} = 0$ .

Considérons, sur la surface latérale de la plaque, un élément

situé à la hauteur  $z = \frac{1}{2}l$ ; cet élément est perpendiculaire au rayon R aboutissant à lui. Soit P la pression atmosphérique par unité de surface; comme la déformation de la plaque s'accomplit très lentement, il sera légitime de supposer que cette pression s'exerce suivant la normale aux éléments auxquels elle est appliquée. Écrivons les conditions que vérifient les pressions à la surface de la plaque. Si l'on tient compte de l'équation (21) on voit aisément que, pour les éléments situés à la hauteur  $z = \frac{1}{2}l$ , la condition en question s'écrit de la manière suivante:

$$P = p_{xx}(\frac{1}{2}l, R) = p_{yy}(\frac{1}{2}l, R) = p_{rr}(\frac{1}{2}l, R).$$
(22)

De là on déduit, en tenant compte des équations (19) et (20),

$$P = p\left(\frac{1}{2}l, R\right) - \frac{1}{2}\mu J l^2.$$
(23)

Montrons quelle est la forme que prend la même condition à la surface de la base supérieure de la plaque. Soit  $\Pi$  la pression moyenne (par unité de surface) exercée sur cette base par le plan mobile qui sert à comprimer la substance de la plaque. Désignons par  $R_i$  le rayon de la base supérieure; par  $\varphi$  représentons l'angle qui, avec z et r, constitue le système habituel de coordonnées cylindriques. Avec ces notations, la condition relative à la base supérieure s'écrira

$$\pi R_l^2 \left( \Pi + P \right) = \left( \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R(z)} dr \cdot r \cdot p_{zz} \right)_{z=l} .$$
<sup>(24)</sup>

Or on a, en vertu des équations (19) et (10),

$$\int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{R(z)} dr \cdot r \cdot p_{zz} = \pi R^{2}(z) \left\{ p(z,0) - 2\mu g - \frac{1}{2} \mu J R^{2}(z) \right\}.$$
(25)

L'équation (24) devient donc, en tenant compte des équations (20),

$$1 + P = p(l, 0) - \frac{1}{2} u J R_l^2.$$
(26)

Retranchons l'équation (23) de l'équation (26); il vient

$$\Pi = p(l,0) - p(\frac{1}{2}l,R) + \frac{1}{2}\mu J(l^2 - R_l^2), \qquad (27)$$

d'où l'on conclut, en comparant avec (17),

$$\Pi = \mu J (l^2 + R^2 - \frac{1}{2} R_l^2). \tag{28}$$

Si l'on néglige ici la quantité  $l^2$  par rapport à  $R^2$  et si l'on substitue, à la quantité variable  $R^2$ , la constante  $R_l^2$ , on parvient, en tenant compte de l'équation (7), à l'équation de Stefan

#### 499

(29) 
$$\Pi = -\frac{3}{2} \frac{\mu R_l^2}{l^3} \cdot \frac{dl}{dt}$$

qui a été considérée par M. v. Obermayer comme la solution du problème qui nous occupe.

Pour pousser plus loin l'approximation, il faut établir une relation entre les variables l et R. Contrairement à notre usage constant, convenons pour un moment de désigner par x, y, z les coordonnées d'une particule déterminée du liquide; on aura, en vertu des équations (6) et (7),

3yz(l-z)

$$\frac{dx}{dl} = -\frac{3xz(l-z)}{l^3}$$

(30b)

(30c) 
$$\frac{dl}{dl} = + \frac{3z^2(l - \frac{2}{3}z)}{l^3}.$$

Intégrons l'équation (30c) en y posant z = ls; il vient

dy

(31) 
$$\frac{l_0}{l} = \frac{(2 s_0 - 1)^2 s (s - 1)}{(2 s - 1)^2 s_0 (s_0 - 1)},$$

 $l_0$  et  $s_0$  étant les valeurs initiales de l et de s. En vertu de l'équation (31) les équations (30a) et (30b) s'intègrent aisément; on trouve

(32) 
$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 = \left(\frac{2s_0-1}{2s-1}\right)^3; \quad \left(\frac{y}{y_0}\right)^2 = \left(\frac{2s_0-1}{2s-1}\right)^3;$$

dans ces égalités s est une fonction de l qui, en vertu de l'équation (31), peut être considérée comme connue. Les équations (31) et (32) permettent de déterminer la forme que prend, dans nos hypothèses, la surface latérale du disque déformé. Mais il importe peu à notre objet actuel de pousser l'analyse aussi loin. Il nous suffira de faire remarquer que, si l'on pose  $s_0 = \frac{1}{2}$  dans l'équation (31), l'on trouve également  $s = \frac{1}{2}$  pour toute époque ultérieure. Ainsi les molécules qui, au moment initial t = 0, se trouvaient dans la section transversale médiane  $z = \frac{1}{2}l$ , y restent pendant la déformation du disque et descendent avec elle. Cela étant, reportonsnous aux équations (32) qui, en vertu de l'équation (31), peuvent se mettre sous la forme

(33) 
$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^4 = \left(\frac{y}{y_0}\right)^4 = \left(\frac{l_0 s_0 (s_0 - 1)}{l s (s - 1)}\right)^3.$$

500

Faisons  $s = s_0 = \frac{1}{2}$  dans les équations (33); nous trouverons

$$\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 = \left(\frac{l_0}{l}\right)^{\frac{3}{2}},\tag{34}$$

R étant toujours le rayon de la section transversale médiane.

Reprenons maintenant l'équation (28) et admettons, pour simplifier, que la forme initiale de la surface latérale du disque ait été celle d'un cylindre droit. Nous aurons alors, en tenant compte de l'équation (34),

$$\Pi = -\frac{3\mu}{l^3} \left\{ l^2 + R_0^2 \left( \left( \frac{l_0}{l} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \right) \right\} \frac{dl}{dt}.$$
 (35)

Cette équation est une généralisation de l'équation précédente (29). Elles s'intègrent immédiatement toutes les deux lorsque  $\Pi$  est donnée en fonction du temps ou bien lorsqu'elle a une valeur constante.

§ 2. Le problème qui nous a occupé au paragraphe précédent, peut être résolu par l'application d'une méthode différente. En vertu d'un théorème connu, un fluide qui est soumis aux équations du mouvement (1), § 1, admet certainement une fonction dissipative qui jouit de la propriété suivante. Soient  $\mathfrak{T}$  et  $\mathcal{F}$  l'énergie cinétique et l'énergie libre d'une masse de fluide déterminée. Désignons par dW le travail élémentaire des forces extérieures que subit le fluide pendant le temps dt, par  $d\Omega$  un élément du volume  $\Omega$  occupé par le fluide; conservons aux symboles  $\lambda$  et  $\mu$ , e, f, g, a, b, c la signification qui leur a été attribuée dans le paragraphe précédent. Le théorème auquel nous venons de faire allusion nous apprend que l'on a

$$= dW - dt \iiint d\Omega \left\{ 2\mu \left( e^2 + f^2 + g^2 + \frac{a^2 + b^2 + c^2}{2} \right) + \lambda \tilde{\omega}^2 \right\}, \quad (1)$$

 $d\mathcal{T} \perp d\mathcal{F} =$ 

l'intégration s'étendant à tous les éléments du volume  $\Omega$ . Pour nous en tenir aux approximations du paragraphe précédent, supposons incompressible la substance de la plaque; négligeons son énergie cinétique; en calculant dW, négligeons le travail effectué par la pression atmosphérique ainsi que celui qui est dû au poids de la substance de la plaque. Dans le second terme du second

(2) 
$$\tilde{\omega} = 0; \quad d\mathcal{F} = 0; \quad d\mathcal{T} = 0; \quad dW = -\pi R_1^2 \prod dl$$

et l'équation (1) nous donnera

(3) 
$$\Pi R_{l^{2}} = -\frac{36\,\mu}{l^{6}} \cdot \frac{dl}{dt} \int_{0}^{l} dz \, R^{2}(z) \left\{ 3z^{2}(l-z)^{2} + \frac{1}{8}R^{2}(z) \left(l-2z\right)^{2} \right\}.$$

L'équation (3) conduit immédiatement à l'équation (29) du paragraphe précédent si l'on y néglige  $3z^2(l-z)^2$  et si, à la fonction R(z), on substitue la constante  $R_i$ . Les équations (31) et (32) du même paragraphe permettent de déterminer la forme de la fonction R(z)et par là-même, d'achever d'une manière plus rigoureuse le calcul que nous venons d'indiquer.

§ 3. Voyons ce que deviennent les résultats précédents lorsque l'on abandonne certaines des hypothèses que nous avons adoptées. Dans ce qui va suivre, nous renoncerons à l'hypothèse de la compressibilité nulle. D'autre part, nous substituerons, aux équations (6) du § 1., les suivantes

(1) 
$$u = x\sigma(z) ; \quad v = y\sigma(z) ; \quad w = w(z).$$

Afin de satisfaire aux conditions cinématiques dont il a été question plus haut au § 1., nous poserons:

(2) 
$$\sigma(0) = 0; \quad \sigma(l) = 0; \quad w(0) = 0; \quad w(l) = \frac{dl}{dt}.$$

Les équations (1) et (2) expriment évidemment une nouvelle hypothèse qui est une généralisation de l'hypothèse correspondante du § 1. En vertu des équations (1) on aura

(3) 
$$e = f = \sigma(z);$$
  $g = \frac{\partial w}{\partial z} = g(z);$   $\tilde{\omega} = 2\sigma(z) + g(z) = \tilde{\omega}(z)$ 

(4) 
$$a = y \frac{d\sigma(z)}{dz};$$
  $b = x \frac{d\sigma(z)}{dz};$   $c = 0.$ 

Si, avec Poisson et Stokes, l'on écrit

(5 <i>a</i> )	$p_{xx} - p = -$	$2\mu e - \lambda \tilde{\omega};$	$p_{yz} = -\mu a$
(5b)	$p_{yy} - p = -$	$2\nu f - \lambda \tilde{\omega};$	$p_{zx} = -\mu b$
(5c) on $b$ or $b$	$p_{zz} - p = -$	$2\mu g - \lambda \tilde{\omega}$ ;	$p_{m} = - uc$

et si, dans les équations générales

$$\rho\left(\frac{du}{dt} - X\right) + \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z} = 0 , \qquad (6a)$$

on néglige, comme précédemment, les termes qui se rapportent soit à l'inertie de la substance. soit à l'action de forces telles que la gravité, on obtient les égalités suivantes:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 2\psi \cdot \frac{\partial e}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x} + \psi \cdot \frac{\partial c}{\partial y} + \psi \cdot \frac{\partial b}{\partial z}$$
(7*a*)

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \mu \frac{\partial c}{\partial x} + 2\mu \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \omega}{\partial y} + \mu \frac{\partial a}{\partial z}$$
(7b)

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \mu \frac{\partial b}{\partial x} + \mu \frac{\partial a}{\partial y} + 2\mu \frac{\partial g}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \omega}{\partial z}.$$
 (7c)

Les égalités (3) et (4) permettent de simplifier ces équations. On trouve

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu x \frac{d^2 \sigma(z)}{dz^2} \tag{8a}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \mu y \, \frac{d^2 \sigma(z)}{dz^2} \tag{8b}$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 2 \left( \lambda + \mu \right) \frac{d\sigma(z)}{dz} + \left( \lambda + 2\mu \right) \frac{dg}{dz}, \tag{8c}$$

d'où il résulte: 1) que, pour un plan horizontal quelconque, l'on a $dp = \mu \psi(z) r \, dr, \qquad (9)$ 

 $\psi(z)$  désignant la dérivée  $d^2\sigma(z)/dz^2$ ; on a par conséquent

$$p(z,r) - p(z,0) = \frac{1}{2}\mu\psi(z) \cdot r^2$$
(10)

et, en particulier,

$$p(\frac{1}{2}l, R) - p(\frac{1}{2}l, 0) = \frac{1}{2}\mu\psi(\frac{1}{2}l) \cdot R^2.$$
(11)

2)  $z_1$  et  $z_2$  désignant les valeurs de z en deux points d'une même verticale, on a, d'après (8c),

$$p(z_1, r) - p(z_2, r) =$$
  
= 2(\lambda + \mu) {\sigma(z\_1) - \sigma(z\_2)} + (\lambda + 2\mu) {g(z\_1) - g(z\_2)}. (12)

Posons r = 0,  $z_1 = l$ ,  $z_2 = \frac{1}{2}l$  dans cette équation; nous aurons, en tenant compte des équations (2):

(13)  $p(l,0) - p(\frac{1}{2}l,0) = -2(\lambda + \mu)\sigma(\frac{1}{2}l) + (\lambda + 2\mu)\{g(l) - g(\frac{1}{2}l)\}.$ 

Rapprochée de l'équation (11), l'équation (13) permet d'écrire

$$p(l,0) - p\left(\frac{1}{2}l,R\right) =$$

$$(14) = -2\left(\lambda + \mu\right)\sigma\left(\frac{1}{2}l\right) + \left(\lambda + 2\mu\right)\left\{g\left(l\right) - g\left(\frac{1}{2}l\right)\right\} - \frac{1}{2}\mu\psi\left(\frac{1}{2}l\right)R^{2}.$$

Considérons, comme précédemment, un élément de la surface latérale de la plaque situé à la hauteur  $z = \frac{1}{2}l$ ; les équations (22) du § 1 y sont encore applicables et nous avons, en tenant compte des équations (5) du paragraphe actuel:

(15) 
$$P = p(\frac{1}{2}l, R) - 2\mu e(\frac{1}{2}l, R) - \lambda \tilde{\omega}(\frac{1}{2}l, R),$$

d'où l'on tire au moyen des équations (3) de ce paragraphe:

(16) 
$$P = p\left(\frac{1}{2}l, R\right) - 2\left(\lambda + \mu\right)\sigma\left(\frac{1}{2}l\right) - \lambda g\left(\frac{1}{2}l\right).$$

Considérons maintenant le plan de la base supérieure de la plaque. Pour ce plan, l'équation (24) du § 1. est vérifiée. Or il est facile de s'assurer, en partant des équations (5) et (10) de ce paragraphe, que l'on a:

$$\int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{R(z)} dr \cdot r \cdot p_{zz} = \pi R^{2}(z) \{ p(z,0) - 2\mu g(z) - \lambda \tilde{\omega}(z) + \frac{1}{4}\mu \psi(z) R^{2}(z) \}.$$
(17)

Cette valeur de l'intégrale du premier membre, portée dans l'équation (24) du § 1., la transforme en une égalité qui peut s'écrire en vertu des équations précédentes (2) et (3):

(18) 
$$\Pi + P = p(l, 0) - (\lambda + 2\mu)g(l) + \frac{1}{4}\mu\psi(l)R_l^2.$$

Jointe à l'équation (16), l'équation (18) donne

$$\Pi = p(l, 0) - p(\frac{1}{2}l, R) +$$

(19) 
$$+2(\lambda+\mu)\sigma(\frac{1}{2}l)-(\lambda+2\mu)g(l)+\lambda g(\frac{1}{2}l)+\frac{1}{4}\mu\psi(l)R_{l}^{2}$$

d'où l'on tire au moyen de l'équation (14):

(20) 
$$\Pi = -2\mu g \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} - \frac{1}{2}\mu \left\{ \psi \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} R^2 - \frac{1}{2}\psi \begin{pmatrix} l \end{pmatrix} R_l^2 \right\}.$$

Cette équation est une forme généralisée de l'équation (28) du § 1. En effet, si l'on pose

(21) 
$$g(z) = -2Jz(l-z); \quad \sigma(z) = Jz(l-z) \quad \therefore \quad \psi(z) = -2J$$

dans l'équation (20), on est ramené tout de suite à l'équation mentionnée.

504

Rappelons que le second coefficient de viscosité, appelé à dans ce qui précède, figurait explicitement dans les équations [(5) ou (7)] qui nous ont servi de point de départ. Il est remarquable, par conséquent, que le résultat que nous venons d'obtenir soit indépendant de ce coefficient. Les termes qui le contenaient ont été éliminés au cours du calcul. Cette circonstance méritait d'être signalée en vue des incertitudes qui existent au sujet du coefficient  $\lambda$  et des difficultés que soulève sa détermination expérimentale 1).

Il ne serait point difficile de tenir compte de la pesanteur de la substance de la plaque dans le calcul qui précède. Pour cela, il suffit de modifier la dernière équation du mouvement, celle qui sert à déterminer la valeur de  $\partial p/\partial z$ . Désignant par  $\gamma$  l'accélération de la gravité, on posera  $Z = -\gamma$  dans cette équation. Reprenant le calcul que l'on vient de lire, on verra un terme nouveau, égal à - ¿oyl, apparaître au second membre de l'équation (20) laquelle ne subit d'ailleurs aucune autre modification. Par o on désigne ici la densité de la substance dont on néglige, cela va sans dire, la variation avec l'altitude  $z^2$ ).

§ 4. Un fluide visqueux, compressible ou non, qui suivrait les lois posées par Poisson et par Stokes, serait-il propre à représenter, en Théorie, la classe des corps réels appelés plastiques? A notre avis, il est permis d'en douter. Aussi nous proposons-nous, dans ce paragraphe, de reprendre à nouveau l'étude du problème qui nous a occupés, en partant cette fois de la Théorie généralisée de la Viscosité que nous avons cherché à établir dans plusieurs Mémoires précédents 3).

Dans ce qui va suivre, nous désignerons par n le module de rigidité, par k et h les deux modules de compressibilité, par T la

1) Voir Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Année 1901, p. 108.

2) Supposons un disque qui, grâce à la fluidité de sa substance, s'écoule par l'effet de sa propre pesanteur. Dans ce cas, on a  $\Pi = 0$ . Admettant les simples hypothèses du § 1., on pourra écrire

$$\frac{1}{l^{3}} - \frac{1}{l^{03}} = \frac{\rho \gamma t}{\mu R^{2}},$$

l'étant la valeur qui correspond à un moment arbitraire t.

<sup>3</sup>) Voir Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Année 1901, pp. 95 et 161; Année 1902, pp. 19 et 488. 4

Bulletin III.

durée du temps de relaxation; ce sont des constantes caractéristiques du milieu. Par  $p^{\circ}$ ,  $p_{xx}^{\circ}$ ,  $p_{yy}^{\circ}$ ,  $p_{yx}^{\circ}$ ,  $p_{yx}^{\circ}$ ,  $p_{xy}^{\circ}$  nous représenterons les valeurs qui, au point x, y, z, correspondent au moment initial t = 0. En conservant d'ailleurs les notations adoptées dans les paragraphes précédents, nous avons les équations du mouvement dont la première est la suivante:

$$\begin{aligned} \rho\left(\frac{du}{dt} - X\right) + \frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon^{-\iota/T} \left\{ \frac{\partial \left(p_{xx}^{\circ} - p^{\circ}\right)}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}^{\circ}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}^{\circ}}{\partial z} \right\} \\ (1a) \qquad -\varepsilon^{-\iota/T} \int_{0}^{\iota} dt \, \varepsilon^{\iota/T} \left\{ n \bigtriangledown^{2} u + (k - h + \frac{1}{3}n) \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} \right\} = 0 \,. \end{aligned}$$

Nous traiterons les quantités  $p^{\circ}$ ,  $p_{xx}^{\circ}$  etc. comme des inconnues; nous supposerons seulement qu'elles ne dépendent point des coordonnées. Comme précédemment, nous négligerons les effets dus soit à l'inertie de la substance, soit à l'action des forces extérieures caractérisées par les termes X, Y, Z. Nous supposerons aussi vérifiée la condition d'incompressibilité. Dans ces hypothèses, l'équation (1*a*) se simplifie et devient

(2a) 
$$\frac{\partial p}{\partial x} = n \varepsilon^{-t/T} \int_0^t dt \, \varepsilon^{-t/T} \nabla^2 u \; ;$$

les équations (1b) et (1c) se transforment de même. On en tire en vertu des égalités (6) du § 1.:

(3a)  $\frac{\partial p}{\partial x} = 6n\varepsilon^{-4/T} x K_3$ 

(3b) 
$$\frac{\partial p}{\partial y} = 6n\varepsilon^{-t/T} y K_3$$

(3c)  $\frac{\partial p}{\partial z} = 6n\varepsilon^{-\epsilon/T} (K_2 - 2zK_3).$ 

On a posé ici:

(4)  $K_{2} = \int_{o}^{t} dt \, \varepsilon^{t/T} \frac{1}{l^{2}} \cdot \frac{dl}{dt}$ (5)  $K_{3} = \int_{o}^{t} dt \, \varepsilon^{t/T} \frac{1}{l^{3}} \cdot \frac{dl}{dt}.$ 

Il est clair que  $K_2$  et  $K_3$  sont des fonctions de l ou de t et ne peuvent pas dépendre de x, y, z. Remarquons qu'elles s'annulent pour t=0.

Des équations (3a) et (3b) on conclut que, pour chaque plan horizontal, on a la relation

$$p(z,r) - p(z,0) = 3n\varepsilon^{-i_1r} r^2 K_3.$$
 (6)

On a au contraire en deux points qui se trouvent sur une même verticale

$$p(z_1,r) - p(z_2,r) = 6n\varepsilon^{-t/T}(z_1 - z_2) \{K_2 - (z_1 + z_2)K_3\}.$$
 (7)

De l'équation (6) on tire, en faisant  $z = \frac{1}{2}l$ , r = R,

$$p\left(\frac{1}{2}l,R\right) - p\left(\frac{1}{2}l,0\right) = 3n\varepsilon^{-l/T}R^2 K_3.$$
(8)

Si, dans l'équation (7), on pose  $z_1 = l$ ,  $z_2 = \frac{1}{2}l$ , r = 0, il vient

$$p(l,0) - p(\frac{1}{2}l,0) = 3n\varepsilon^{-l/T} l(K_2 - \frac{3}{2}lK_3).$$
(9)

La comparaison de cette équation avec l'équation (8) conduit à la relation:

$$p(l,0) - p({}_{2}^{1}l,R) = 3n\varepsilon^{-l_{1}T} \{ lK_{2} - ({}_{2}^{3}l^{2} + R^{2})K_{3} \}.$$
(10)

Pour calculer les composantes des pressions nous avons les égalités

$$p_{xx} - p = (p_{xx}^{o} - p^{o}) \varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T} \int_{0}^{t} dt \varepsilon^{T/T} 2ne \quad \text{etc.}$$
(11a)

$$p_{ys} = p_{ys}^{o} \varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T} \int_{0}^{t} dt \varepsilon^{t/T} a \quad \text{etc.}$$
(12a)

Rappelons maintenant que l'on a c = 0 en vertu des hypothèses adoptées plus haut. Si, d'autre part, l'on suppose  $p_{xy}^{\circ} = 0$  et  $p_{xx}^{\circ} = p_{yy}^{\circ}$ (hypothèses qui s'imposent par raison de symétrie), on aura constamment les relations  $p_{xy} = 0$  et  $p_{xx} = p_{yy}$ . On peut écrire par conséquent, pour les éléments de la surface latérale situés à la hauteur  $z = \frac{1}{2}l$ ,

$$P = p_{xx}(\frac{1}{2}l, R) = p_{yy}(\frac{1}{2}l, R) = p_{rr}(\frac{1}{2}l, R).$$
(13)

rcin.org.pl

En supposant P invariable, les équations (13) deviennent, pour t=0,

$$P = p_{xx}^{o} = p_{yy}^{o} = p_{rr}^{o}.$$
 (14)

Introduisons les expressions (11) dans l'équation (13); en tenant compte des équations (20) du § 1., nous aurons

4\*

(15) 
$$P = p\left(\frac{1}{2}l, R\right) + (p_{xx}^{\circ} - p^{\circ})\varepsilon^{-t/T} + 3n\varepsilon^{-t/T}l(K_2 - \frac{1}{2}lK_3).$$

Observons, en second lieu, que l'équation (24) du § 1. doit être satisfaite dans le plan z = l de la base supérieure. Les équations (6) et (11) du présent paragraphe nous permettent de calculer la valeur de l'intégrale

(16) 
$$\int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{R(s)} dr \cdot r \cdot p_{ss} = \pi R^{2}(z) \left\{ p(z,0) + (p_{ss}^{o} - p^{o}) \varepsilon^{-t/T} - 2n \varepsilon^{-t/T} \int_{0}^{t} dt \varepsilon^{t/T} g + \frac{s}{2} n \varepsilon^{-t/T} R^{2} K_{3} \right\}.$$

En portant cette valeur dans l'équation (24), § 1, et en mettant, pour g, sa valeur [(20), § 1], on a

(17) 
$$\Pi + P = p(l,0) + (p_{zz}^{o} - p^{o}) \varepsilon^{-t/T} - 12n\varepsilon^{-t/T} l(K_{2} - lK_{3}) + \frac{3}{2}n\varepsilon^{-t/T} R_{1}^{2}K_{3}.$$

Pour t=0, cette équation devient simplement

$$(18) \qquad \qquad \Pi^o + P = p^o_{zz} \ ,$$

 $\Pi^{o}$  désignant la valeur que prend, au moment initial t = 0, la pression  $\Pi$  que nous considérons ici comme variable. Des équations (14) et (18) on conclut

(19) 
$$\Pi^{\circ} = p_{zz}^{\circ} - p_{xx}^{\circ};$$

on aura par conséquent, eu égard aux équations (15) et (17),

(20) 
$$\Pi = p(l, 0) - p(\frac{1}{2}l, R) + \Pi^{\circ} \varepsilon^{-l/T} - 15n\varepsilon^{-l/T} lK_{2} + \frac{3}{2}n\varepsilon^{-l/T} (9l^{2} + R_{1}^{2}) K_{3}.$$

En comparant enfin cette équation à l'équation (10), on obtient

(21) 
$$\Pi = \Pi^{\circ} \varepsilon^{-t/T} - 3n \varepsilon^{-t/T} \left\{ 4lK_2 - (3l^2 - R^2 + \frac{1}{2}R_1^2) K_3 \right\}.$$

Ce résultat (que nous discuterons tout à l'heure) est une généralisation de l'équation (28) du § 1.

§ 5. Essayons de traiter le problème considéré au paragraphe précédent par une voie analogue à celle que nous avons suivie au § 2. de ce Travail. Aux symboles  $e, f, g, a, b, c, \tilde{\omega}$  conservons la signification qui leur a été attribuée au § 1.; posons

508

$$\varepsilon^{-t/T} \int_{o}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} \varepsilon = E \quad ; \qquad \varepsilon^{-t/T} \int_{o}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} = A \tag{1}$$

$$\varepsilon^{-\iota/T} \int_{o}^{\iota} \frac{dt}{T} \varepsilon^{\iota/T} = F ; \qquad \varepsilon^{-\iota/T} \int_{o}^{\iota} \frac{dt}{T} \varepsilon^{\iota/T} = B$$
(2)

$$\varepsilon^{-\iota/T} \int_{0}^{\iota} \frac{dt}{T} \varepsilon^{\iota/T} g = G ; \qquad \varepsilon^{-\iota/T} \int_{0}^{\iota} \frac{dt}{T} \varepsilon^{\iota/T} c = C$$
(3)

$$\int_{\sigma}^{t} \frac{dt}{T} \varepsilon^{t}_{\tilde{\omega}} = \Theta ; \qquad (4)$$

désignons par n, k, h, T les constantes représentées par les mêmes lettres au paragraphe précédent et par  $\lambda$  et  $\mu$  les produits nT et  $(k-h-\frac{2}{3}n)T$ ; nous aurons comme précédemment (voir § 2.):

$$d\mathcal{T} + d\mathcal{F} = dW + \iiint d\Omega \chi; \tag{5}$$

cependant la fonction  $\chi$  aura<sup>1</sup>) pour valeur, d'après nos hypothèses actuelles:

$$\chi = \varepsilon^{-t/T} \{ p_{xx}^{o} e + p_{yy}^{o} f + p_{zx}^{o} g + p_{yz}^{o} a + p_{zx}^{o} b + p_{xy}^{o} c - p^{o} \breve{\omega} \}$$
  
- 2\mu \{ eE + fF + gG + \frac{1}{2} (aA + bB + cC) \} - \lambda \tilde{\omega} \text{.} (6)

Nous supposons  $\tilde{\omega} = 0$  et par conséquent  $d\mathcal{F} = 0$ ;  $d\mathcal{C} = 0$ ; c = 0et par suite C = 0; e = f d'où il résulte E = F; et enfin g = -2ece qui implique comme conséquence G = -2E. Les équations (20) du § 1. nous apprennent que, si l'on néglige la variabilité du rayon R, on a

$$\iiint d\Omega \ e = -\frac{1}{2}\pi R_{l}^{2} \frac{dl}{dt} ; \qquad \iiint d\Omega \ a = 0 : \qquad \iiint d\Omega \ b = 0.$$
(7)

On trouve ainsi

$$\iiint d\Omega \chi = (p_{ss}^{\circ} - p_{sx}^{\circ}) \varepsilon^{-q_T} \pi R_1^2 \frac{dl}{dt} - \mu \iiint d\Omega \ (12eE + aA + bB). \tag{8}$$

En vertu des équations (20) du § 1., des équations (4) et (5) du § 4. ainsi que des équations (1) et (2) du présent paragraphe, le second terme du second membre peut s'écrire:

$$6nz^{-t_{l}T}\pi J \int_{0}^{1} \int_{0}^{R(z)} dz \, dr \, r \left\{ 12z^{2} \left( l-z \right) \left( K_{2}-zK_{3} \right) + r^{2} \left( l-2z \right) \left( K_{2}-2zK_{3} \right) \right\}$$
(9)

1) Voir ci-dessus, page 491.

en sorte que, si l'on pose

$$dW = -\pi R_l^2 \Pi dl \,. \tag{10}$$

on peut déterminer la valeur de  $\Pi$  au moyen de l'équation (5). Pour achever ce calcul, la connaissance de la forme de la fonction R(z) est nécessaire. Si on la traite comme une constante, on obtient une expression qui ne se distingue de celle que fournit l'équation (21) du § 4. que par les valeurs des coefficients numériques des petits termes:  $lK_2$ ,  $l^2K_3$ .

§ 6. Reste à déterminer la valeur de la constante  $\Pi^{\circ}$ . Les méthodes précédentes ne nous en offrent pas le moyen. Mais il est évident que nous ne nous éloignerons pas trop de la vérité en supposant que les propriétés de la substance, à l'instant initial, soient celles d'un solide isotrope parfaitement élastique. Nous sommes amenés ainsi à rechercher les conditions de l'équilibre élastique d'un disque plat que l'on comprime entre deux plans parfaitement "rugueux". Ce problème a été traité par plusieurs savants, en première ligne par M. L. N. G. Filon qui, au cours d'un Mémoire <sup>1</sup>) extrêmement remarquable, lui a consacré une étude approfondie. Nous nous bornerons à citer le résultat très simple auquel on arrive en supposant petit le rapport l/R; c'est le cas où nous nous sommes placés. On trouve dans ce cas <sup>2</sup>) que le module apparent de Young est sensiblement  $= k + \frac{4}{3}n$  (avec les notations [adoptées plus haut, § 4.); d'où il résulte

(1) 
$$\Pi^{\circ} = (k + \frac{4}{3}n) \frac{l^{*} - l^{\circ}}{l^{\circ}},$$

 $l^*$  désignant l'épaisseur du disque non déformé, c'est-à-dire la valeur de  $l^{\circ}$  pour  $\Pi^{\circ} = 0$ . L'équation (1) ne s'applique évidemment qu'à la condition de supposer petite la différence  $l^* - l^{\circ}$ .

L'équation (1) se déduit facilement du théorème de Clapeyron<sup>8</sup>). Soient  $\xi^{\circ}$ ,  $\eta^{\circ}$ ,  $\zeta^{\circ}$  les composantes du déplacement;  $\varepsilon^{\circ}$ ,  $\varphi^{\circ}$ ,  $\psi^{\circ}$ ,  $\alpha^{\circ}$ ,  $\beta^{\circ}$ ,  $\gamma^{\circ}$  celles de la déformation. Posons

<sup>1</sup>) Philosophical Transactions of the Roy. Soc. of London, Vol. 198 (A), p. 147. 1902. Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à l'auteur de ce Mémoire pour le concours qu'il nous a obligeamment prêté.

<sup>2</sup>) Voir au § 25 du Mémoire cité de M. L. N. G. Filon, pages 216-217.
<sup>3</sup>) Voir ci-dessus, page 493.

$$\varepsilon^{\circ} = 0$$
;  $\varphi^{\circ} = 0$ ;  $\psi^{\circ} = -\frac{\iota^{*}-\iota^{\circ}}{\iota^{\circ}}$ ; (2)

$$\alpha^{\circ} = 0 ; \qquad \beta^{\circ} = 0 ; \qquad \gamma^{\circ} = 0 . \tag{3}$$

Puisque  $\xi^{\circ}$ ,  $\eta^{\circ}$ ,  $\zeta^{\circ}$  s'annulent pour z = 0, nous pourrons poser

$$\zeta^{\circ}(z) = \psi^{\circ}z \qquad \therefore \qquad \zeta^{\circ}(l^{\circ}) = -(l^{*}-l^{\circ}) \tag{4}$$

$$\xi^{\circ}(x, y, z) = 0; \qquad \eta^{\circ}(x, y, z) = 0.$$
 (5)

Les deux membres de l'équation de Clapeyron sont donc

$$(l^* - l^o) \pi R_o^2 \Pi^o$$
 et  $(k + \frac{4}{3}n) \frac{(l^* - l^o)^2}{l^o} \pi R_o^2$  (6)

et l'application du théorème conduit à la formule (1), ainsi que nous l'avons annoncé.

§ 7. Reprenons l'équation (21) du § 4. Négligeons-y les termes de la forme  $lK_2$ ,  $l^2K_3$ ; considérons comme égaux les rayons R et  $R_i$ . Nous aurons

$$\Pi = \Pi^{o} \varepsilon^{-t_{l}T} - {}^{3}_{2} n \varepsilon^{-t_{l}T} R^{2} K_{3} .$$
 (1)

Dérivons cette équation par rapport à la variable t; il vient

$$\frac{d\Pi}{dt} + \frac{\Pi}{T} + \frac{3}{2} \frac{nR^2}{l^3} \cdot \frac{dl}{dt} = 0.$$
 (2)

C'est la forme généralisée de l'équation de Stefan (voir (29), § 1). Elle suppose variable la pression  $\Pi$ ; pourquoi l'équation de Stefan semble-t-elle, au contraire, impliquer l'hypothèse:  $d\Pi/dt = 0$ ? On s'en rend compte facilement. La théorie habituellement acceptée de la Viscosité, où il n'est pas tenu compte de ce que la vitesse de la relaxation est finie, ne peut conduire à une solution correcte du problème qui nous occupe que dans le cas particulier où la pression  $\Pi$  est constante.

Il est intéressant de remarquer que l'équation (2) peut se démontrer immédiatement par l'application d'un théorème général dont nous avons donné l'énoncé au § 3. d'une Note: *Sur la fonction dissipative d'un fluide visqueux*, présentée à l'Académie dans la séance du 13. Octobre 1902<sup>1</sup>).

Imaginons qu'un expérimentateur réussisse à régler la varia-

1) Voir ci-dessus, page 492.

tion de la pression  $\Pi$  de manière à maintenir constante l'épaisseur du disque l. On aurait alors

(3) 
$$\Pi = \Pi^{o} \varepsilon^{-t/T}$$

et la théorie de la relaxation serait, pour ainsi dire, prise sur le fait. Une telle expérience, si elle était réalisable, ferait éclater aux yeux le défaut essentiel de la Théorie admise qui consiste à supposer infinie la vitesse de ce phénomène.

Dans le cas où la pression  $\Pi$  est constante, l'intégration de l'équation

(4) 
$$\Pi = -\frac{3}{2} \frac{\mu R^2}{l^3} \frac{dl}{dt}$$

conduit à une équation qui peut s'écrire en vertu de la relation (1) du § 6.:

(5) 
$$\frac{t}{T} = \frac{3n}{4(k+\frac{4}{3}n)} \frac{R^2 l^{\circ}}{l^* - l^{\circ}} \left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{l^{\circ 2}}\right).$$

Supposons petite la différence  $(l^o - l)$ ; admettons, pour simplifier, la relation  $k = \frac{b}{3}n$ ; nous aurons

(6) 
$$\frac{t}{T} = \frac{1}{2} \frac{R^2 (l^o - l)}{l^2 (l^* - l^o)}.$$

La conclusion que l'on tire des résultats de ce paragraphe est que des expériences faites dans les conditions indiquées, permettraient non seulement de déduire la valeur du coefficient de frottement intérieur p. (comme l'a fait M. v. Obermayer) mais aussi de déterminer la durée, pour la substance étudiée, de la période caractéristique T de la relaxation.

56. M. JEAN ZALESKI. Badania nad mezoporfiryną. (Untersuchungen iiber das Mesoporphyrin). (Recherches sur la mésoporphyrine). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. c.

Vorliegende Arbeit bildet in gewisser Hinsicht die Fortsetzung der Untersuchungen über den Blutfarbstoff, welche von Prof. M. Nencki nach längerer Unterbrechung etwa vor 4 Jahren in seinem Petersburger Laboratorium wieder aufgenommen wurden. Zu

diesen Untersuchungen zog mich mein unvergesslicher Lehrer und Meister als Mitarbeiter hinzu. Nach seinem Ableben habe ich die begonnene Arbeit in der von ihm vorgezeichneten Richtung fortgesetzt und halte es nun für angemessen, die gewonnenen Ergebnisse zu veröffentlichen. Ich will hier gleich bemerken, dass eine bedeutende Anzahl der weiter unten zu beschreibenden Versuche und Analysen zu Prof. Nencki's Lebzeiten und unter seiner Anleitung angestellt worden sind. Sämmtliches Thatsachenmaterial, welches ich in der Folgezeit zusammenbringen konnte, widme ich dem Andenken meines Meisters, welcher eher denn sonst jemand im Stande wäre, zur Erklärung desselben beizutragen.

Darstellung und Zusammensetzung des salzsauren Mesoporphyrins<sup>1</sup>). Zur Darstellung des Mesoporphyrins durch Reduction von Hämin mit HJ und PH<sub>4</sub>J kann ich folgendes Verfahren, dessen Anwendung mir die verhältnismässig erfolgreichste Ausbeute an Mesoporphyrin ergab, empfehlen. Da selbst unbedeutende Abweichungen bei Ausführung sämmtlicher Reactionen mit Derivaten des Blutfarbstoffes den chemischen Charakter der erhaltenen Producte entschieden beeinflussen, will ich das Verfahren auf's genaueste beschreiben.

5 Grm. des mittelst Essigsäure gewonnenen Hämins werden im kleinen Kölbchen auf dem kochenden Wasserbade mit 75 ccm. Eisessig und 15-20 ccm. HJ (vom spec. Gew. 1.96) erwärmt. Nach einer Viertelstunde etwa, sobald sämmtliche Häminkrystalle in Lösung übergegangen sind, wird der Kolbeninhalt mit 6-10ccm. Wasser versetzt; nun wird die Flamme unter dem Wasserbade verkleinert, bis die Temperatur desselben auf 70° heruntergeht. und dann Phosphoniumjodid in kleinen Stückchen unter energischem Umrühren eingetragen. Man stellt hierbei das Kölbchen besser erst dann ins Wasserbad, wenn sich die eingetragene Portion Phosphoniumjodid vollständig aufgelöst hat. Im ganzen werden ca. 5-8 Grm. PH<sub>4</sub>J eingetragen, was etwa 20 Minuten in Anspruch nimmt, hiernach wird das Kölbchen noch auf eine halbe Stunde auf dem warmen Wasserbade belassen, dann sein Inhalt mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser versetzt und in einen Überschuss von 2-3 Liter Wasser hineingegossen. Mit Natronlauge wird

<sup>1</sup>) Nencki u. Zaleski, Reductionsproducte des Hämins. — Berichte, Bd. XXXIV. S. 997.

jetzt das Gemenge auf eine schwach saure Reaction gebracht, dann der hierbei entstehende reichliche Niederschlag auf dem Filter anfgefangen und noch zweimal mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat riecht deutlich nach Hämopyrrol; es ist anfangs schwach gelb gefärbt, in offenen Gefässen an der Luft aber nimmt es bald eine braunrothe Färbung an; durch Zusatz von ammoniakalischer Zinklösung kann Urobilin in demselben nachgewiesen werden. Nachdem alles Wasser abgelaufen ist, wird der Niederschlag am besten mit dem Filter zusammen in einen geräumigen Kolben gebracht, mit 1-11/2 Liter 0.7% Salzsäurelösung übergossen und fast bis zum Sieden erhitzt. Jetzt werden dazu noch ca. 30 ccm. Salzsäure (sp. Gew. 1.124) zugesetzt. die Flüssigkeit energisch umgerührt und durch ein Faltenfilter in eine Porzellanschale filtriert. Unter diesen Bedingungen geht der Farbstoff in Lösung über, ein verhältnismässig nur unbedeutender Theil desselben bleibt auf dem Filter zurück. Die Schale mit der Lösung lässt man 2 Stunden auf dem warmen Wasserbade stehen, wobei an der Oberfläche der Lösung sich eine aus Krystallen von salzsaurem Mesoporphyrin bestehende Kruste bildet. Später, nachdem die Flüssigkeit genügend abgekühlt ist, setzt man noch ca. 100 ccm. HCl (spec. Gew. 1.19) zu und lässt dann die Lösung zwecks vollständiger Krystallisation ein paar Tage an einem kalten Orte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nun abfiltriert und mit 6% Salzsäurelösung nachgewaschen. Die Menge des erhaltenen Productes schwankt zwischen 1.5 und 2 Grm., das Maximum der Ausbeute beträgt also nur 40% des zur Bearbeitung angewandten Hämins. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle noch mit amorphen dunklen Körnern vermengt. Nach dem Abtrocknen auf Fliesspapier, werden die Krystalle in folgender Weise zum zweiten Male umkrystallisiert.

Etwa 2-3 Grm. der Substanz werden in einem geräumigen Becherglase auf sinnigste mit einer geringen Menge 0.7 procentiger Salzsäurelösung vermengt. Von derselben Salzsäurelösung wird in einem anderen Gefässe eine gewisse Menge bis zum Sieden erhitzt und dann von ihr soviel zu der Mesoporphyrinemulsion hinzugegossen, dass etwa 500 – 700 ccm. derselben auf 1 Grm. Mesoporphyrin kommen. Die Krystalle gehen hierbei sofort leicht in Lösung über; die durch ein Faltenfilter in ein Becherglas filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten schon nach einigen Minuten wiederum Krystalle von salzsaurem Mesoporphyrin aus. Nach 15 Mi-

nuten, sobald die Lösung etwas abgekühlt ist, werden auf 1 Liter derselben ca. 100 ccm. HCl (sp. Gew. 1.19) nachgefüllt und dann das ganze auf einige Tage zum Krystallisieren hingestellt. Die Krystalle werden auf einem Filter aus gehärtetem Papier aufgefangen und mit  $6^{0}_{0}$  HCl nachgewaschen. Nach dieser zweiten Bearbeitung sind die Krystalle bedeutend besser entwickelt; die Substanz erscheint ganz homogen und unter dem Mikroskop durchaus ohne Beimengungen. Nach dieser Procedur erhält man etwa 60- $80^{0}_{0}$  des zur Krystallisation verwandten Mesoporphyrins wieder. Zuweilen bilden sich an der Oberfläche der eben filtrierten Flüssigkeit aus amorphen Körnern bestehende Krusten, die man manchmal entfernen kann, wenn man sofort durch ein neues Filter filtriert, ehe noch Mesoporphyrinkrystalle in der Lösung selbst zur Ausscheidung gekommen sind.

Wird das Präparat nochmals umkrystallisiert, so geschieht das genau nach derselben Vorschrift. Zu Elementaranalysen, sowie zur Darstellung weiterer Mesoporphyrinverbindungen verwandte ich dreimal umkrystallisierte Präparate, welche im Vacuum über  $H_2SO_4$ und Natronstückchen bis zu constantem Gewicht getrocknet worden waren. Es versteht sich von selbst, dass diese Präparate alle weder Jod, noch Eisen, noch auch Phosphor enthielten.

Ich habe mich bemüht, die von mir in Anwendung gebrachte Methode der Darstellung und Krystallisation des salzsauren Mesoporphyrins aufs genaueste wiederzugeben und betone nochmals, dass selbst unbedeutende Abweichungen von derselben den chemischen Bestand des Productes verändern können; nur hierdurch kann ich mir die Schwankungen in den Zahlenergebnissen der Analysen erklären.

Was die Ausführung der Analysen anbetrifft, so muss bemerkt werden, dass ich bei Verbrennungen für C und H die Cl-haltigen Verbindungen mit einer gewissen Quantität Bleichromat vermischte; bei Verbrennung dieser Präparate für N wurden Silberspiralen in das vordere Ende der Röhre eingebracht, die Substanz selbst aber mit pulverigem Kupferoxyd innig vermischt; das Volumen des N-Gases wurde im Apparate von Schiff über Kalilauge (30 Grm. KOH auf 100 ccm. Wasser) abgelesen.

Die Elementaranalysen von drei in ganz übereinstimmender Weise nach oben beschriebenen Vorschriften hergestellten Präparaten, von denen eins viermal umkrystallisiert worden war, ergaben folgende Zahlen:

#### Präparat A.

0·2033g Subst. 0·4737g CO<sub>2</sub>, 0·1191g H<sub>2</sub>O — 63·54°/<sub>0</sub>C, 6·51°/<sub>0</sub>H 0·2399g Subst. 0·5613g CO<sub>2</sub>, 0·1399g H<sub>2</sub>O — 63·80°/<sub>0</sub>C, 6·48°/<sub>0</sub>H 0·2379g Subst. 18·2ccm N-Gas (bei 20°, 762·8 mm) — 8·82°/<sub>0</sub> N 0·3428g Subst. 0·1518g Ag Cl — 10·95°/<sub>0</sub> Cl

Präparat B.

0·2431g Subst. 0·5670g CO<sub>2</sub>, 0·1407g H<sub>2</sub>O — 63·60°/<sub>0</sub>C, 6·43°/<sub>0</sub>H 0·2314g Subst. 18·05ccm N-Gas (bei 22·2°,753·8mm) — 8·80°/<sub>0</sub>N 0·4915g Subst. 0·2182g AgCl —  $10.97^{\circ}/_{0}$  Cl

Präparat C. (4 Mal umkrystallisiert). 0·2178g Subst. 0·5098g CO<sub>2</sub>, 0·1265g H<sub>2</sub>O -- 63·83<sup>o</sup>/<sub>0</sub> C, 6·45<sup>o</sup>/<sub>0</sub>H

Die Zahlen stimmen ganz gut überein. Da sie jedoch mit denjenigen Zahlen, welche ich bei Analysen anderer Mesoporphyrinpräparate erhalten habe, nicht ganz übereinstimmen, so halte ich es am zweckmässigsten, die Endergebnisse aller von mir ausgeführten Analysen dieser Substanz in einer Tabelle zusammenzustellen.

			C	H	N	Cl	N:C
Präparat	Nr	1	64.18	6.51	8.81		2:17.0
2000 Contraction 2000 C	77	2	63.16	6.38	8.87		2:16.7
.77	77	3	63.51	6.43			h minister 16.
			<b>(</b> 63·39	6.25			) 2:16.8
	77	4	64.19	7.69	durfining welker		2:17.0
77	77	51	) 63.04	6.39	8.88	11.26	Bostandrife
			62.92	6.19	8.83		) 2:16.7
77	77	6	63.46	6.40			2:16.8
neguliad-	77	7	63.84	6.29	8.65		2:16.9
n n n n n n n n n n n n n n n n n n n	27	8	1 62.88	6.48	8.87		<b>Verbindap</b>
			63 10	6.39			) 2:16.7
77	77	9	63.60	6.55			2:16.8
77	A		63.54	6.51	8.82	10.95	mitigation
			63.80	6.48			) 2:16.9
77	В		63.60	6.43	8.80	10.97	2:16.8
77	C		. 63.83	6.45			2:169

<sup>1</sup>) Die Zahlen dieser Analyse finden sich in einer früheren Arbeit: Nencki und Zaleski, Reductionsproducte des Hämins. Ber. Bd. 34, S. 999.

Die Darstellung und Krystallisation der ersten neun Präparate wich vielleicht in durchaus unbedeutenden Einzelheiten von der oben beschriebenen Methode ab. So wurde z. B. Präparat Nr. 8 beim Umkrystallisieren zwecks volkommener Lösung mit  $5^{\circ}/_{\circ}$  HCl aufgekocht; ich will jedoch nicht behaupten, dass gerade dieser und nicht ein anderer Umstand es war, welcher den verminderten Kohlenstoffgehalt dieses Präparates bedingte.

In der letzten Colonne habe ich das Atomverhältnis von N:C angegeben, indem ich für N das Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen  $= 8.81^{\circ}/_{\circ}$  annehme. Besagtes Verhältnis kommt wohl dem Zahlenverhältnis 2N:17C am nächsten. Hierbei muss im Auge behalten werden, dass bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen in den Fällen, wo vollständige Verbrennung der Substanz stattgefunden hat, die erhaltenen Zahlenwerte gewöhnlich grösser sind, als wie sie thatsächlich sein müssten, was dadurch zu erklären ist, dass reine Kohlensäure ohne irgend welche Beimengungen sehr schwer zu erhalten ist.

Zum Vergleich der Ergebnisse meiner Analysen gebe ich hier die berechneten Zahlenwerte, welche folgenden Formeln entsprechen müssten.

	Code	CorpH da	N	Cl
C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	62.65	6.20	9.14	11.58
C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	64.04	5.97	8.79	11.14
C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	63.84	6.26	8.76	11.11
C17H21O2N2Cl	63.65	6.55	8.74	11.08

Zieht man vornehmlich die Zahlen für C und H in Betracht, so erfährt man, dass unser Präparat der Formel  $C_{17}H_{20}O_2N_2Cl$  am ehesten entspricht.

Verhältnis des salzsauren Mesoporphyrins zum salzsauren Hämatoporphyrin. Die Ergebnisse der Analysen des Mesoporphyrins bewogen mich, salzsaures Hämatoporphyrin darzustellen und vergleichswegen diese beiden Körper parallel zu untersuchen. Ich stellte salzsaures Hämatoporphyrin nach der Methode von Prof. M. Nencki und N. Sieber<sup>1</sup>) dar. Umkrystallisiert

<sup>1</sup>) Vergl. Wien. Monatsh. f. Chem. Bd. IX. S. 115 und Zeitsch. f. phys.-Ch. Bd. 30. 423.

wurde das Präparat von mir in der Weise, dass ich es in möglichst geringer Menge 0.7 procentiger Salzsäure unter Erwärmen auf 75° auflöste, dann die filtrierte Lösung mit 1/10 Volumen concentrierter HCl (sp. Gew. 1·19) versetzte und mehrere Tage lang im Vacuumexsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stehen liess. Die Krystalle wurden dann am Filter mit 6 procentiger HCl nachgewaschen. Zur Analyse verwandte ich dreimal umkrystallisierte, im Vacuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Natronstückchen bis zu constantem Gewicht getrocknete Präparate.

Ich muss im allgemeinen die zwischen den salzsauren Verbindungen des Meso- und Hämatoporphyrins bestehende Ähnlichkeit hervorheben. Ihre Krystalle bilden dünne Nadeln, deren maximale Breite kaum 0,01 mm. beträgt. Die Nadeln des Hämatoporphyrins sind gewöhnlich länger, als diejenigen des Mesoporphyrins. Die Krystalle liegen entweder vereinzelt, oder sie lagern sich sternförmig (was hauptsächlich in Mesoporphyrinpräparaten der Fall ist), oder endlich in Büscheln, parallel zu einander (charakteristisch für Hämatoporphyrin).

Dr. Josef Morozewicz hatte die Liebenswürdigkeit, zahlreiche meiner Präparate krystallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Über die salzsauren Porphyrine berichtete er mir folgendes: "In krystallographischer Hinsicht bieten diese Körper durchaus keinen Unterschied. Die Krystalle beider Präparate bewirken bei gekreuzten Nicols gerade Auslöschung. Sie zeigen sehr starken Pleochroïsmus, wie überhaupt alle aus dem Blutfarbstoffe dargestellten Körper; in der Längsrichtung ist die Farbe dunkelbraun, in der Querrichtung braungelb. Optische Orientierung:  $c=\alpha$ ,  $a=\beta$ ,  $b=\gamma$ . Sie gehören aller Wahrscheinlichkeit nach dem rhombischen System an, doch konnte die Ebene der optischen Axen wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht genau bestimmt werden".

In Bezug auf ihre chemische Beschaffenheit sind beide Porphyrine identisch oder sehr nahe verwandt: sie verhalten sich gegenüber vielen Lösungsmitteln identisch und könnten unter gleichen Bedingungen aus ihren Lösungen ausgefällt werden; beide sind in schwachen Salzsäurelösungen leicht löslich, ihre Löslichkeit nimmt mit steigender Concentration der Säure ab; übrigens ist die Löslichkeit des Hämatoporphyrins in HCl eine viel bedeutendere (0.70 Grm. in 100 ccm.  $7.5^{\circ}/_{0}$  HCl) als die des Mesoporphyrins (nur 0.03 Grm. in 100 ccm.  $6^{\circ}/_{0}$  HCl). Deshalb muss auch beim

Krystallisieren des salzsauren Hämatoporphyrins das Product in einer möglichst kleinen Menge von Flüssigkeit aufgelöst werden und selbst dann krystallisiert diese Verbindung sehr schwer oder auch gar nicht, wenn die Lösung nicht in den Vacuumexsiccator gestellt wird.

In trockenem Zustande zeichnet sich das salzsaure Mesoporphyrin durch seine hellere Färbung mit einem Stich ins Ziegelroth aus. Es nimmt ebenso wie des Hämatoporphyrin bei längerem Stehen am Lichte eine bräunliche Färbung an; deshalb wird es lieber im Dunkel aufbewahrt. Beide Körper geben, bei 100° getrocknet, ihr Chlor ab (in einem solchen der Mesoporphyrinpräparate fand ich  $1^{\circ}/_{\circ}$  Cl). Endlich zeigen sowohl saure als auch alkalische, alkoholische, wie auch wässerige Lösungen beider Producte bei spectroskopischer Untersuchung eine gleiche Vertheilung der Absorptionsstreifen, und nur bei gleichzeitiger Betrachtung solcher Lösungen bemerkt man beim Mesoporphyrin eine unbedeutende Verschiebung sämmtlicher Absorptionsstreifen nach dem violetten Ende des Spectrums (Beobachtung von L. Marchlewski<sup>1</sup>).

Der hauptsächliche Unterschied offenbart sich bei den Elementaranalysen beider Porphyrine. Zwei ganz identisch dargestellte Präparate des salzsauren Hämatoporphyrins ergaben folgende Zahlen.

#### Präparat Nr. 1.

03111g Subst. 0.6943g CO<sub>2</sub>, 0.1691g H<sub>2</sub>O — 60.87% C, 6.04% H 0.2613g Subst. 0.5820g CO<sub>2</sub>, 0.1430g H<sub>2</sub>O — 60.74% C, 6.08% H 0.2433g Subst. 17.7ccm N-Gas (bei 14.4%, 753.9mm) — 8.50% N 0.3144g Subst. 23.0ccm N-Gas (bei 19.9%, 761.8mm) — 8.43% N 0.2951g Subst. 0.1238g AgCl — 10.37% Cl.

#### Präparat Nr. 2.

0.3050g Subst. 0.6814g CO<sub>2</sub>, 0.1701g H<sub>2</sub>O —  $60.92^{\circ}/_{0}$  C,  $6.19^{\circ}/_{0}$  H 0.2721g Subst. 20.0ccm N-Gas (bei 17.9°, 758.3mm) —  $8.51^{\circ}/_{0}$  N 0.2563g Subst. 18.7ccm N-Gas (bei 19.7°, 764.6mm) —  $8.45^{\circ}/_{0}$  N 0.6632g Subst. 0.2838g AgCl —  $10.58^{\circ}/_{0}$  Cl.

Da die Unterschiede in den Zahlenwerten der einzelnen Analysen unbedeutend sind, nehme ich ihr arithmetisches Mittel, wel-

<sup>1</sup>) Bulletin Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie 1902, April.

ches ergiebt:  $60.84^{0}/_{0}$  C,  $6.10^{0}/_{0}$  H,  $8.47^{0}/_{0}$  N, und  $10.48^{0}/_{0}$  Cl. Das Atomverhältnis von N:C beträgt 2:16.8. Die Formel  $C_{17}H_{20}O_{3}N_{2}Cl$  verlangt:  $60.81^{0}/_{0}$  C,  $5.96^{0}/_{0}$  H,  $8.35^{0}/_{0}$  N und  $10.58^{0}/_{0}$  Cl.

Die Äther des Mesoporphyrins. Eine chemische Verschiedenheit beider Porphyrine äussert sich nur in ihren Atherificierungsproducten. Ähnlich, wie das früher mit dem Hämatoporphyrin geschah<sup>1</sup>), wurden einzelne (1-3 gr.) Portionen von salzsaurem Mesoporphyrin in kleinen Kölbchen am Rückflusskühler längere Zeit (4-9 Stunden) im siedenden Wasserbade mit 5-12°/0 HCl enthaltendem Methyl- oder Athylalkohol erwärmt. Auf 1 Grm. Substanz kamen ungefähr 60-100 ccm. angesäuerten Alkohols. Der Kolbeninhalt wurde dann in einen Überschuss von Wasser entleert, wobei das Atherificierungsproduct des Mesoporphyrins in Athylalkohol sofort ausgeschieden wurde und dann von der schwach gefärbten Lösung leicht abfiltriert werden konnte. War das Mesoporphyrin mit angesäuertem Methylalkohol versetzt worden, so musste das Wasser auf 70--80° vorgewärmt werden, denn nur in diesem Falle fand ausgiebige Ausscheidung des Farbstoffes statt. Beide in besagter Weise dargestellten Producte konnten leicht mit Wasser ausgewaschen werden; sie wurden schliesslich in Wasser suspendiert, nochmals abfiltriert und bis zum negativen Ausfalle der Cl-Reaction gewaschen.

Es erwies sich, dass diese Körper, nachdem sie auf Fliesspapier ein wenig trocken geworden sind, in aufgewärmten Alkoholen löslich sind und beim Erkalten in Krystallform ausgeschieden werden; es sind dieses, wie spätere Analysen nachwiesen, der Methyl- und der Äthyläther, welche auf 17 Kohlenstoffatome eine Alkylgruppe enthalten.

Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, unterscheiden sich besagte Körper durchaus von den analogen Producten, welche bei der Ätherificierung des Hämatoporphyrins gewonnen werden können; letztere sind nur sehr schwer abzufiltrieren und konnten trotz zahlreichen diesbezüglichen Versuchen nicht in Krystallform dargestellt werden.

Das abfiltrierte, sorgsam ausgewaschene und auf Fliesspapier getrocknete amorphe [Ätherificierungsproduct des Mesoporphyrins in Methylalkohol löst sich verhältnismässig schwer in siedendem

<sup>1</sup>) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 30. S. 427 u. ff.

Methylalkohol, im Verhältnis von ca. 0.2 Grm. auf 1 Liter (bei Zimmertemperatur lösen sich nur 0.04 Grm. in 1 Liter). Aus diesem Grunde bietet die Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers einige technischen Schwierigkeiten. Die Krystalle sind klein, besitzen die Form von platten Nadeln, eine mittlere Länge von ca. 0.1 Mm. und eine Breite von 0.01 Mm.; sie lagern sich häufig sternförmig. Ihr Auslöschungwinkel beträgt ungefähr 42°. Beim Erhitzen in Capillarröhrchen beginnt die Substanz bei über 190° C. zu sintern und schmilzt bei 213-214° (uncorr.). Das analoge Product des Hämatoporphyrins schmilzt bereits bei 85° (vergl. l. c. S. 429).

0.1912 Grm. Substanz ergaben beim Erhitzen mit HJ bis auf 140° nach der Methode von Zeisel (l. c. S. 388) 0.1687 Grm. Ag J, was  $5.63^{\circ}/_{0}$  CH<sub>3</sub> entspricht. Die Formel C<sub>17</sub> H<sub>18</sub> O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>) verlangt  $5.05^{\circ}/_{0}$  CH<sub>3</sub>.

Da, wie erwähnt, dieses Product in Krystallform sehr schwer zu beschaffen ist, wandte ich mein Hauptaugenmerk auf das mittelst

Äthylalkohol dargestellte Product. Dieses letztere löst sich, sorgsam gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, sehr leicht in siedendem 96% Alkohol; zur Auflösung der nach Bearbeitung von 1 Grm. salzsauren Mesoporphyrins erhaltenen Menge dieser Substanz bedarf man 500-700 ccm. Alkohol. Beim Erkalten werden in ausgiebiger Menge Krystalle ausgeschieden; bei 10% C enthält die alkoholische Lösung nur noch 0.02 Grm. der Substanz auf 100 ccm.

Die Krystalle besitzen die Form von sehr dünnen Plättchen, deren Seitenfläche gewöhnlich ein Parallelogramm ist (siehe die AbA A

5

bildung). Die mittlere Länge beträgt 0·1 Mm., die Breite 0·025 Mm. Bei langsamer Krystallisation aber, besonders aus schwachen Lösungen, erhält man fast makroskopische, bis zu 1 Mm. lange und 0·2 Mm. breite Formen. Die Krystalle sind sehr stark lichtbrechend,

Bulletin III.

mit violettem, metallischem Abglanz. Dr. Morozewicz theilte mir über die krystallographische Orientirung dieser Krystalle folgendes mit: "Pleochroïsmus: in der γ-Richtung sind die Krystalle fast undurchsichtig, in der a-Richtung braunroth. Der Winkel zwischen (101) und (110) beträgt ungefähr 66°. Spaltbarkeit der Fläche (010) parallel. Im convergenten polarisierten Lichte geben die Platten keine Interferenzbilder, weshalb angenommen werden muss, dass die Ebene der optischen Axen mit der Krystallfläche (010) zusammenfällt. Alles dieses spricht dafür, dass diese Gebilde dem monoklinen System angehören, doch können wegen übermässiger Dünne der Plättchen zur Fläche (010) perpendiculäre Durchschnitte nicht untersucht werden". Beim Erhitzen in Capillarröhrchen fangen sämmtliche Präparate des Äthyläthers des Mesoporphyrins bei ungefähr 202-203° zu schmelzen an und gegen 205º (uncorr.) bildet sich ein klarer Tropfen, während der entsprechende Äther des Hämatoporphyrins bereits bei Temperaturen unter 100° schmilzt (vgl. l. c. S. 429).

Die Präparate wurden vor der Analyse bis zu constantem Gewicht im Vacuum über  $H_2SO_4$  getrocknet, einige von ihnen verloren bei darauffolgendem Trocknen bei 105° noch ca.  $0.5-0.3^{\circ}/_{0}$ ihres Gewichtes; sie enthielten kein Cl.

Ich lasse jetzt Genaueres über die Darstellung dieser Präparate und die Zahlenergebnisse ihrer Analysen folgen.

Präparat Nr. 1. 1 Grm. salzsaures Mesoporphyrin im Laufe von 6 Stunden mit  $5^{\circ}/_{0}$  H Cl enthaltendem Alkohol erwärmt. Das Product wird einmal aus  $96^{\circ}/_{0}$  Alkohol umkrystallisiert. Die Analyse ergab  $72.91^{\circ}/_{0}$  C,  $7.76^{\circ}/_{0}$  H;  $73.08^{\circ}/_{0}$  C,  $7.45^{\circ}/_{0}$  H;  $9.36^{\circ}/_{0}$  N.

Präparat Nr. 2. Ebenso dargestellt; aus alkoholischer Lösung zweimal krystallisiert: 72,69% C, 7.67% H, 9.60% N.

Präparat Nr. 3, aus 3 Grm. salzsauren Mesoporphyrins durch Erwärmen mit 200 ccm.  $5^{0}/_{0}$  HCl enthaltenden Alkohols dargestellt; zweimal umkrystallisiert:  $72.73^{0}/_{0}$  C,  $7,44^{0}/_{0}$  H;  $9.23^{0}/_{0}$  N;  $8,90^{0}/_{0}$  C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>.

Präparat Nr. 4. 2 Grm. salzsauren Mesoporphyrins im Laufe von 8 Stunden mit 250 ccm.  $7^{\circ}/_{0}$  HCl enthaltenden Alkohols erwärmt; einmal krystallisiert. Die Analysen ergaben:  $72.69^{\circ}/_{0}$  C,  $7.45^{\circ}/_{0}$  H.

Präparat A. Das Präparat Nr. 3 zum zweiten Male in 7%/ $_0\,\rm HCl$ enthaltendem Alkohol ätherificiert.

0.2171g Subst.: 0.5812g CO<sub>2</sub>, 0.1464g H<sub>2</sub>O – 73.00°/<sub>0</sub>C, 7.49°/<sub>0</sub> H. 0.2299g Subst.: 18.4 ccm. N. Gas (bei 18.1°, 753.4 mm.) – 9,19°/<sub>0</sub> N. 0.2130g Subst.: 0.1784g AgJ – 10.34°/<sub>0</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Präparat B entspricht dem im Laufe von 8 Stunden in  $12^{0}/_{0}$ HCl enthaltenden Alkohole zum zweiten Male ätherificierten Präparate Nr. 4; sodann wurde es aus alkoholischer Lösung zweimal umkrystallisiert.

0.2588g Subst.: 0.6943g CO<sub>2</sub>, 0.1752g H<sub>2</sub> O — 73.16% C, 7.52% H. 0.1683g Subst.: 13.4 ccm. N-Gas (bei 17.0%; 761.1 mm.) — 9.29% N. 0.2157g Subst.: 0.1719g AgJ — 9.83% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Präparat Nr. 5. 3 Grm. salzsauren Mesoporphyrins im Laufe von 7 Stunden mit 300 ccm.  $6\cdot5^{\circ}/_{0}$  HCl enthaltenden Alkohols erhitzt, einmal krystallisiert. Die Analyse ergab:  $73\cdot05^{\circ}/_{0}$ C,  $7\cdot53^{\circ}/_{0}$  H,  $9\cdot22^{\circ}/_{0}$  N.

Präparat C. Der Rest des vorhergehenden Präparates, in 200 ccm. des nämlichen Alkohols zum zweiten Male ätherificiert; einmal krystallisiert.

0.2529g Subst.: 0.6791g CO<sub>2</sub>, 0.1730g H<sub>2</sub>O – 73.24% C, 7.60% H. 0.2130g Subst.: 17.1 ccm. N-Gas (bei 19.7%, 764.4 mm.) – 9.29% N.

In nachstehender Tabelle sind die Mittelwerte der bei Analysen von einmal und zweimal ätherificierten Präparaten erhaltenen Zahlenwerte zusammengestellt und zum Vergleiche die Zahlenwerte, welche einigen Formeln entsprechen, angegeben.

	C	HOA	N	$C_2H_5$
Einmal ätherificierte Präpa-				
rate gaben im Mittel	72.86	7.55	9.35	8.90
Zweimal ätherificierte Präpa-				
rate gaben im Mittel	73.13	7.54	9.26	10.08
$C_{46}H_{17}O_2N_2(C_2H_5)$ verlangt	72.49	7.38	9.40	9.74
$C_{17}H_{17}O_2N_2(C_2H_5)$ "	73.53	7.10	9.03	9.35
$C_{17}H_{18}O_2N_2(C_2H_5)$ ,	73.30	7.39	9.00	9.32
$C_{17}H_{19}O_2N_2(C_2H_5)$ ,	73.07	7.69	8.97	9.29

Wie aus der Betrachtung dieser Tabelle erhellt, geht die Atherification des Mesoporphyrins nach der von mir angewandten Methode ziemlich langsam von statten: die zweimal ätherificierten Prä-

ō\*

parate zeigen jedoch einen etwas höheren Procentgehalt an Kohlenstoff. Nimmt man nun zugleich die für H erhaltenen Zahlenwerte in Betracht, so muss man zugeben, dass die chemische Zusammensetzung des Äthyläthers des Mesoporphyrins der Formel C<sub>17</sub> H<sub>18</sub> O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>) am ehesten entspricht. Übrigens konnte ich niemals Werte für C. welche genau 73.30% betrugen, wie das die Formel verlangt, oder grösser waren, ermitteln. Der bedeutende Unterschied zwischen den Werten für C und N, welche die Analysen ergaben und welche der Formel  $C_{16}H_{17}O_{2}N_{2}(C_{2}H_{5})$ entsprechen. lässt diese letztere unwahrscheinlich erscheinen. Hierbei muss noch folgender Umstand erwähnt werden. Bei volumetrischen N-Bestimmungen in salzsauren Porphyrinen entweichen die letzten Gasportionen selbst bei stärkstem Glühen der Röhre nur mit Mühe und sehr langsam im Laufe von mehreren Stunden; in dieser Hinsicht gleichen diese Körper vollständig den Häminen (vgl. die cit. Arbeit in Zeitschr. f. phys. Ch., Bd. XXX, S. 387). Dahingegen verbrennen die Ather und das weiter unten beschriebene freie Mesoporphyrin verhältnismässig viel leichter, und bei Ausführung der Analyse tritt bei ihnen ziemlich rasch jener Moment ein. wo die Gasausscheidung stockt und das Quecksilber im Schiff'schen Apparate zurücksteigt. Aus diesem Grunde können bei diesen Präparaten die gefundenen Stickstoffmengen in keinem Falle geringer sein als die thatsächlichen.

Eine in chemischer Beziehung äusserst charakteristische Eigenschaft der Äther des Mesoporphyrins bildet ihre absolute Unlöslichkeit in wässerigen Alkalienlösungen; selbst energisches Kochen in 20% KOH, NaOH oder starkem Ammoniak hat keinen Einfluss. Andererseits aber lösen sich diese Körper leicht in Äther, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig, weniger leicht in Essigsäurelösungen und Petroleumäther. Von ihrer Löslichkeit in Alkoholen war oben die Rede. Die alkoholischen Lösungen zeigen bei spectroskopischer Untersuchung dieselben Absorptionsstreifen, wie die Lösungen des salzsauren Mesoporphyrins im alkalischen Alkohol. In nicht zu stark verdünnten Mineralsäuren lösen sich die erwähnten Substanzen nur beim Erhitzen.

Grössere Mengen des Äthyläthers, nämlich 2 Grm., konnte ich nur in 750 ccm. siedender 9%/o Salzsäure auflösen. In der filtrierten Lösung kamen nach einigen Stunden Krystalle zur Ausscheidung, welche durch Analysen als salzsaures Mesoporphyrin

erkannt wurden. Die Krystallform dieses Productes war die nämliche wie jene, obwohl sich sehr kleine Krystalle bildeten; beim Erhitzen auf 140° mit HJ gab es in alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag mehr, was auf die Abwesenheit der an Sauerstoff gebundenen Alkylgruppen deutete. Endlich konnten bei den Elementaranalysen dieses Productes folgende Zahlen ermittelt werden:

0.2469g Subst.: 0.5717g CO<sub>2</sub>, 0.1430g H<sub>2</sub>O -  $63.14^{\circ}/_{\circ}$  C,  $6.44^{\circ}/_{\circ}$  H. 0.2572g Subst.: 19.7 ccm. N-Gas (bei 20.4°, 751.5 mm.) -  $8.69^{\circ}/_{2}$  N.

Die ziemlich bedeutende Abnahme des Kohlenstoffgehaltes erkläre ich mir durch Einwirkung des Siedens in 9%/0-iger Salzsäure, auf welche ich bereits oben hingewiesen habe.

In ganz ähnlicher Weise wirkt auf den Äther des Mesoporphyrins 5%,0°,0°-ige Salpetersäure ein; der Farbstoff wird sodann aus den Lösungen in Form von kleinsten Krystallen ausgeschieden. Ich habe diesen neuen Körper noch nicht näher untersucht, habe mich jedoch überzeugen können, dass er keine Alkylgruppe mehr enthält. Entsprechend den oben erwähnten Befunden kann man also annehmen, dass es sich hier um salpetersaures Mesoporphyrin handelt. Die Versuche, krystallinische Ätherverbindungen mit Säuren darzustellen. waren also nicht von Erfolg gekrönt.

An dieser Stelle will ich noch die Umwandlung von Hämatoporphyrin in Mesoporphyrin unter Einwirkung von HJ und PH<sub>4</sub>J erwähnen. 5 Grm. salzsauren Hämatoporphyrins wurden genau ebenso bearbeitet, wie das zur Darstellung von Mesoporphyrin aus Hämin geschah. Schon die Eigenschaften des bei der ersten Krystallisation erhaltenen Productes, wie z. B. die Verminderung der Löslichkeit, die sternförmige Lagerung der Krystalle, liessen vermuthen, dass wir es bereits mit Mesoporphyrin zu thun hatten. Das Product wurde umkrystallisiert und ätherificiert. Die Form der nun erhaltenen Krystalle und ihr Schmelzpunkt entsprachen dem Äthyläther des Mesoporphyrins.

Die Salze des Mesoporphyrins. Sowohl salzsaures als auch freies Mesoporphyrin lösen sich leicht in starker Essigsäure, in Alkohol und in Gemischen von Alkohol und Essigsäure. Unter freiem Mesoporphyrin verstehe ich hier das amorphe Product, welches durch Auflösung der salzsauren Verbindung in schwach concentrierter Alkalilösung und durch darauf folgende Ausfällung mit einem geringen Überschuss von Essigsäure erhalten worden ist.

Wirkt man nun•auf die oben erwähnten Lösungen des Farbstoffes mit essigsauren Salzen verschiedener Metalle, welche gleichfalls in Essigsaure, Alkohol oder Gemischen dieser beiden gelöst sind, ein, so erhält man krystallinische Mesoporphyrin-Verbindungen der entsprechenden Metalle. Solche Verbindungen, d. h. Salze des Mesoporphyrins, erhielten wir mit NH<sub>3</sub>, K. Na, Ca, Ba, Mg, Zn, Cu, Ag, und es kann ihre Zahl wahrscheinlich auch noch vergrössert werden.

In krystallographischer Beziehung bieten diese Verbindungen mannigfaltige Verschiedenheiten. So krystallisiert z. B. das Ammoniumsalz in Form von kleinen Nadeln. dünnen Stäbchen, zuweilen trifft man jedoch auch kurze symmetrische Rhomben, welche dem monoklinen System angehören, und hellgelbe und dunkelbraune Axenfarben zeigen. Das Kalisalz stellt sehr dünne Plättchen dar mit stark ausgeprägtem Pleochroïsmus (ziegelroth und durchsichtig farblos), starker Doppelbrechung, welche dem triklinen System angehören. Das Zink-, Kupfer- und Silbersalz bilden krystallographisch unbestimmte Trychyten und Trychytkugeln.

In chemischer Beziehung zeichnen sich sämmtliche Salze durch ihre geringe Löslichkeit aus; Alkohol, Benzol, Toluol werden sehr schwach angefärbt; Chloroform, Äther, Essigäther, Aceton etwas stärker; Eisessig löst, namentlich beim Erhitzen, das Ammonium-, Kalium- und Natriumsalz leicht, das Silbersalz schwerer, das Zink- und Kupfersalz nur in sehr geringer Menge. Bei der Spectralanalyse zeigen die Salze des Mesoporphyrins verschiedene Absorptionsstreifen, in Abhängigkeit von der Lösung (Alkohol, Äther, Eisessig) und von dem Metalle der Verbindung.

Ich beabsichtige diese interessanten Verbindungen einer genaueren Untersuchung zu unterziehen; für's erste aber beschränke ich mich auf das oben gesagte und will hier nur die Darstellung einiger derselben, welche ich in grösseren Quantitäten gewonnen habe, genauer beschreiben und die Ergebnisse ihrer Analysen wiedergeben.

Das Ammoniumsalz. 1 Grm. salzsauren Mesoporphyrins wurde in 200 ccm. absoluten Alkohols aufgelöst. Die auf 50° erwärmte Flüssigkeit wurde in eine Lösung von 5 Grm. essigsauren Ammoniums in 700 ccm. Alkohol hineinfiltriert, welche gleichfalls vorgewärmt war. Am nächsten Tage wurden die Krystalle abfiltriert, doch war das Präparat zu Analysen unbrauchbar, weil es beim Trocknen über  $H_2$  SO<sub>4</sub> fortwährend an Gewicht abnahm.

Das Zinksalz. 3 Grm. essigsauren Zinks in 400 ccm. Eisessig aufgelöst, hierzu 1 Liter  $96^{\circ}/_{0}$  Alkohols nachgefüllt; das Gemisch wurde bis über 80° erhitzt und mit einer ebenso vorgewärmten Lösung von 1.5 Grm. salzsauren Mesoporphyrins in 300 ccm. Alkohol versetzt. Die Krystalle begannen sich erst nach einigen Stunden auszuscheiden. Am 3-ten Tage wurden sie abfiltriert, dann erst mit  $96^{\circ}/_{0}$ -igem, hierauf mit  $80^{\circ}/_{0}$ -igem Alkohol gewaschen, im Vacuum über  $H_{2}$  SO<sub>4</sub> getrocknet. Die [Analysen ergaben folgende Zahlen.

0.2636g Subst.: 0.6278g CO<sub>2</sub>, 0.1459g H<sub>2</sub>O – 64.95°/<sub>0</sub> C, 6.15°/<sub>0</sub> H. 0.1486g Subst.: 0.0187g ZnO – 10.11°/<sub>0</sub> Zn.

Die Formel  $2(C_{17} H_{18} O_2 N_2) Zn$  verlangt  $64.82^{\circ}/_0 C$ ,  $5.72^{\circ}/_0 H$ ,  $10.39^{\circ}/_0 Zn$ . Das analysierte Präparat enthielt weder Cl, noch mit Sauerstoff verbundene Alkylgruppen.

Das Kupfersalz. 2 Grm. salzsauren Mesoporphyrins in einem Gemisch von 200 ccm. Eisessig und 200 ccm. 85%/0-igen Alkohols gelöst. Sodann 2 Grm. essigsauren Kupfers in 500 ccm. Eisessig gelöst. Beim Vermengen beider auf 40% erwärmter Lösungen findet sofort Ausscheidung von Krystallen statt, welche abfiltriert, in 95%/0-igem Alkohol suspendiert, nochmals abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen werden. Das Präparat enthält kein Chlor.

0.3181 g Subst.: 0.7550 g CO<sub>2</sub>, 0.1659 g H<sub>2</sub>O —  $64.73^{\circ}/_{0}$  C,  $5.80^{\circ}/_{0}$  H. 0.2464 g Subst.: 0.5880 g CO<sub>2</sub>, 0.1339 g H<sub>2</sub>O —  $65.09^{\circ}/_{0}$  C,  $6.04^{\circ}/_{0}$  H. 0.1894 g Subst.: 15.0 ccm. N-Gas (bei 20.1°, 767.2 mm) —  $9.18^{\circ}/_{0}$  N. 0.3007 g Subst.: 0.0362 g CuO —  $9.62^{\circ}/_{0}$  Cu.

Die Formel  $2(C_{17} H_{18} O_2 N_2)$ Cu verlangt  $65.070/_0 C$ ,  $5.740/_0 H$ ,  $8.930/_0 N$ ,  $10.050/_0 Cu$ .

Die Salze der Äther des Mesoporphyrins. Ich bemerkte mit einigem Erstaunen, dass, wenn ich den Lösungen des Methyl- oder Äthyläthers des Mesoporphyrins in Essigsäure, Alkohol oder in einem Gemische beider ebensolche Lösungen oben erwähnter Metalle hinzusetzte, ebenfalls krystallinische Verbindungen, Salze der Äther des Mesoporphyrins zur Ausfällung kamen. Daraus ergiebt sich also, dass das Mesoporphyrin nach der Ätherification seinen sauren Charakter nicht einbüsst.

In grösserer Menge stellte ich mir das Kupfersalz des Athyläthers, zu welchem Zwecke ich ein zweimal ätherificiertes Präparat

verwandte, dar. Das Verfahren gleicht bis ins einzelne genau demjenigen, welches zur Darstellung des Kupfersalzes des Mesoporphyrins zur Anwendung kam. Auch in diesem Falle waren die Krystalle für krystallographische Untersuchungen ungeeignet; es waren dies haarförmig gebogene Nadeln, welche nur an Grösse die des Mesoporphyrinsalzes bedeutend übertrafen. Das Präparat wurde abfiltriert, mit 95%-igem Alkohol ausgewaschen, im Vacuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet; es enthält kein Chlor. Die Analysen ergaben:

0·3092 g Subst.: 0·7547 g CO<sub>2</sub>, 0·1810 g  $H_2O - 66\cdot56^{\circ}/_{\circ}$  C, 6·50°/ $_{\circ}$  H 0·2222 g Subst.: 16·4 ccm. N-Gas (bei 19·7°, 751·2 mm) - 8·39°/ $_{\circ}$  N 0·2072 g Subst. gaben beim Erwärmen bis zu 140° mit HJ: 0·1377 g AgJ - 8·20°/ $_{\circ}$  C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>.

Die Formel  $2(C_{19} H_{22} O_2 N_2) Cu$  verlangt:  $66.76^{\circ}/_{0} C$ ,  $6.44^{\circ}/_{0} H$ ,  $8.20^{\circ}/_{0} N$ ,  $8.49^{\circ}/_{0} C_{2} H_{5}$ .

Das getrocknete Präparat unterschied sich von dem entsprechenden Mesoporphyrinsalze durch seine intensiver helle Färbung und auch dadurch, dass es in Alkohol, Äther, Essigäther, namentlich aber in Chloroform, Benzol und Toluol viel leichter löslich war. Aus Ätherlösung krystallisiert es von neuem nur in kleineren Formen. Andererseits aber wechselte es weder seine Farbe, noch färbte es die Lösung beim Kochen mit  $20^{\circ}/_{0}$  Kalilauge an, während bereits schwächere Alkalilösungen bei Zimmertemperatur das entsprechende Salz des Mesoporphyrins zersetzten. Endlich schmolz dieses Präparat beim Erhitzen in Capillarröhrchen bei 211° (uncorr.); das Kupfersalz des Mesoporphyrins aber verändert nur seine hellrothe Färbung in eine dunkelbraune bei Temperaturen über 250°, schmiltzt jedoch selbst bei 310° nicht.

Ausser dem Kupfersalze gelang es mir, krystallinische Verbindungen beider Äther des Mesoporphyrins mit  $NH_3$ , K, Ca, Mg darzustellen. Inbetreff derselben will ich nur bemerken, dass im allgemeinen die Salze der Äther in grösseren Formen krystallisieren und dass diese letzteren unter dem Mikroskope ganz homogen erscheinen, während man in einigen Salzen des Mesoporphyrins (Ca, Ba, Mg) zwischen den Krystallen betreffender Art vereinzelt solche findet, welche an Krystalle des freien Mesoporphyrins erinnern. Zur Beschreibung dieses letzteren will ich nun übergehen.
Das freie Mesoporphyrin. Es wurde reines, zweimal umkrystallisiertes salzsaures Mesoporphyrin in schwacher Natronlauge aufgelöst und dann in der filtrierten Lösung der Farbstoff mit einem geringen Überschuss an Essigsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction sorgfältig ausgewaschen. Auf Fliesspapier ein wenig abgetrocknet, wurde er unter gelindem Erwärmen in 80- 85%-iger Essigsäure aufgelöst, wobei auf 1 Grm. des in Bearbeitung genommenen Mesoporphyrins 300-500 ccm. Säure verwandt wurden. Aus einer solchen Lösung scheidet sich der Farbstoff selbst nach längerem Stehen und in der Kälte in keiner Form aus; und erst ein Zusatz des annähernd gleichen Volumens von 75-80 procentigem Alkohol hat die Ausfällung eines krystallinischen Körpers zur Folge. Gewöhnlich erhält man kleine Krystalle, welche eine Combination von Prisma (110) und Doma (101) darstellen und starken Pleochroïsmus. in der Richtung c dunkelbraun, fast schwarz, in der Querrichtung hellgelb, zeigen. Optische Orientierung:  $c=\gamma$ ,  $b=\alpha$ , a=3. Rhombisches System. Zuweilen jedoch, namentlich beim Krystallisieren aus erwärmten Lösungen, erhält man dünne, mehr oder weniger durchsichtige Plättchen mit metallischem Glanz. Die krystallinische Form des gewonnenen Productes hängt augenscheinlich auch von der Concentration des Mesoporphyrins und von dem gegenseitigen quantitativen Verhältnis der in Mischung tretenden Lösungen ab. Für die Elementaranalysen wurden zwei Präparate in ganz identischer Weise dargestellt; es wurde die Essigsäurelösung des Farbstoffes bei Zimmertemperatur mit Alkohol versetzt. Nach einigen Tagen wurden die Krystalle abfiltriert, bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Alkohol ausgewaschen. im Vacuumexsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu constantem Gewicht getrocknet. In beiden Fällen erhielt ich sehr kleine Krystalle, welche bei mikroskopischer Untersuchung vollständig homogen erschienen. Beim Erhitzen in Capillarröhrchen sintern die Krystalle gegen 270°, nehmen dunkelbraune Färbung an, schmelzen jedoch selbst bei 310° nicht. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Präparat Nr. 1.

0·2438<br/>g Subst. 0·6415<br/>g $\rm CO_2,$  0·1486<br/>g $\rm H_2O$  — 71·78°/₀ C, 6·78°/₀ H 0·2307<br/>g Subst. 0·6070<br/>g CO2, 0·1401<br/>g H2O — 71·76°/₀ C, 6·75°/₀ H 0·2195<br/>g Subst. 19·1 ccm N-Gas (bei 19·0°, 757·0mm) — 10·00°/₀ N

#### Präparat Nr. 2.

0·2341g Subst. 0·6161g CO<sub>2</sub>, 0·1465g H<sub>2</sub>O - 71·78% C, 6·95% H 0·2112g Subst. 0·5565g CO<sub>2</sub>, 0·1304g H<sub>2</sub>O - 71·86% C, 6·86% H 0·2116g Subst. 18·6 ccm.N-Gas (bei 21·5%, 755.0mm) - 9·96% N

Als arithmetisches Mittel beider Analysen ergiebt sich:  $71.80^{\circ}/_{0}$ C, 6.84°/<sub>0</sub>H und 9.98°/<sub>0</sub> N. Auch hier entsprechen diese Zahlen am ehesten der Formel C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, welche 72.07°/<sub>0</sub> C, 6.71°/<sub>0</sub> H und 9.90°/<sub>0</sub> N verlangt.

Nicht ganz wünschenswert ist hier natürlich das nicht unbeträchtliche Minus an Kohlenstoff in allen Analysen. Ich will daher in Zukunft auf die Entstehungsbedingungen dieses wichtigen Körpers ganz besonders mein Augenmerk richten. Vielleicht krystallisiert unter den oben beschriebenen Bedingungen neben dem freiem Mesoporphyrin, übrigens in geringer Menge, auch eine kohlenstoffärmere Essigsäureverbindung desselben, worauf schon die Bildung von zweierlei Krystallen hindeutet.

Das krystallinische freie Mesoporphyrin löst sich leicht in schwachen Laugen und Ammoniak, schwerer und nur beim Erwärmen in Mineralsäuren, ebenso auch in Eisessig; setzt man der letzteren Lösung Alkohol hinzu, so wird das Mesoporphyrin widerum in krystallinischer Form ausgeschieden. Alkohol und Aceton werden von ihm angefärbt, weniger Äther und Essigäther; Chloroform, Benzol und Toluol bleiben ganz ungefärbt. Alkoholische Lösungen zeigen die nämlichen Spectra, wie alkalische Alkohollösungen des salzsauren Mesoporphyrins oder alkoholische Lösungen der Mesoporphyrinäther.

Das Moleculargewicht des Mesoporphyrins. Die Ergebnisse der Analysen bewogen mich die Einwirkung dieser neuen krystallinischen Körper auf die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen zu untersuchen. Als Lösungsmittel verwandte ich Phenol.

Versuch Nr 1. 0.2789 Grm. freies Mesoporphyrin und 12.74 Grm. Phenol. Beobachtete Gefrierpunkte:

a) vor Zusatz des Mesoporphyrins 2.57. 2.565; im Mittel 2.568.

b) nach Zusatz desselben 2.275, 2.235, 2.225, 2.240, 2.240.

Mittelwert der vier letzten Beobachtungen 2.235.

Erniedrigung 0.333. Setzt man  $\Gamma = 74$ , so erhält man für M = 486.4.

Das Moleculargewicht der Formel C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> beträgt 283.

Versuch Nr. 2. 0.2175 Grm. Mesoporphyrinäthyläther (Präparat C) und 15.63 Grm. Phenol.

Beobachtete Gefrierpunkte:

a) vor Zusatz der Substanz : 2.815, 2.825, 2.825. Mittel : 2.822.

b) nach Zusatz der Substanz : 2.655, 2.635, 2.635. Mittel : 2.642.

Erniedrigung = 0.180. Gefundener Wert für M = 572.2.

Moleculargewicht der Formel  $C_{17}H_{18}O_2N_2$  ( $C_2H_5$ ) = 311.

Versuch Nr. 3. Zweimal ätherificierter Mesoporphyrinäthyläther; das Präparat war nicht analysiert worden. Es wurde in zwei Portionen eingetragen: 1 Portion — 0.0791 Grm., 2 Portion — 0.1297 Grm.; Menge des verwandten Phenols — 17.01 Grm.

Beobachtete Gefrierpunkte:

a) vor Zusatz der Substanz: 2.905, 2.895, 2.900 Mittel: 2.900.

b) nach Zusatz der ersten Portion: 2.840, 2.830, 2.835. Mittel: 2.835.

c) nach Zusatz der zweiten Portion: 2.730, 2.725, 2.730. Mittel: 2.728.

Die Ergebnisse sämmtlicher Beobachtungen veranlassen uns also alle oben angeführten Formeln zu verdoppeln und die chemische Zusammensetzung dieser Körper, wie folgt, zu bezeichnen.

C34 H38 O4 N4. 2 H Cl	salzsaures Mesoporphyrin.
C34 H38 O6 N4. 2 H Cl	salzsaures Hämatoporphyrin.
$C_{34}$ H <sub>56</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Äthyläther des Mesoporphyrins.
$C_{34}$ H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> . Zn	Zink-oder Kupfersalz d. Mesoporphyrins.
$C_{34} H_{34} O_4 N_4 (C_2 H_5)_2 Cu$	Kupfersalz d. Mesoporphyrinäthyläthers.
$C_{34} H_{38} O_4 N_4$	(freies) Mesoporphyrin.

Nehmen wir nun für salzsaures Hämin die Formel  $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ an; zu Gunsten derselben sprechen folgende Thatsachen: 1) das sehr zweifelhafte oder sogar negative Ergebnis der Versuche, Essigsäure in umkrystallisierten Häminpräparaten, deren Analysen der obigen Formel entsprachen (cf. Nencki und Zaleski: Zeitschr.

f. phys. Chem. Bd., 30. S. 396) nachzuweisen, 2) die Darstellung von Äthern des sogenannten Acethämins aus dem nach der Methode von Nencki und Sieber (cf. l. c., S. 407 u. 410) gewonnenen Hämin, 3) die Präparate und Analysen des Hämins von K. A. H. Mörner (Nordiskt med. Arkiv, Festband NN. 1 und 26. 1897). Dann können wir uns die Bildung des Hämatoporphyrins aus Hämin mittelst Bromwasserstoff in folgender Gleichung vergegenwärtigen:

 $C_{34} H_{33} O_4 N_4 Cl Fe + 2 H Br + 2 H_2 O = C_{34} H_{38} O_6 N_4 + Fe Br_2 + H Cl.$ 

Einen Beweis findet diese Gleichung noch darin, dass bei dreimaliger Untersuchung der Gase, welche bei dieser Reaction ausgeschieden werden, kein Wasserstoff nachgewiesen werden konnte.

St. Petersburg, September 1902. Chemisches Laboratorium des Institutes für experimentelle Medicin.

57. MM. ST. BONDZYŃSKI et K. PANEK. O kwasie alloksyproteinowym, składniku prawidłowego moczu ludzkiego. (Ueber die Alloxyproteinsäure, einen normalen Harnbestandtheil). (Sur Vacide alloxyprotéique, principe constant de Vurine de Vhomme). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. c.

Neben der von dem einen von uns und Gottlieb im Harn gefundenen Oxyproteinsäure<sup>1</sup>) wurde aus normalem menschlichen Harn eine ebenfalls stickstoff- und schwefelhaltige Säure von uns erhalten, welche sowohl in der procentischen Zusammensetzung wie im chemischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit Oxyproteinsäure zeigte, jedoch als verschieden von ihr sich erwies. Wir nennen diesen Körper Alloxyproteinsäure.

Alloxyproteinsäure wurde aus dem Harn auf ähnliche Weise wie Oxyproteinsäure dargestellt. 20 Liter Harn wurden zu dem Zweck mit Kalkhydrat zur Entfernung der Phosphorsäure und darauf mit Barythydrat zur Ausfällung der Schwefelsäure versetzt; das Filtrat von dem erzeugten Niederschlag wurde zum Ausfällen der über-

<sup>1</sup>) St. Bondzyński und R. Gottlich: "Ueber einen bisher unbekannten Harnbestandtheil, die Oxyproteinsäure". Centralblatt f. d. med. Wissensch-, J. 1897. N. 33.

schüssigen Erdalkalien mit Kohlensäure gesättigt und. ohne von den Carbonaten filtriert zu werden. bis zu einem dünnen Sirup eingeengt; dann wurde filtriert, der grössere Theil von Kochsalz durch wiederholtes Einengen und Auskrystallisieren in der Kälte entfernt und der erhaltene ziemlich dickflüssige Sirup mit einem Gemisch von Alkohol und Aether (2:1) ausgeschüttelt. Nach 12-24 stündigem Stehen wurde die alkohol-ätherische Lösung von der ungelöst gebliebenen, dicken, sirupösen Masse abgegossen; die letzte wurde dann bis zur früheren Consistenz verdünnt und wiederum mit Alkohol-Aether ausgezogen. Der nun jetzt erhaltene alkoholunlösliche Rückstand wurde in 300-400 ccm. Wasser gelöst, die Lösung bis zu schwach saurer Reaction mit Essigsäure angesäuert und mit Quecksilberacetat gefällt. Es fiel ein reichlicher flockiger Niederschlag aus, welcher aus Quecksilberverbindungen der Oxyproteinsäure und der Alloxyproteinsäure bestand. Derselbe wurde nun ausgewaschen, im Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Quecksilbersulfid abfiltrierte Lösung wurde, nachdem der Schwefelwasserstoff aus derselben mittelst Durchsaugen von Luft verdrängt worden war, mit Kalkhydrat bis zu einem geringen Ueberschuss versetzt und das überschüssige Kalkhydrat aus derselben mit Kohlensäure beseitigt; dann wurde filtriert und das etwa auf 20 ccm. eingeengte Filtrat mit Alkohol gefällt. Aus dem so erhaltenen Gemenge (12-20 Gr.) von Calciumsalzen der beiden oben genannten Säuren liess sich die Alloxyproteinsäure durch Fällung mit Bleiessig gewinnen. Es wurde mit Bleiessig ein flockiger Niederschlag erhalten, aus welchem durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff, Fällen der an Baryt gebundenen Säure in einer wässrigen Lösung mit Quecksilberacetat, Binden der aus dem Quecksilberniederschlag mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzen Säure an Baryt und Ausfällen der eingeengten wässrigen Lösung mit Alkohol das Bariumsalz der Alloxyproteinsäure in einigermassen reinem Zustande gewonnen wurde. Die zur Analyse gebrauchten Präparate wurden wiederholt mit Alkohol umgefällt und bei 90°C im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analysen der Präparate des Bariumsalzes verschiedener Darstellung ergaben:

aanki aa	I		II	III	IV
⁰/₀ C	27.03		le preireil	C.ebyaw	27.03
" H	4.36	levela d	otheside	inestration of	4.44
"N	8.81	ne (191	10.13	8.20	9.17
" S	3.41	3.22		bland ala	10 Steller
" Ba	30.85	keintäi	30.62	31.70	32.05

Das Bariumsalz der Alloxyproteinsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesst aber nicht an der Luft wie das oxyproteinsaure Barium; seine wässrige Lösung reagiert stark alkalisch. Aus einer concentrierten wässrigen Lösung wird das Salz durch wenige Cubiccentimeter Alkohol gefällt. Der Alkoholniederschlag ist flockig und weist keine Tendenz auf, bei einem geringen Alkoholgehalt sirupös zu werden oder bei grösserem als körniges Pulver von undeutlich krystallinischer Structur sich abzusetzen, wie dies das oxyproteinsaure Barium regelmässig thut.

Die freie Alloxyproteinsäure aus ihrem Bariumsalze in analysenreinem Zustand darzustellen, gelang uns bisher nicht.

Ebensowenig konnten wir ein Natriumsalz zur Analyse bereiten. Eine Lösung des Natriumsalzes dagegen, welche aus einer Lösung von alloxyproteinsaurem Barium durch eine genaue Ausfällung des Bariums mit Natriumsulfat unter Vermeiden des geringsten Ueberschusses des letzten Salzes erhalten wurde, wurde zur Darstellung des Silbersalzes verwendet; aus einer concentrierten wässrigen Lösung des alloxyproteinsauren Natriums fiel nämlich beim Zusatz einer wässrigen Lösung von Silbernitrat ein weisser flockiger Niederschlag von alloxyproteinsaurem Silber aus. Der Niederschlag wurde filtriert, mehrmals mit geringen Mengen Wasser und darauf mit 50% Alkohol bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaction ausgewaschen. mit absolutem Alkohol und Aether nachgespült und darauf im Exsiccator getrocknet. Im zerstreuten Tageslicht wird das Silbersalz allmählich braun, im Dunkeln dagegen lässt sich dasselbe unverändert aufbewahren. Zur Analyse wurden die Präparate ebenfalls im Vacuum über Schwefelsäure und zwar bei 80°C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Analysen ergaben:

ob in a	I	II	III	I+III	IV
º/₀ C	20.80	20.81	20.85	nd - di	21.15
" Н	2.82	3.13	3.51	ueckailbe	3.09
" N	8.45	6.92	7.03		6.73
" S		1		3.12	4.08
" Ag	46.74	45.12	45.31	Presente la	45.57

Das alloxyproteinsaure Silber ist in Wasser nicht ganz leicht, in Alkohol aber viel schwieriger löslich; es wird dagegen leicht in Ammoniak sowie in Salpetersäure gelöst.

Obgleich die für die elementare Zusammensetzung des Silbersalzes erhaltenen Procentzahlen gut mit einander übereinstimmen und die einheitliche Natur der Präparate unzweifelhaft beweisen, so nehmen wir doch Abstand von der Ableitung einer empirischen Formel für die Alloxyproteinsäure, bis eine grössere Reihe von analytischen Daten, und zwar mehrere stricte übereinstimmende Procentzahlen für den Schwefelgehalt uns vorliegen werden.

Um jeden Zweifel auszuschliessen, dass der Schwefelgehalt unserer Verbindung, welcher für die freie Säure circa auf 6% sich berechnet, nicht einer bei der Behandlung des Blei- und des Quecksilberniederschlags mit Schwefelwasserstoff etwa stattgefundenen Substitution seinen Ursprung verdankt, haben wir das Quecksilbersalz der Alloxyproteinsäure unter Ausschluss von Schwefelwasserstoff bereitet. Zu dem Zwecke wurden 20 Liter Harn in der oben beschriebenen Weise bis zur Darstellung des alkohol-aetherunlöslichen Rückstandes behandelt, die wässrige Lösung dieses Rückstandes wurde jedoch nicht mit Quecksilberacetat, sondern direct mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag wurde mit Oxalsäure zerlegt, die frei gewordene Säure in wässriger Lösung an Kalk gebunden, die Lösung vom Kalkoxalat abfiltriert, nach dem Einengen mit Alkohol gefällt und das erhaltene Calciumsalz durch Fällen mit Quecksilberacetat in wässriger Lösung in das Quecksilbersalz umgewandelt.

Die Analyse des anfangs im Exsiccator und darauf im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht bei 80°C. getrockneten Präparates ergab:

535

#### a) 52.98%, Hg b) 53.3%, Hg c) 1.45%, S,

während ein Präparat des Quecksilbersalzes, welches aus einem in der früher dargelegten Weise, d. h. durch Zerlegen der Blei- und der Quecksilberniederschläge mit Schwefelwasserstoff dargestellten reinen Bariumsalz erhalten wurde.

#### 56.80%, Hg 1.77%, S

ergab und somit eine Uebereinstimmung der Zusammensetzung aufwies, wie sie bei derartigen Quecksilberverbindungen besser nicht erwartet werden konnte.

Obwohl die Alloxyproteinsäure sich als naher Abkömmling des Eiweissmoleküls erweist, so giebt sie wie auch die Oxyproteinsäure die bekannten Eiweissreactionen nicht. Durch Phosphorwolframsäure, Tannin, Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung wird die Alloxyproteinsäure ebensowenig wie Oxyproteinsäure gefällt; sie giebt ebenfalls nicht die Biuretreaction, dagegen wird sie wie Oxyproteinsäure mit Quecksilbernitrat und Quecksilberacetat gefällt. Sublimat erzeugt in einer Lösung des alloxyproteinsauren Natriums nur eine geringe Trübung. Die Fehling'sche Lösung wird durch alloxyproteinsaure Salze weder direct. noch nach dem Kochen mit Salzsäure kaum reduziert, jedenfalls nicht bis zur Ausscheidung des Kupferoxyduls. Von einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung wird eine Lösung der Alloxyproteinsäure resp. ihres Natriumsalzes unter Farbenerscheinungen des Chameläons und schliesslicher Entfärbung oxydiert, die Mischung behält jedoch einige Zeit die smaragdgrüne Farbe, bevor dieselbe sich entfärbt.

Der Schwefel der Alloxyproteinsäure, oder jedenfalls ein Theil desselben, wird beim Erwärmen mit Bleiacetat und Kalilauge als Schwefelblei abgespalten. Oxyproteinsäure hält bei dieser Behandlung ihren Schwefel fest.

Von der Oxyproteinsäure unterscheidet sich die Alloxyproteinsäure ausser durch die soeben erwähnte Reaction mit einer alkalischen Lösung von Bleihydroxyd, ausser durch die Fällbarkeit mit Bleiessig sowie die Verschiedenheit der Zusammensetzung und durch sonstige Eigenschaften ihrer Salze, insbesondere durch das Verhalten gegenüber den Diazoreagentien Ehrlich's. Die Lösung eines Salzes der Oxyproteinsäure (am besten des Natriumsalzes) giebt nämlich beim Zusatz von Lösungen von Sulfanilsäure, von Natriumnitrit und darauf von Ammoniak eine scharlachrothe Färbung. Die Reaction gelang mit sehr geringen Mengen des Salzes und glich in der Farbennuence vollständig derjenigen, welche mit einem zufällig zur Verfügung stehenden Typhus-Harn mit positivem Ausfall ausgeführt wurde. Es ist daher zu erwarten, dass die Oxyproteinsäure mit dem viel gesuchten Körper, welcher die allgemein in den Kliniken mit Harn geübte und für die Zwecke der Diagnose manchmal verwendbare Ehrlich'sche Reaction giebt, als verwandt oder identisch sich erweisen wird. Im letzten Fall wäre der positive Ausfall der Reaction durch die vermehrte Ausscheidung der Oxyproteinsäure zu erklären. Die Alloxyproteinsäure giebt die Ehrlich'sche Reaction nicht.

Eine gewisse Aehnlichkeit weisen ferner die beiden Säuren mit der Fleischsäure Siegfried's auf.

Die Alloxyproteinsäure ist wie Oxyproteinsäure ein constanter Bestandtheil des menschlichen Harns. Ein Versuch zu erfahren, wie viel Alloxyproteinsäure im Harn täglich zur Ausscheidung gelangt, und zwar mit Hülfe von Stickstoffbestimmungen in den Bleiniederschlägen, worüber in nächster Zeit ausführlich berichtet wird, ergab, dass die Alloxyproteinsäure etwa 0.68% des Gesammtstickstoffs des Harns für sich in Anspruch nimmt und dass diese Säure in einer Menge von circa 1.2 Gr. von einem gesunden Menschen in 24 Stunden ausgeschieden wird. Die Menge der in dem gleichen Harnquantum ausgeschiedenen Oxyproteinsäure übertrifft, beiläufig bemerkt, etwa um das 3-fache diejenige der Alloxyproteinsäure.

Durch den Befund dieser beiden Säuren im Harn ist die Natur des sogenannten neutralen Schwefels im Harn aufgeklärt. Dieser Schwefel wird von nun an Schwefel der Alloxyproteinsäure und der Oxyproteinsäure heissen müssen.

Die Zusammensetzung und das chemische Verhalten der Alloxyproteinsäure wie der Oxyproteinsäure räumen diesen Säuren eine besondere Stelle unter den Stoffwechselproducten des Thierkörpers ein: von den bisher bekannten Stoffwechselproducten steht keiner so nahe dem Eiweiss. Die Bildung dieser Säuren im Thierkörper ist daher auf's innigste mit dem Eiweissumsatz verknüpft. Es ist deshalb zu erwarten, dass ihre Ausscheidung grossen Schwankungen unterworfen sein wird und dass in denselben ein Ausdruck für die geringsten Aenderungen im Stoffwechselzustand sich finden wird; doch sollen uns darüber weitere Untersuchungen belehren, welche in unserem Institute im Gange sind.

Bulletin III.

537

6

Es sei hier schliesslich bemerkt, dass bei der Inangriffnahme dieser Untersuchung in Krakau Herr Dr. Buraczewski in überaus dankeswerter Weise sich betheiligt hatte, dass er jedoch infolge der Uebersiedlung des einen von uns nach Lemberg verhindert wurde, an der Fortsetzung derselben Theil zu nehmen.

#### Analytische Belege.

Präparate des Bariumsalzes.

T	0.9994 Cm	Subat	0.2205 Gr	$. CO_2$	27.03º/0 C
1.	0 4444 Gr.	oupst.	) 0·0874 Gr	. H <sub>2</sub> O	4·36º/0 H
	0.9777 Cm		0.3772 Gr.	$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{PtCl}_6$	
	02111 01.	77	) 0·1699 Gr	. Pt	8.81º/0 N
	2·5970 Gr.	77	0 <sup>.</sup> 6444 Gr	. BaSO <sub>4</sub>	3.41º/0 S
	0.5837 Gr.	"	0.1368 Gr		3.22º/0 S
	0 <sup>.</sup> 2060 Gr.	27	0·1081 Gr		30.85°/0 Ba
		mainputing	Julia ann		
IL Street	0.2326 Gr		0.3725 Gr.	$(\mathrm{NH}_4)_2 \mathrm{PtCl}_6$	
-doint		"	0.1635 Gr.	. Pt	10·13º/o N
	0·2284 Gr.	m m manie	0·1190 Gr.	$BaSO_4$	30.62º/0 Ba
			T. W. C.		
III.	0.3108 Gr.		0·4034 Gr.	$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{PtCl}_6$	
galfaciil h		n o <sup>n</sup> ale a los el	0 <sup>.</sup> 1768 Gr.	Pt	8·20º/0 N
	0.2570 Gr.	"	0·1386 Gr.	$BaSO_4$	31.70º/0 Ba
		si, akaush <del>at</del>	alater the file		
IV.	0.2259 Gr.	ials an alst	0.2239 Gr.	$CO_2$	27.03º/0 C
	an californica	π	(0.0903 Gr.	. H <sub>2</sub> O	4·44º/0 H
	0.1903 Gr		0.2687 Gr.	$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{PtCl}_6$	
	0 1000 (11,	77	0.1211 Gr.	. Pt	9·17º/0 N
	0·1726 Gr.	77	0.0941 Gr	. BaSO <sub>4</sub>	32.05º/0 Ba
		Pränarate	dag Silhan		
		Taparato		saizes.	
I.	0·2049 Gr.	77	0.1563 Gr	$CO_2$	20.80°/° C
			(0.0521 Gr	. H <sub>2</sub> O	2·82º/0 H
	0·2036 Gr.	77	0.2706 Gr	$(\mathrm{NH}_4)_2 \mathrm{PtCl}_6$	TOTAL TRUTH
	0.1025 0	chadupather	(0.1194 Gr	. Pt	8·45º/0 N
	0.1551 Cr.	. 77	0.2623 Gr	$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{PtCl}_6$	8.57°/0 N
	01551 Gr.	77	0.0725 Gr	. Ag	46.74% Ag

TT	0.9240.0		(0·1786 Gr.	CO,	20 81º/0 C
11.	0 <sup>.</sup> 2340 Gr.	77	0.0660 Gr.	H <sub>2</sub> O	3·13º/0 H
	0.0000.0		(0.2350 Gr.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>c</sub>	in faller or
	0 <sup>.</sup> 2083 Gr.	77	0.1001 Gr.	Pt	6.92% N
	0·1888 Gr.	**	0.0852 Gr.	Ag	45.12% Ag
		"	Transferration of the second		10 0
THE LAST	0.4059.0		(0·1509 Gr.	CO,	20.85% C
Ш.	0.1973 Gr.	n	0.0624 Gr.	H <sub>2</sub> O	3.51% H
	0.1001.01		0.2146 Gr.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>o</sub> PtCl <sub>c</sub>	BR WAY OHPH
	0 <sup>-</sup> 1921 Gr.	77	0.0944 Gr.	Pt	7.03º/0 N
	0·2317 Gr.	nu anap	0.1050 Gr.	Ag	45.31% Ag
		aerre y me	appellabo Exe		1000
I+III.	0·5190 Gr.	77	0·1178 Gr.	Ba SO4	3.12º/0 S
			CA BOART A		
TTT	0.0100.0		(0·1711 Gr.	CO <sub>2</sub>	21.15º/0 C
1V.	0.2165 Gr.	"	0.0602 Gr.	H <sub>2</sub> O	$3.00^{0}/^{0}$ H
	0·2050 Gr.	77	0·2180 Gr.	$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{PtCl}_6$	6.73º/0 N
	1·1176 Gr.		0·3322 Gr.	$BaSO_4$	4.09º/0 S
	0·2190 Gr.	17	0.0998 Gr.	Ag	45.57%/0 Ag
		Präparate	des Quecksilbe	ersalzes.	
I.	0·4988 Gr.	77	0·3066 Gr.	HgS	52.98º/0 Hg
	0·4780 Gr.	77	0·2956 Gr.	77	$53.31^{0}/_{0}$ Hg
	1·9344 Gr.	77	0·2034 Gr.	$BaSO_4$	$1.42^{\circ}/_{0}$ S

II. 0.5879 Gr. " 0.3874 Gr. Hg S  $56.80^{\circ}/_{0}$  Hg 1.8707 Gr. " 0.2424 Gr. Ba SO<sub>4</sub>  $1.77^{\circ}/_{0}$  S

Lemberg. Hygienisches Institut der Universität.

# 58. M. LADISLAS KULCZYŃSKI m. c. Erigonae Europaeae. Addenda ad descriptiones.

(Accedit tabula XXXV).

Quum notae nonnullae ad distinguendas species Erigonarum ab auctoribus adhibitae paullo mutabiles, nonnullae aliae vero, eaeque non leves, aliquâ ex parte neglectae sint ad hoc tempus, non 6\*

539

inutile videtur aliquatenus supplere descriptiones, quae exstant, *Erigonarum*, Europaearum saltem; has enim solas, omnes quidem ') in fallor — cognovi adiutus beneficio Virorum doctissimorum: Cel. E. Simonii et Rev. O. P. Cambridgei, quibus pro eximiâ eorum liberalitate gratias maximas ago.

Synonymia Erigonarum Europaearum paullulo emendanda est. Erigone, quam olim Rev. O. P. Cambridge pro formâ Anglicâ Erigonae longipalpis (Sund.) Thor. habuit<sup>2</sup>), species est - secundum exempla ab ipso Auctore benigne communicata - ab E. longipalpi verâ (Suecicâ) distincta, ea quidem, quam infra varietatem maritimam Erigonae arcticae appellabo. Eidem varietati Erigonae arcticae subiungenda est Erigone longipalpis a Cel. E. Simonio descripta in "Les Arachnides de France" vol. 5, pag. 515; Erigone meridionalis eiusdem Auctoris (l. c., pag. 517) autem eadem est atque Erigone longipalpis (Sund.) Thor. (Exempla Erigonae meridionalis et E. longipalpis suae Cel. E. Simon benigne mecum communicavit). Erigone Fisheri O. P. Cambr. 1898 3) fortasse femina est Erigonae psychrophilae Thor., femina autem, quam Rev. O. P. Cambridge Erigonae psychrophilae subiungendam censuit (l. c.), fortasse ad Erigonam arcticam (White) O. P. Cambr. pertinet. - Erigone Norvegiam borealem incolens, a Cel. Embr. Strandio - quem in errorem, eheu, ipse conieci — ut Erigone longipalpis prolata in: "Theridiiden aus dem nördlichen Norwegen" (Archiv for Mathematik og Naturvidenskab, vol. 24, nr. 2, pag. 63) non est longipalpis sed Erigone arctica (White) O. P. Cambr.

Pars tibialis palporum maris *Erigonae vagantis* Sav. apicem versus modice ampliata est, ad apicem non aut non multo latior et non multo crassior quam pars patellaris, a latere visa supra modo dimidio, modo paullo plus duplo longior quam prope apicem crassa

<sup>1</sup>) Neriene pascalis O. P. Cambr. 1873 (Trans. Linn. Soc. London, vol. 28, pag. 542, tab. 46, fig. 12), quam nuper Rev. O. P. Cambridge generi *Erigone* subiunxit, non sine haesitatione quidem, alii cuidam generi adscribenda videtur, ut etiam *Erigone Holmgrenii* Thor. et *E. spetsbergensis* Thor., quas Cel. E. Simon inter species generis *Erigone* sibi ignotas enumeravit in "Les Arachnides de France" vol. 5, pag. 533.

2) Trans. Linn. Soc. London, vol. 28, pag. 447, tab. 34, fig. 23.

<sup>3</sup>) Journ. Linn. Society London, vol. 26, pag, 615, tabl. 45, fig. 8.

est, supra 1/3 aut 2/3 brevior quam pars patellaris, apice subter non multo longius quam supra producta. Processus, in quem productus est apex partis huius infra, subter modo tuberculo optime evoluto ornatur, modo nullo. Dorsum partis tibialis (fig. 1, 17, 58, 59) non procul ab apice dente instructum est plus minusve evoluto, transverse posito, lateri exteriori propiore; inter dentem hunc et apicem excavata sive impressa est pars tibialis. Margo apicalis quatuor locis plus minusve excisus processus aut dentes format quatuor maiores minoresque, plerosque mediocriter perspicuos: reliquis melius evolutus est processus subter situs. anteriora versus et intus directus, sat latus, apice oblique rotundato-truncatus; prope eum, in latere interiore inferiore dens situs est brevis acutus, a processu inferiore sinu sat profundo optime, a processu superiore vero sinu vix ullo distinctus; reliqui duo processus breves valde. lati, inter se sinu parum expresso distincti, alter in latere exteriore superiore situs. anteriora versus directus. alter in latere superiore interiore, apice paullo sursum flexus.

Erigonae longipalpis (Sund.) Thor. palpi non parum variant formâ (fig. 2. 3, 18. 19). Exempli unius e maximis, quae vidi, cephalothorace 1.47 mm. longo, pars femoralis 1.55, patellaris 0.77, tibialis 0.75, tarsalis 1) 0.67 longa; exempli minimi, quod vidi, cephalothorace 1.18 longo, partes respondentes: 0.96. 0.39, 0.44, 0.52 longae; pars patellaris illius itaque duplo fere brevior quam femoralis, vix longior quam pars tibialis (supra), paullo longior quam pars tarsalis, huius insigniter brevior quam dimidia pars femoralis, paullo brevior quam tibialis, insigniter brevior quam tarsalis; in exemplo magno dorsum partis patellaris dimidio longius est quam processus apicalis una cum diametro partis huius, in exemplo parvo quartâ parte modo longius; pars tibialis directo a latere visa 4/5 longior quam apice (ab angulo apicali superiore ad angulum apicalem inferiorem) lata in exemplo magno, 1/6 modo longior in parvo. Margo apicalis partis tibialis processus quatuor format, e quibus inferior et exterior et superior sinibus profundis inter se distinguuntur, superior cum interiore vero margine parum inaequali, modo leviter bis sinuato coniungitur, ita, ut pars tibialis etiam processibus tribus ornata dici possit. Processus inferior paullo longius quam superior productus, paullo obliquus (anteriora versus

<sup>1</sup>) Pars convexa laminae tarsalis.

541

et paullo intus directus), modice latus, apice obtusus, subter, ut videtur, nunquam dente ullo ornatus; processus superior infra exsavatus, supra convexus, quum pars tibialis directo desuper adspicitur: dentem format triangularem mediocri latitudine, apice obtusum, anteriora versus et plus minusve foras directum. latere exteriore modo plane in longitudinem, modo anteriora versus et paullo foras directo; directo a latere exteriore visus processus hic apice acutus est. Processus interior (in latere interiore inferiore citus) dens est minor quam processus inferior et superior, triangularis, obtusiusculus, anteriora versus et deorsum directus. Processus exterior a latere exteriore adspectus, utrimque sinu profundo definitus, duplo circiter longius distare videtur ab apice processus inferioris quam ab apice superioris et formam dentis habere mediocri longitudine, triangularis, recti, mediocriter gracilis, subacuti, anteriora versus et paullo deorsum directi; reverâ dens hic desuper et a parte inferiore deplanatus lamellam format sublibratam, apice transverse truncatam et paullo emarginatam ita, ut in denticulos duos desinat, quum desuper adspicitur.

Erigone arctica (White) O. P. Cambr., typica, quae staturâ fortasse constanter exempla maxima Erigonae longipalpis aequat. valde similis est ad formam partis tibialis (fig. 4, 20) exemplis minoribus huius speciei. In exemplo cephalothorace 1.47 mm. longo patem patellarem 0.67 longam, apice una cum processu 0.47 altam. partem tibialem 0.55 longam, apice (quum a latere adspicitur) 0.45 latam, partem tarsalem 0.60 longam vidi; insigniter brevior est itaque pars tibialis quam patellaris et 2/9 modo longior quam latior. Praeter longitudinem minorem differt pars tibialis E. arcticae a parte respondenti E. longipalpis: processu inferiore subter denticulo acuto instructo, processu superiore apice obtuso, quum directo a latere. latiore, magis obtuso, minus obliquo (latere exteriore anteriora versus et intus directo), quum directo desuper pars tibialis adspicitur; etiam processus exterior paullo differre videtur (an constanter?): paullo longius a processu superiore remotus, paullulo sursum directus, levissime sursum curvatus, ceterum denti respondenti E. longipalpis similis.

*Erigonae*, quam varietatem *Erigonae arcticae* esse censeo, a formâ typicâ imprimis staturâ minore distinctam, pars tibialis vix ullâ aliâ re differt a parte respondenti *Erigonae arcticae* typicae nisi longitudine minore et processu inferiore dente nullo ornato.

Exempli cephalothorace 1.15 mm. longo pars patellaris 0.39 longa, cum processu apicali 0.29 alta, pars tibialis 0.37 longa, apice 0.34 alta, pars tarsalis 0.46 longa<sup>1</sup>).

Alia species Erigonae longipalpi ad formam partis tibialis similis Erigone remota L. Koch est. Ad longitudinem pars haec variat etiam in E. remotâ secundum staturam exemplorum, et cum crassitudine propriâ aut cum longitudine partis patellaris comparata longior est in exemplis magnis quam in parvis: exempli cephalothorace 1.4 mm. longo pars patellaris 0.66, pars tibialis 0.59 longa. apice 0.36 alta. pars tarsalis 0.55 longa; exempli cephalothorace 1.25 longo pars patellaris 0.56 longa, tibialis 0.52 longa, 0.35 alta. tarsalis 0.53 longa. Differt autem a praecedentibus Erigone remota processu superiore partis tibialis. quum pars haec directo desuper adspicitur (fig. 21). omnino obtuso (latus exterius processus huius fortiter obliquum, magis intus quam anteriora versus directum est) et — minus evidenter quidem — processu exteriore longius a processu inferiore remoto: quum directo a latere exteriore adspicitur pars tibialis (fig. 6), apex processus exterioris triplo longius distare videtur ab apice processus inferioris quam ab apice superioris; paullulo deorsum directus est hic processus et levissime sursum curvatus: apex processus superioris a latere visus obtusus; processus inferior subter dente nullo ornatus. Desuper dens exterior paullo incurvatus videtur. apice insigniter oblique emarginato-truncatus, angulo exteriore longius producto; nota haec tamen fortasse paullo mutabilis est.

Dente exteriore complanato et processu superiore in latere exteriore, ut in Erigonâ longipalpi et affinibus, non exciso ornatur etiam pars tibialis Erigonae caprae E. Sim.; huius processus tibialis superior desuper visus (fig. 23) late rotundatus est neque triangularis, multo tamen magis sursum directus (fig. 7) quam in Erigona remota, ita, ut in latere antico excavatus, in postico convexus dici possit, neque subter excavatus, supra convexus ut in E. remotâ. Apicem versus multo fortius ampliata est itaque pars haec quam in E. remota, et aeque alta apice atque supra longa (in E. remota multo longior supra quam apice alta). Apex dentis exterioris a la-

<sup>1</sup>) Huius varietatis *"maritimae"* m., exempla nomine *Er. longipalpis* signata, Britannica dono mihi dedit Rev. O. P. Cambridge, Gallica Cel. E. Simon; ipse legi marem unum et feminas paucas in insulâ Frisiâ Norderney.

tere adspecti spatiis subaequalibus distare videtur ab apicibus processuum superioris et inferioris (huic paullulo propior). In exemplo huius speciei, quod mihi Cel. E. Simon dono dedit, cephalothorax 1·13 mm. longus, pars patellaris 0·42 longa, pars tibialis 0·37 longa et apice alta, lamina tarsalis 0·45 longa est; processus tibialis ininferior subter inermis. — Exempla duo Polonica (loco, eheu, non notato — probabiliter ad Cracoviam — lecta), haud dubie eiusdem speciei, differunt ab exemplo illo Gallico parte tibiali apice paullo minus incrassatâ, supra paullo longiore quam apice altâ, processu inferiore subter dente parvo ornato; varietati propriae (*oblitae* n.) igitur adscribenda sunt fortasse haec exempla; cephalothorax eorum 1·26 et 1·29 mm. longus est, pars tibialis 0·50 longa, pars patellaris 0·42 et 0·44 longa, apice 0·37 et 0·39 alta, lamina tarsalis 0·47 et 0·48 longa.

Erigone promiscua (O. P. Cambr.) (fig. 8, 32) maxime affinis Erigonae dentipalpi quidem est. sed convenit cum prioribus dente exteriore partis tibialis complanato; differt ab eis processu hoc a processu superiore parum remoto, ita, ut latere exteriore visus basi marginem superiorem partis tibialis attingat et apex eius ab apice processus inferioris triplo et dimidio longius distet quam ab apice processus superioris. Fovea, quae processum exteriorem a superiore distinguit, multo minus profunda quam in prioribus, ita, ut processus superior non subter sed in latere exteriore excavatus sit; margo superior processus superioris rectus, anticus cum inferiore in arcum sat aequabilem coniuncti, quum a latere exteriore adspicitur palpus. Apicem versus modice solum ampliata est pars tibialis, circiter 2/2 longior quam apice alta; processus inferior non longius productus quam superior, subter dente forti ornatus. Exempli unici. dono mihi benigne a Rev. O. P. Cambridgeo dato, cephalothorax 1.26 mm. longus, pars patellaris 0.48 longa, tibialis 0.50 longa, apice 0.45 alta, lamina tarsalis 0.52 longa.

Erigonae: psychrophila Thor., tirolensis L. Koch, cristatopalpus E. Sim., tenuimanus E. Sim. fabricâ partis tibialis palporum inter se valde similes sunt, processu exteriore deplanato conveniunt cum prioribus; processus superior earum similis est aliquâ ex parte processui respondenti Erigonae promiscuae: margine exteriore oblique sursum directus in latere exteriore potius quam subter excavatus dici potest; valde insignis autem est hic processus margine superiore fissurâ parvâ angustâ, plus minusve transversâ ornato.

In Erigona tirolensi (fig. 10, 26) processus exterior multo magis approximatus est processui superiori quam inferiori, anteriora versus et paullulo sursum directus, parum gracilis, apice sat acutus, brevior quam processus superior (apice non tam longe productus), quum a latere adspicitur; desuper visus angulus exterior apicalis processus huius acutus, margo apicalis transverse truncatus, tum anteriora versus curvatus cum apice processus superioris coniungitur. Margo superior processus superioris, a latere visi. in angulum fractus est latum, apice obtusum (hoc loco margo sursum reflexus est), a quo angulo usque ad apicem processus ipsius, qui paene rectangulus et apice obtusus est, rectâ fere lineâ descendit; hoc latus processus anticum superius prope medium incisurâ angustâ ornatur, ad quam incisuram, apici propius, post marginem processus tuberculum humile obtusum conspicitur. Desuper adspecti processus superioris margo exterior (sive superior) in sinum acutum excisus videtur, apex acutus, margo interior apicem versus leviter sinuatus; fissurae commemoratae sulcus respondet in pariete interiore processus situs, transversus, marginem interiorem processus fere attingens. Processus inferior, qui anteriora versus non longius prominet quam superior, subter modo dente parvo ornatur, modo inermis est.

Erigone cristatopalpus -- secundum exemplum, quod vidi --differt a priore processu exteriore, quum directo a latere exteriore adspicitur (fig. 9), insigniter longiore, apicem processus superioris fere attingenti. gracili. apicem versus longe et aequabiliter attenuato. Apex processus superioris a latere visus sat late obtusus est; angulus. in quem fractus est margo superior processus huius, insigniter altior, acutus, latus anticum superius insigniter inaequale: in mediâ parte rotundatum. utrimque rotundato-sinuatum; incisura parum perspicua; ad eam ipsam margo angulum minutum acutum format, tuberculum prope eam nullum. Quum desuper adspicitur pars tibialis (fig. 25), angulus apicalis exterior processus exterioris late rotundatus est, margo inter angulum hunc et apicem processus superioris transversus; processus superior latere interiore ad apicem brevius et fortius exciso quam in specie priore; eius sulcus parum perspicuus, brevis, marginem interiorem longe non attingens. --Teste Cel. E. Simonio variat haec species non parum formâ partis tibialis, apicem versus plus minusve incrassatae, processus in-

ferior in formâ typicâ subter in angulum latum obtusum fractus est, in var. leptocarpa E. Sim. aequabiliter arcuatus.

Erigone psychrophila formâ processus exterioris et processu superiore in angulum altum et subacutum elevato convenit cum Erigona cristatopalpa; apex processus superioris tamen a latere visus fere rectangulus est in eâ, parum modo obtusus, latus anticum superius processus huius in universum sat profunde rotundato-excisum, fissura ad eius mediam partem evidentissima. Desuper visus processus exterior margine apicali modice sigmoideo, angulo apicali exteriore late rotundato; processus superior latere interiore ad apicem profunde sinuato, sulco brevi sed melius quam in E. cristatopalpa expresso ornatus.

Pars tibialis Erigonae tenuimanus (fig. 27, 53), cuius exemplum unicum Cel. E. Simon examinandum benigne mihi commisit, parum differt a parte respondenti Erigonae tirolensis, sed rebus nonnullis propius ad Erigonam cristatopalpam accedere videtur. Processus superioris a latere adspecti forma, incisura, sulcus, eadem atque in E. tirolensi; processus exterior a latere visus longior, gracilis (ut in E. cristatopalpa), desuper visus angulo exteriore subrecto et cum apice processus superioris lineâ paene rectâ coniunctus.

Processu exteriore partis tibialis lato, obtuso, quum a latere adspicitur, et compresso potius quam deplanato, differunt a praecedentibus *Lrigonae: atra* (Blackw.), *dentipalpis* (Wider), *lantosquensis* E. Sim.<sup>1</sup>). Partem tibialem quod attinet, differunt *Erigone atra* et *E. lantosquensis* ab *Erigona dentipalpi* imprimis formâ processus superioris.

*Erigonae dentipalpis* processus superior (fig. 12) in latere exteriore excavatus, a latere visus (processu exteriore paullo occultus) sursum et anteriora versus directus, rectus aut leviter sursum curvatus, latus, apicem versus plus minusve angustatus, apice oblique aut transverse truncatus, angulis rotundatis (inferiore fortius quam superior); quum desuper adspicitur processus hic (fig. 28), ambo margines (superior et inferior) excavationis externae conspiciuntur, superior in longitudinem fere directus. modice foras curvatus, cum latere interiore processus in angulum acutum coire videtur. pone

<sup>1</sup>) Etiam in his speciebus tamen pars externa processus, de quo agitur, plus minusve compressa, coniungitur cum processu superiore lamellâ plus minusve libratâ, complanatâ. vero foras flexus in marginem superiorem processus exterioris abit; margo inferior, foras et retro directus, bis modice sinuatus, cum pariete interiore processus exterioris coniungitur. Processus exterior desuper visus tuber format crassum obtusum, magis foras quam anteriora versus directum; a latere exteriore visus dimidium fere superius partis tibialis occupat, basi suâ superiore dorsum partis huius attingit aut supra id paullo prominet, late triangularis est, apice obtusiusculus, lateribus inaequalibus: superiore quam inferius multo longiore. Processus inferior subter dente plus minusve evoluto ornatur.

*Erigonae atrae* (fig. 13, 14, 29) processus superior subter excavatus est, a latere visus anteriora versus et sursum directus, triangularis, apice obtusus, paullo deorsum curvatus, desuper visus late triangularis, apice late rotundato, latere exteriore fere in longitudinem, interiore fere in transversum directo. Processus exterior a latere visus brevis, late triangularis, apice obtusiusculus, ab apice processus inferioris sinu minus profundo et sescuplo fere longius quam ab apice processus superioris remotus; desuper visus anteriora versus directus, sat crasse triangularis, apice plus minusve acutus. Processus inferior, in exemplis saltem, quae vidi, subter inermis aut dente vix ullo ornatus.

Exemplum, quod nomine Erigonae lantosquensis signatum Cel. E. Simon benigne mecum communicavit, palporum formâ ab Erigona atra distinguere non possum (fig. 15). Exempli huius pars patellaris 0.40 mm. longa. apice cum processu 0.31 alta. pars tibialis supra 0.40 longa, apice 0.32 alta, lamina tarsalis 0.40 longa est; processus inferior partis tibialis dente obsoleto ornatus, ceterum processus tibiales eâdem sunt formâ atque in Erigona atra. --Variat Erigone atra, in Poloniâ saltem, non parum staturâ, formâ palporum, armaturâ cephalothoracis; exempli unius e maximis, quae vidi, cephalothorax 1.20 longus, pars patellaris 0.48 longa, apice cum processu 0.34 alta, pars tibialis 0.48 longa, apice 0.45 alta, lamina tarsalis 0.44 longa (fig. 13); exempli alius cephalothorax 1.07, pars patellaris 0.34 longa, 0.26 alta, pars tibialis 0.36 longa, 0.29 alta. lamina tarsalis 0.42 longa; exemplorum duorum parvorum, cephalothorace 0.94 longo, pars patellaris 0.24-0.26 longa, 0.19-0.23 alta, pars tibialis 0.29 longa, 0.31-0.32 alta, lamina tarsalis 0.37-0.36 longa (fig. 14). Margines cephalothoracis nonnunquam in exemplis Polonicis similem in modum armantur denticulis atque

in exemplis Gallicis a Cel. E. Simonio descriptis; saepius tamen supra coxas IV denticulum modo utrimque modo in uno latere unum praebent aut inermes sunt; denticuli anteriores plus minusve evoluti; commemoratione dignum videtur exemplum parvum (cephalothorace 0.94 longo) marginibus cephalothoracis paene inermibus, modo supra coxas I denticulis perpaucis minutis ornatum, mandibulis serie denticulorum quatuor parvorum (supremo minutissimo) armatis. Bulbo genitali *Erigone lantosquensis* non differre videtur ab *Erigona atra*. Probabiliter itaque *Erigonê lantosquensis* non species est propria sed forma modo ab *Erigonâ atrâ* typicâ in Galliâ quidem distincta, sed formis intermediis alias terras (ex. gr. Poloniam) incolentibus cum eâ coniuncta.

Erigone iugorum E. Sim. species est a reliquis omnibus similibus formâ partis tibialis eximie distincta. caret enim processu exteriore (fig. 16). Eius processus tibialis superior etiam est formâ paullo insolitâ (fig. 30): margine antico in sinum levem exciso, angulo antico exteriore itaque paullo producto, obtuso (fortasse processus superior speciei huius processibus superiori et exteriori, inter se omnino confusis respondet?). In exemplis duobus, dono mihi a Cel. E. Simonio datis, cephalothorax 1.2 mm. longus, pars patellaris 0.45 longa, apice cum processu 0.33 alta, pars tibialis supra 0.42 longa. apice 0.37 alta, lamina tarsalis 0.47 longa est. Processus tibialis superior subter excavatus; pars eius exterior a latere exteriore visa sursum et anteriora versus directa, paullulo procurva. gracilis, apice paullulo ultra marginem partis interioris, qui arcum paene ad perpendiculum directum, leviter convexum formare videtur, prominenti. Margo partis tibialis exterior inter apices processuum superioris et inferioris in angulum latum, cruribus leviter concavis excisus est. Desuper visus processus superior anteriora versus et paullo foras directus. lateribus apicem versus paullulo inter se appropinquantibus, apice late et oblique truncatus et leviter sinuatus, ut supra dictum est, angulis rotundatis. Processus inferior subter inermis.

*Erigone graminicola* (Sund.), *Erigonis* propriis parte patellari palporum subter in apice dente ornatâ similis, differt ab eis insigniter formâ partis tibialis. Haec (fig. 67) apicem versus paene aequabiliter dilatata est, processu infra sito caret (margo tamen apicalis inferior leviter arcuatus a latere visus dentem formare videtur modice prominentem, acutum), supra vero processibus duobus

ornatur, ita, ut supra duplo aut plus duplo longior evadat quam subter. Processus exterior et interior item desunt. Processus superiores (fig. 31) totam latitudinem partis tibialis occupant, sinu sat profundo arcuato inter se distinguuntur; interior complanatus lamelliformis, exterior modice convexus, interiore paullo longior, anteriora versus et paullo sursum et intus directus, paullo incurvatus, longior quam latior, apicem versus modice et paene aequabiliter attenuatus, apice truncatus, angulis subrectis. Processus interior exteriore multo latior et latior quam longior, obliquus, quoniam in obliquo margine apicali partis tibialis situs, lamellam format fere trapezicam, angulo apicali exteriore subrecto (apice rotundato), interiore valde obtuso.

Bulbus genitalis Erigonarum propriarum (exceptâ E. graminicola), quas novi, e parte "basali" constat et ex "terminali". Pars basalis ab imo adspecta anfractus duos format transverse positos; margo apicalis anfractus secundi in latere exteriore bulbi productus est in lobum compressum, plus minusve evolutum (1 in fig. 35, 36, 38); reliqua pars anfractus huius in eo latere bulbi sita est, quod in alveolo laminae tarsalis iacet, in bulbo non distorto itaque non conspicitur. excepto apice. qui in latere exteriore bulbi emergit lamellae corneae instar, anteriora versus directae; lamella haec (ap in figuris) in bulbo non distorto ad partem "terminalem" pertinere videtur. Pars terminalis e particulis duabus interum composita est: alterâ (pm in fig. 46, 47, 48) membranaceâ, dilaceratâ, quae - ni fallor - "conductor emboli" est. alterâ corneâ, valde inaequali, quae embolum continet. Particula terminalis cornea fere transverse sita est, in latere interiore in angulum plus minusve acutum desinit, foras latior fit, in margine antico medio aut prope eum aculeo plus minusve evoluto, foras et anteriora versus directo ornatur, ceterum autem dentibus varium in modum evolutis instructa est, quos "posticum" et "medium" et "anticum" appellabimus.

Dentibus tribus ornantur in parte terminali (praeter dentem marginalem) Erigonae: vagans, arctica, longipalpis, psychrophila, tirolensis, cristatopalpus, tenuimanus, remota, iugorum, atra, capra, dentibus duobus modo: E. dentipalpis et promiscua. Erigone vagans mediocrem modo similitudinem cum reliquis affinibus speciebus praebet; ex his imprimis similes inter se sunt fabricâ bulbi genitalis:

E. psychrophila, tirolensis, cristatopalpus, tenuimanus, — remota, iugorum, — atra, capra.

In *Erigona vaganti* (fig. 54) dens "posticus" calcar format longum, sat gracile, anteriora versus et paullo deorsum directum, prope a vero apice anfractus basalis secundi situm. Dentes "medius" et "anticus" etiam elongati, tenuiores, foras et anteriora versus directi, anticus medio brevior et minus gracilis<sup>1</sup>).

Erigonae tirolensis (fig. 40, 52, 64) dens posticus conchae formam habet multo latioris quam longioris, maximam partem cum margine apicali anfractus basalis secundi contingentis, curvatae et obliquae: in parte interiore transverse positae, in exteriore anteriora versus directae, in parte interiore liberae (non adnatae). A latere exteriore visus dens hic modice tantum prominet et plerumque una cum anfractu basali secundo processum format triangularem acutum. Dens medius in fronte dentis postici situs, parum ab eo remotus. deorsum et anteriora versus et intus directus, apicem versus paullo oblique compressus, acute in longitudinem plicatus in latere interiore; a latere exteriore visus sescuplo circiter longior quam latior. latitudine aequali, apice infra rotundato, supra rectangulo, deorsum paullo minus quam dens posticus prominens. Dens anticus (embolus?) anteriora versus et foras et paullo deorsum directus, latus, apicem versus inaequabiliter angustatus, subter magnam partem excavatus, a parte inferiore interiore visus (fig. 64) non procul ab apice subter denticulo reflexo lato acuto, non alto ornatus et paullo primo sursum, tum deorsum curvatus et aequabiliter angustatus, margine apicali antico sive superiore itaque - certo situ saltem modice convexo. In denticulo commemorato initium capit carinula cornea humilis, retro et paullo intus directa, margini particulae terminalis corneae interiori itaque fere parallela, pone ab eo discedens, intus curvata et evanescens.

Inter Erigonam tenuimanum et E. tirolensem in bulbo genitali nullam differentiam evidentiorem invenire possum; dens posticus modo paullo minor et minus curvatus est in illa (fig. 41, 53). Quum praeterea, ut supra dictum est, processus tibiales simillimi sint, dubitari possit, an E. tenuimanus propria sit species. Differunt inter se hae formae imprimis staturâ: parvâ in E. tenuimanu (cephalothorax

<sup>1</sup>) Dens anticus certo situ — ut in fig. 54 nostra — angustior videtor quam medius, quoniam compressus est.

modo 0.85 mm. longus), sat magnâ in E. tirolensi (cephalothorax 1.3 mm. longus saltem), praeterea vero notis nonnullis, quae ex parte saltem in staturâ diversâ positae putari possunt. Similem in modum differunt saltem in speciebus aliis exempla parva et magna. Processus patellaris Erigonae tenuimanus crassitudinem apicis partis patellaris longitudine parum modo, in Erigona tirolensi vero longe superat; oculi postici distant inter se in illâ spatiis parum inaequalibus, in hac medii a lateralibus multo longius remoti sunt quam inter se; spatium oculis anticis mediis et lateralibus interiectum circiter diametrum mediorum aequat in Erigona tirolensi, radio eorum non multo saltem longius est in E. tenuimanu. Series oculorum antica evidenter deorsum curvata est in E. tirolensi, paene recta in E. tenuimanu. Processum tibialem similem atque in E. tenuimanu non raro praebent exempla parva Erigonae atrae; oculos situ variare et in universum eo minus inter se distare, quo minor est statura exempli, non dubium mihi videtur. Erigonam tenuimanum itaque formam debilem et extenuatam Erigonae tirolensis esse censerem, si una cum eâ occurreret. Quum tamen Erigonae hae regiones sat longe inter se remotas incolere videantur, pro specie propriâ, Erigonae tirolensis vicariâ, habenda videtur Erigone tenuimanus, quoad saltem formae mediae inter eas inveniantur.

Bulbus genitalis *Erigonae psychrophilae* (fig. 39, 51, 63) simillimus est bulbo *Erigonae tirolensis;* dens posticus in parte interiore maiore liber, angustior (an constanter?); dens medius longior, ita, ut a latere visus plerumque paullo longius deorsum promineat quam dens posticus (nota non constans, quoniam dens medius plus minusve intus directus esse potest). Magis differt dens anticus: in margine antico ante apicem in tuberculum rotundatum, optime expressum dilatatus est; eius denticulus reflexus obtusus; carina, quae in eo initium capit, multo melius quam in *Erigona tirolensi* expressa, pone incurvata et usque ad dentem posticum evidentissima (fig. 39).

Alia species tribus praecedentibus bulbi genitalis formâ valde affinis, nihilominus tamen optime distincta, *Erigone cristatopalpus* est. Differt imprimis dens posticus (fig. 42), qui lamellam format longam, aliquoties longiorem quam altiorem, fere transverse positam, fere deorsum directam, circiter 2/3 latitudinis bulbi ab imo visi occupantem. Dens medius paullo longior et paullo magis transversus quam in *Erigona tirolensi*. Dens anticus similis atque in *Erigona psychrophila* et carinâ simili ornatus.

*Erigonae : remota* et *iugorum* inter se ad formam bulbi genitalis valde similes sunt et imprimis carinâ dentis antici prope apicem arcuato-elevatâ insignes (fig. 55, 56).

Erigonae remotae (fig. 43) dens posticus lamella est paullo oblonga, lateribus fere parallelis, leviter foras curvata, angulo apicali exteriore paullo producto, acuto, interiore rotundato (haec forma dentis postici in bulbo a fronte viso cernitur), fere transverse posita, deorsum et paullulo foras directa, fere in lineâ medianâ bulbi ab imo visi sita; plerumque in bulbo a latere viso dens hic insigniter prominet, in exemplis nuper adultis tamen, retractus, difficilius conspicitur. Dens medius lamellam format crassiusculam, oblique semilunarem fere, quum ab imo adspicitur, excavatam, leviter radiato-plicatam, oblique positam (anteriora versus et intus directam). A latere adspectus interiore (fig. 55) (quoniam a latere exteriore magnam partem processu apicali partis basalis bulbi tegitur) insigniter minus prominet dens medius quam posticus (si quidem dens hic non retractus est), ab eo sinu profundo rotundato distinguitur. latior videtur quam altior, apicem versus dilatatus, apice latissime truncatus angulis rotundatis, marginem versus plus minus fortiter plicatus. Dens anticus a parte inferiore interiore visus prope apicem in latere superiore in tuberculum forte obtusum elevatus. Sub parte anticâ dentis medii bulbus carinâ ornatur sat alta, corneâ. nigrâ, non longâ, semirotundâ fere, quum a latere interiore adspicitur. paullo oblique positâ (anteriora versus et paullo foras directâ); carina haec in bulbo ab imo viso fere tota dente medio occultatur: margini interiori propius carina altera conspicitur, multo minus evoluta, multo longior, item paullo obliqua, paullo inconstans.

Erigonae iugorum (fig. 44, 56) dens posticus brevior quam in Erigona remotâ (in bulbo a latere viso parum aut vix prominet; an constanter?), apice in latere exteriore insigniter dilatatus, angulo apicali exteriore in uncum brevem anteriora versus curvato. Dens medius ab imo visus paullo longior et non evidenter excavatus, a latere interiore adspectus apicem versus fortius dilatatus, praesertim pone, angulo postico acuto, neque subrecto ut in priore, sublaevis. Carina cornea sub apice dentis medii sita longior, dente hoe multo minus tecta, ita, ut ab imo pars sua circiter dimidia conspiciatur.

In Erigona longipalpi (fig 35, 47) dens posticus ligulam format corneam, paullo oblongam, apice obtusam, transverse fere in

lineâ medianâ bulbi positam, deorsum et parum anteriora versus et foras directam; a latere visus angustus est, linearis, levissime procurvus, apice obtusus. Dens medius fere in fronte dentis postici situs, deorsum et paullo anteriora versus directus, lamelliformis, latere interiore subrecto, exteriore cum apicali rotundato et cum interiore in angulum subrectum coëunti, paullulo oblique positus: margine apicali intus et paullo anteriora versus directo; a latere visus non multo latior quam dens posticus, ei parallelus, aeque longe atque ille deorsum prominens, latitudine ubique subaequali aut apicem versus paullulo dilatatus, apice pone rotundato, ante rectangulo. Dens anticus a parte interiore inferiore visus prope apicem supra tuberculo rotundato ornatus, inter punctum summum tuberculi et apicem suum profunde excavatus. Prope marginem anticum interiorem carina evidentior nulla.

Erigonae arcticae (fig. 36, 48) dens posticus in dimidio bulbi exteriore situs, a lineâ medianâ paullo remotus (minus quam in Erigonâ atrâ), neque eam attingens, ut in Erigonâ caprâ, ligulam format oblique positam, oblongam, deorsum et paullo foras et anteriora versus directam. A dente medio, ut in Erigonâ atrâ, dens hic sat late distat, neque inter eum et marginem partis basalis impressus est, ut in Erigonâ caprâ. Dens medius formam ferri equini, similis fere atque in Erigonâ atrâ habet (leviter excavati, marginibus obtusis), multo tamen minor est, ab imo visus partem modo parvam mediam particulae terminalis corneae occultat et eius margines: posticum et internum longe non attingit. Crus anticum dentis huius, quod versus dentem anticum directum est, in dentem hunc non abit, sed subito abruptum est, ut in E. caprâ. Prope ab hoc crure particula terminalis cornea carinâ ornatur parum evolutâ, obliquâ, retro et intus directâ, ante cum dente medio contingenti, pone ab eo discedenti. In bulbo directo a latere exteriore adspecto dens posticus modo parum prominet, latiusculus, latior quam longior, modo magis exsertus longius deorsum pertinet quam dens medius et duplo circiter longior quam latior videtur; dens medius deorsum et retro directus, apice obtusus, dente postico latior; inter se dentes hi modo contingere modo proximi esse videntur. Dens anticus prope apicem in margine superiore tuberculo rotundato, bene evoluto instructus.

Bulbus genitalis varietatis maritimae non differre videtur a bulbo Erigonae arcticae typicae nisi dente postico paullo latiore. Bulletin III. 7

Erigone atra (fig. 37, 49) insignis est dente postico parum, dente medio autem magnopere evoluto, adeo. ut in palpo a parte inferiore adspecto totum fere dimidium interius particulae terminalis corneae occultet. Dens posticus parum remotus est a margine exteriore laminae tarsalis, lamellam format parvam, a lateribus compressam, quae itaque a latere exteriore brevis lata, ab imo vero angusta videtur. Dens medius ferri equini formam fere habet, parte mediâ repletâ et modice aut leviter concavâ; alterum crus eius (posticum) prope lineam medianam bulbi initium capit, lateri exteriori propius. alterum (anticum) in carinam exteriorem dentis antici abit sinuatum quidem, sed non interruptum; apex (sive pars media) "ferri equini" intus directus est et paullo deorsum et retro; margo ferri equini, qui deorsum spectat, posterior obtusus, anterior acutus in summâ parte, ceterum parum compressus; cum latere interiore dentis huius carina coniungitur margini parallela, proxima, humilior, manifesto carinae, cuius mentionem apud speciem praecedentem fecimus, respondens (c in fig. 49). Dens anticus, ut in prioribus, latere antico prope apicem gibboso, inter gibbum et apicem excavato.

Multis rebus similes palpis Erigonae atrae sunt palpi Erigonae caprae (fig. 38, 50, 62), affatim tamen distincti. Dens posticus parvus, multo latior quam longior, oblique positus (foras et anteriora versus directus, quum ab imâ parte adspicitur) in bulbi dimidio exteriore quidem, sed a lineâ medianâ parum remotus. Dens medius maximus, minor tamen quam in Erigonâ atrâ, ita, ut ab imo visus latus interius particulae terminalis corneae non occultet. Etiam ferro equino similis dici potest dens hic et similem in modum situs est atque in Erigonâ atrâ, sed parte mediâ non repletâ, totus fortiter compressus, summâ parte acutâ aut subacutâ; non ubique subaequali altitudine est dens hic, sed prope medium in angulum valde latum, obtusum elevatus; crus eius anticum, versus apicem dentis antici directum, procul ab hoc apice subito abruptum; crus posticum foras aeque longe atque dens posticus pertinet, denti huic fere parallelum est et cum eo fere contingit. Prope a latere interiore dentis medii particula terminalis cornea carinâ ornatur parallelâ, acutâ, optime evolutâ, que ab imo facile conspicitur (fig. 50), neque margine dentis medii occultatur. ut in Erigonâ atrâ. Apex dentis antici similis atque in prioribus. Bulbus genitalis varietatis oblitae angulo dentis medii paullo melius expresso solum differt.

Erigonae dentipalpis (fig. 34, 46) dens posticus ad lineam medianam bulbi situs, deorsum et paullo anteriora versus directus, oblongus, formâ paullo varians (apicem versus plus minusve angustatus), a fronte et a tergo oblique compressus et modice in longitudinem complicatus, sive apice excepto triqueter latere antico interiore excavato; a latere exteriore visus sescuplo aut duplo longior quam latior, latitudine subaequali, apice obtusus. Dens medius d e e s t; particula terminalis cornea profunde excavata est inter dentem posticum et carinam acutam, leviter arcuatam, que apicem ipsius attingit et ab eo retro et paullo intus extenditur. Dens anticus a parte interiore inferiore visus latere superiore prope apicem gibboso, pone gibbum modice excavato.

Defectu dentis medii et formâ dentis antici convenit cum Erigona dentipalpi Erigone promiscua (fig. 33, 45, 57), differt ab eâ insigniter formâ dentis postici. Huius pars apicalis prominens parum distat a latere exteriore bulbi ab imo visi, gracilis est, non evidenter compressa, apicem versus aequabiliter attenuata, apice acutiuscula, anteriora versus et paullo deorsum directa, sursum et paullo interiora versus fortiter curvata. A latere inferiore interiore (fig. 57) totus hic dens conspicitur (margine apicali partis basalis bulbi parum modo obtectus) magnus valde, basi, quae profunde sita est, deorsum et retro et paullo foras directus, triqueter, a basi usque ad apicem aequabiliter et fortiter curvatus. A latere exteriore conspicitur quidem dens posticus: parvus, oblongus, anteriora versus directus, parum curvatus, sed ultra margines bulbi non prominet.

Erigone graminicola differt fabricâ bulbi genitalis (fig. 66, 67) ab Erigonis propriis insigniter, praesertim quod partem terminalem attinet. Pars "basalis" ut in illis ex anfractibus duobus constat subtransversis, primo quam secundus humiliore; margo apicalis anfractus secundi in dimidio exteriore item in processum productus est anteriora versus directum, cum margine alveoli contingentem aut ei proximum, multo tamen longiorem, adeo. ut apicem bulbi attingat; processus hic circiter dimidiam longitudinem bulbi aequat, subrectus est, multo longior quam latior, latitudine ubique subaequali, subter in transversum convexus, modice durus, apice obtusus, complanatus, membranaceus, breviter ciliatus. Ipse apex anfractus secundi in alveolo situs in bulbo non distorto non aut difficillime conspicitur inter processum commodo descriptum (qui probabiliter

7\*

"conductor emboli" est) et alveolum, fortiter compressus est, triangularis, durus (ap in fig. 67). Pars "terminalis" e particulis duabus constare videtur, ambabus corneis, inter se - ni fallor - mobiliter coniunctis. Altera particularum harum (a in fig. 66), basi bulbi propior, annulus describi potest transversus incompletus (?), valde inaequalis; sinum replet margine alveoli interiore et margine apicali anfractus secundi et eius processu definitum; margo apicalis annuli huius dentis triangularis instar paullo prominet subter, quum bulbus a latere exteriore simulque paulo a parte inferiore adspicitur (a in fig. 67). Altera particula (embolus, e in fig. 66), basi a priore circumdata, multo angustior, multo longior quam latior, anteriora versus et paullulo foras et deorsum directa, basi ovata et fulva, in parte apicali nigra, paullo angustior, terebrae instar contorta, processui anfractus secundi paene parallela, inter processum hunc et laminam tarsalem conspicitur a latere inferiore interiore, processu hoc autem occultatur, quum bulbus a latere exteriore adspicitur.--Etiam paracymbium Erigonae graminicolae differt a paracymbiis Erigonarum propriarum: transversum est, multo latius quam longius, margine antico recto, postico leviter sinuato, exteriore fortius sinuato angulis prominentibus. modice in transversum convexum nusquam reflexum. Paracymbium Erigonarum propriarum non convexum in transversum est, sed infra reflexum, ceterum concavum; pars reflexa, quae sola facilius cernitur, non aut non multo latior quam longior, a basi, quae modo rotundata modo angulata est, apicem versus inaequabiliter dilatata, latere inferiore in arcum plus minusve concavum (in Erigona vaganti parum) curvato, latere superiore insigniter inaequali: ad apicem in sinum ita exciso, ut angulus apicalis superior lobum brevem rotundatum formet; margo apicalis paracymbii leviter et paene aequabiliter arcuatus (convexus); angulus apicalis inferior saepissimae plus minusve productus, in Erigona vaganti non productus et rectus fere.

Feminas quod attinet, ad ea, quae de earum epigynis aliis locis scripsi, non nisi pauca, eheu, addere possum. Feminas Erigonarum: caprae, cristatopalpae, iugorum, promiscuae, tenuimanus non novi. Epigynam Erigonae vagantis discripsi et delineavi in opere: "Araneae Hungariae", vol. 2.

Erigone atra et E. dentipalpis differunt ab E. arctica, longi-

palpi, psychrophila, tirolensi, remota areâ epigynae corneâ sulcis et foveis evidentioribus carenti. Notandum tamen est. marginem posticum epigynae in Erigona dentipalpi nonnunquam solito fortius deflexum et aream epigynae ante eum sat profunde impressam esse ita, ut epigyne strictim adspecta parum ab epigynâ ex. gr. Erigonae tirolensis differat. Quibus rebus differant inter se epigynae Erigonae atrae et E. dentipalpis, satis notum videtur. A reliquis speciebus sulco in epigynâ ornatis Erigone psychrophila distincta videtur sulco angustissimo, parum a margine postico remoto, ei paene parallelo, procurvo; margo sulco desectus, angustus, in mediâ parte paullo elevatus est quidem, sed tuberculum bene definitum non format. Notandum est tamen, exempla huius speciei perpauca, quae vidi, nuper esse adulta, ni fallor; fortasse progrediente aetate sulcus latior fit et epigyna parum aut non differt ab epigynâ Erigonae tirolensis (quod quidem probabile videtur, palpi marium enim Erigonae psychrophilae et E. tirolensis formâ partium tibialis et tarsalis simillimi sunt inter se).

In Erigonis: arctica, longipalpi, remota, tirolensi sulcus aut margo, quo pars epigyne anterior subplana pone definitur, magis a margine postico remotus est in parte mediâ quam in lateribus, recurvatus aut transversus aut procurvus quidem, sed minus quam margo posticus epigynae. Pars posterior epigynae tubere medio bene definito ornatur in Erigonis: longipalpi (fig. 60, 61) et remota (fig. 68. 69); in Erigona arctica et tirolensi (fig. 70, 71) margo posticus epigynae modo libratus est et tuber in mediâ parte nullum evidentius format, modo in parte mediâ plus minusve elevatus est quidem, sed pars haec elevata in partes laterales humiliores sensim abit. Tuber commemoratum multo latius est quam longius in Erigona longipalpi, aeque circiter longum ac latum in E. remota. - Epigynas Erigonae arcticae et E. tirolensis certo distinguere nescio: plerumque quidem margo posticus epigynae illius rectus est aut paullulo recurvatus, subplanus, pars epigynae posterior depressa in utroque latere tubere insigniter obliquo ornatur, in Erigona tirolensi vero margo posticus in parte mediâ elevatus est, procurvus, pars depressa epigynae utrimque tuberculo transverso ornatur; nonnunquam tamen differentiae hae fere omnino evanescunt (etiam in Erigona arctica pars media marginis postici nonnunquam paullo elevata est, tubercula lateralia Erigonae tirolensis interdum conspici non possunt). Fortasse margo posticus epigynae a parte posticâ inferiore adspec-

tus ubique crassus est et obtusus (quamquam in medio deorsum sinuatus) in *Erigona arctica*, in *E. tirolensi* vero in medio deorsum sinuatus et acutus, sed nescio an differentia haec non satis sibi constans sit; parum distincta interdum est haud dubie! — Summatim: ad recte distinguendas feminas *Erigonarum* propriarum etiam subtilis examinatio epigynarum nonnunquam non sufficit!

Non minus quam fabricâ bulbi genitalis differt Erigone graminicola ab Erigonis propriis formâ epigynae (fig. 65), quae sat elevata, modice transversa est, in parte posteriore foveâ ornatur profundâ, transversâ, paene ellipticâ (margine postico plerumque paullulum sinuato), ante et in lateribus margine plus minusve acuto, pone pariete corneo omnino angusto definitâ; in latere utroque fundi foveae foramen plerumque (post ovipositionem?) rotundatum conspicitur. Facile crediderim, Erigonam graminicolam ab Erigonis segregandam et generi proprio adscribendam esse.

#### Explicatio tabulae.

ap = Apex anfractus secundi partis basalis bulbi genitalis; da, dm, dp = dentes partis terminalis bulbi genitalis: a anticus, m medius, p posticus; lt = lamina tarsalis; pc = paracymbium; pm = pars terminalis membranacea bulbi genitalis.

1. Erigone vagans Sav., apex partis patellaris, pars tibialis, paracymbium palpi sinistri maris, a latere exteriore et paullulo desuper visa;  $\times$  66. Cfr. figg. 17, 58,  $\hat{r}9$ .

2. Erigone longipalpis (Sund.), apex partis femoralis, partes patellaris et tibialis, paracymbium palpi sinistri maris staturâ magnâ;  $\times$  29. Cfr. fig. 19.

Badem species; partes respondentes exempli parvi; × 36. Cfr. fig. 18.
4. Erigone arctica (White) O. P. Cambr., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris; × 36. Cfr. fig. 20.

5. Erigone arctica var. maritima n., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris;  $\times$  36.

6. Erigone remota L Koch, pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris;  $\times$  36. Cfr. fig. 21.

7. Erigone capra E. Sim., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris;  $\times$  36. Cfr. fig. 23.

8. Erigone promiscua (O. P. Cambr.), pars tibialis et paracymbium palpi dextri maris;  $\times$  36. Cfr. fig. 32.

9. Erigone cristatopalpus E. Sim., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris;  $\times$  36. Cfr. fig. 25.

10. Erigone tirolensis L. Koch, pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris;  $\times$  36. Cfr. fig. 26.

11. Erigone psychrophila Thor., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris;  $\times$  36. Cfr. fig. 24.

12. Erigone dentipalpis (Wider), pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris;  $\times$  36. Cfr. fig. 28.

13. *Erigone atra* (Blackw.), apex partis patellaris, pars tibialis, paracymbium palpi sinistri maris staturâ magnâ;  $\times$  36. Cfr. fig. 29.

14. Eadem species; partes patellaris et tibialis, paracymbium exempli parvi;  $\times$  36.

15. Erigone atra var. lantosquensis E. Sim., apex partis patellaris, pars tibialis, paracymbium palpi sinistri;  $\times$  36.

16. Erigone ingorum E. Sim., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri maris;  $\times$  36. Cfr. fig. 30.

17. Erigone vagans Sav., pars tibialis et paracymbium desuper visa;  $\times$  66. Cfr. figg. 1, 58, 59.

18. Erigone longipalpis (Sund.), pars tibialis palpi sinistri desuper visa;  $\times$  36. Cfr. fig. 3.

19. Eadem species; pars tibialis et paracymbium palpi sinistri desuper visa  $\times$  36. Cfr. fig. 2.

20. Erigone arctica (White) O. P. Cambr., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri desuper visa;  $\times$  36. Cfr. fig. 4.

21. Erigone remota L. Koch, pars tibialis et paracymbium palpi sinistri desuper visa;  $\times$  36. Cfr. fig. 6.

22. Erigone capra var. oblita n., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri;  $\times$  36.

 $\,$  23. Erigone capra E. Sim., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri;  $\times$  36. Cfr. tig. 7.

24. Erigone psychrophila Thor., apex partis tibialis sinistrae desuper visae;  $\times$  52. Cfr. fig. 11.

25. Erigone cristatopalpus E. Sim., apex partis tibialis sinistrae;  $\times$  52. Cfr. fig. 9.

26. Erigone tirolensis L. Koch, apex partis tibialis sinistrae; × 52. Cfr. fig. 10

27. Erigone tenuimanus E. Sim., pars tibialis et paracymbium palpi dextri;  $\times$  66. Cfr. fig. 53.

28. Erigone dentipalpis (Wider, pars tibialis et paracymbium palpi sinistri desuper visa;  $\times$  36. Cfr. fig. 12.

29. Erigone atra (Blackw.), pars tibialis et paracymbium palpi sinistri desuper visa;  $\times$  36. Cfr. fig. 13.

30. Erigone iugorum E. Sim., pars tibialis et paracymbium palpi sinistri desuper visa;  $\times$  36. Cfr. fig. 16.

31. Erigone graminicola (Sund.), pars tibialis palpi sinistri desuper visa; × 36.

32. Erigone promiscua (O. P. Cambr.), apex partis tibialis et paracymbium palpi dextri desuper visa;  $\times$  52. Cfr. fig. 8.

33. Eadem species; apex partis tibialis et pars tarsalis palpi dextri ab imo visa;  $\times$  52. Cfr. figg. 45, 57.

34. Erigone dentipalpis (Wider), pars tarsalis dextra ab imo visa;  $\times$  52. Cfr. fig. 46.

35. Erigone longipalpis (Sund.), dimidium apicale partis tarsalis dextrae ab imo visum;  $\times$  52. Cfr. fig. 47.

36. Erigone arctica (White) O. P. Cambr., dimidium apicale partis tarsalis dextrae ab imo visum;  $\times$  52. Cfr. fig. 48.

37. Erigone atra (Blackw.), apex partis tibialis et pars tarsalis palpi dextri ab imo visa;  $\times$  52. Cfr. fig. 49.

38. Erigone capra var. oblita n., apex partis tibialis et pars tarsalis palpi dextri ab imo visa;  $\times 52$ . Cfr. fig. 62.

39. Erigone psychrophila Thor., dimidium apicale partis tarsalis dextrae ab imo visum;  $\times$  52. Cfr. figg. 51, 63.

40. Erigone tirolensis L. Koch, dimidium apicale partis tarsalis dextrae ab imo visum;  $\times$  52. Cfr. figg. 52, 64.

41. Erigone tenuimanus E. Sim., apex partis tibialis et pars tarsalis palpi dextri ab imo visa;  $\times$  66. Cfr. fig. 53.

42. Erigone cristatopalpus E. Sim., dimidium apicale partis tarsalis dextrae ab imo visum;  $\times$  52.

43. Erigone remota L. Koch, dimidium apicale partis tarsalis dextrae ab imo visum;  $\times$  52. Cfr. fig. 55.

44. Erigone iugorum E. Sim., dimidium apicale partis tarsalis dextrae ab imo visum;  $\times$  52. Cfr. fig. 56.

45. Erigone promiscua (O. P. Cambr.), dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere exteriore visum;  $\times$  52. Cfr. figg. 33, 57.

46. Erigone dentipalpis (Wider), dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere exteriore visum;  $\times$  52. Cfr. fig. 34.

47. Erigone longipalpis (Sund.), dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere exteriore visum;  $\times$  52. Cfr. fig. 35.

48. Erigone arctica (White) O. P. Cambr., dimidium apicale partis tarsalis sinistrae a latere exteriore visum;  $\times$  52. Cfr. fig. 36.

49. Erigone atra (Blackw.), dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere interiore visum;  $\times$  66 (c = carina in latere interiore dentis medii). Cfr. fig. 37.

50. Erigone capra E. Sim., pars apicalis interior bulbi genitalis dextri a latere inferiore interiore visa;  $\times$  66. Cfr. figg. 38, 62.

51. Erigone psychrophila Thor., dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere exteriore visum;  $\times$  52. Cfr. figg. 39, 63.

52. Erigone tirolensis L. Koch, dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere exteriore visum;  $\times$  52. Cfr. figg. 40, 64.

53. Erigone tenuimanus E. Sim., apex partis tibialis et pars tarsalis palpi dextri a latere exteriore, simulque paullulo a parte postica visa;  $\times$  66. Cfr. fig. 41.

54. Erigone vagans Sav., apex partis tibialis et pars tarsalis palpi sinistri a latere interiore inferiore visa;  $\times$  66.

55. Erigone remota L. Koch, dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere interiore inferiore visum;  $\times$  66. Cfr. fig. 43.

56. Erigone iugorum E. Sim., dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere interiore inferiore visum;  $\times$  66. Cfr. fig. 44.

57. Erigone promiscua (O. P. Cambr.), dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere interiore inferiore visum;  $\times$  52. Cfr. figg. 33, 45.

58. Erigone vagans Sav., apex partis tibialis palpi sinistri ab imo visus;  $\times$  66. Cir. figg. 1, 17, 59.



Pl. XXXV.



W. Kulczyński ad nat. del.



59. Eiusdem speciei pars tibialis sinistra a latere interiore visa;  $\times$  66. Cfr. fig. 1, 17, 58.

60 & 61. Erigone longipalpis (Sund.), epigynae; × 66.

62. Erigone capra var. oblita n., apex partis patellaris, partes tibialis et tarsalis palpi dextri a latere exteriore visa;  $\times$  36. Cfr. figg. 38, 50.

63. Erigone psychrophila Thor., dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere interiore inferiore visum;  $\times$  52. Cfr. figg. 39, 51.

64. Erigone tirolensis L. Koch, dimidium apicale partis tarsalis dextrae a latere interiore inferiore visum;  $\times$  52. Cfr. figg. 40, 52.

65. Erigone graminicola (Sund.), epigyne;  $\times$  66.

66. Eadem species; pars tarsalis sinistra ab imo visa;  $\times$  52.

67. Eadem species; apex partis patellaris, par<br/>s tibialis, pars tarsalis palpi sinistri a latere exteriore visa;<br/>  $\times$  52.

68 & 69. Erigone remota L. Koch, epigynae; × 66.

70 & 71. Erigone tirolensis L. Koch, epigynae; × 66.

#### 59. M. MICHEL SIEDLECKI. Historya rozwoju nowego gatunku kokcydyi: Caryotropha mesnilii nob. (Cycle évolutif de la Caryotropha mesnilii, coccidie nouvelle des polymnies; note préliminaire). Mémoire présenté par M. H. Hoyer m. c.

En examinant des annélides marins de l'espèce Polymnia nebulosa dont les produits génitaux mâles étaient mûrs, nous avons trouvé, dans la cavité du corps de ces vers, une grande coccidie. Nous l'avons étudiée à l'état vivant et sur les préparations fixées et cette étude nous a montré qu'il s'agit d'un genre et d'une espèce nouvelle des Coccidies; nous l'appelons Caryotropha et la dédions à notre ami, M. Félix Mesnil, de l'Institut Pasteur de Paris.

La Caryotropha mesnilii est, comme d'ailleurs toutes les Coccidies, un parasite intracellulaire. Nous avons trouvé cet animal dans des paquets de spermatogonies qui forment les testicules de ces annélides marins. Dans un paquet de spermatogonies, on peut trouver seulement une coccidie.

Les formes les plus jeunes de *Caryotropha* se présentent sous la forme de cellules arrondies, de 4 à 5  $\mu$  de diamètre, placées dans le protoplasme d'une spermatogonie. Leur corps plasmique est assez compact mais laisse reconnaître une fine structure alvéolaire. Le noyau arrondi est relativement très grand puisqu'il forme souvent plus d'un tiers de la masse de la jeune coccidie; il est

- Kit
entouré d'une membrane distincte et montre dans son intérieur un réseau chromatique et un très grand caryosome.

Ces formes jeunes aussitôt qu'elles se trouvent dans une cellulehôte provoquent son hypertrophie. Le noyau de la cellule infestée grossit peu à peu et devient oedemateux; le protoplasme devient aussi plus lâche que dans les cellules intactes et commence à croître rapidement. La coccidie entourée de la cellule infestée devient de plus en plus volumineuse et elle repousse des deux côtés les cellules voisines. Les parois de ces dernières peuvent se rompre et leur protoplasme peut entrer en contact immédiat avec celui de la cellule hypertrophiée. Alors les noyaux des cellules attaquées commencent aussi à s'hypertrophier et leur protoplasme se confond avec celui de la cellule gonflée pour former une seule masse; nous



nous trouvons maintenant en présence d'une cellule géante formée, par fusion, de plusieurs cellules soumises à l'action du parasite (fig. 1.). L'intérieur de cette cellule est occupé par la coccidie. Cette dernière, placée dans la cellule géante, va en s'accroîssant de plus en plus; son corps devient allongé et peut atteindre une grandeur remarquable, de 70 à 100  $\mu$  de longueur et 40  $\mu$  de largeur, mais il reste toujours entouré du protoplasme de la cellule hypertrophiée. L'énorme noyau de la cellule infestée se place d'un côté de la coccidie et il touche la surface de son corps. Cette disposition permet à la coccidie de prendre pour la nutrition les matériaux produits par le noyau hypertrophié; on voit dans le protoplasme de la coccidie une bande plus dense et plus réfringente laquelle unit son noyau avec le point de sa surface qui touche le noyau de la cellule-hôte (fig. 2.). Ce ruban plasmique représente

certainement un courant de diffusion suivant lequel les aliments entrent dans la coccidie. La relation intime qui existe, pendant le développement de la coccidie, entre le noyau de cette dernière et celui de la cellule infestée nous a suggéré le nom de *Caryotropha* pour cette espèce.

Les spermatogonies qui n'ont pas subi l'influence du parasite se trouvent, à ce stade, attachées à la cellule hypertrophiée; souvent elles se disposent de telle façon, qu'elles forment autour de cette dernière une couche uniforme et l'entourent complètement. Le parasite et les cellules qui ont souffert le plus à cause de sa présence, se trouvent alors enfermés dans une sphère formée par les cellules intactes et séparés du reste de l'organisme.

A cet état, la coccidie est ovale, formée de protoplasme alvéolaire; dans les alvéoles se trouvent souvent des grains ressemblant aux "granules plastiques" connus chez d'autres coccidies; dans les espaces interalvéolaires, on remarque de petites gouttelettes de graisse; ce sont les matériaux de réserve amassés par le parasite. Son noyau a une membrane épaisse, un réseau chromatique très distinct et un grand caryosome montrant nettement deux couches: l'une compacte, périphérique et l'autre centrale, granuleuse. La coccidie se trouve maintenant à l'état que nous appelons "adulte, indifférencié". Arrivée à ce degré de développement, elle peut se reproduire par division en mérozoïtes (mononts, schizonts), ou bien elle peut se préparer à la reproduction sexuée.

Dans le premier cas, la *Caryotropha* ne quitte pas la cellule hypertrophiée. Les matériaux de réserve accumulés dans son corps vont disparaître; les alvéoles du protoplasme deviennent plus petits et d'une grandeur presque uniforme. Dans le noyau, le réseau chromatique devient plus lâche et commence à se résoudre en une grande quantité de bâtonnets et de grains, souvent rangés en courts cordons. Le caryosome se divise par bourgeonnement et se transforme en un grand nombre de petits grains chromatiques; quelques-uns de ces grains vont se dissoudre dans le suc nucléaire où ils s'unissent avec les bâtonnets de la chromatine. Le noyau entier commence à s'allonger suivant le grand axe de la coccidie et son contenu se divise, à l'intérieur, en deux parties égales. Ainsi commence une division amitotique laquelle conduit à la formation de deux noyaux dont la quantité de chromatine semble être égale. Les deux noyaux fils se portent à la surface de la coccidie et se

divisent de la même manière plusieurs fois. Nous arrivons ainsi à un stade où à la surface de la coccidie se trouvent plusieurs noyaux assez grands, environ 10 à 15. Maintenant le protoplasme se condense de plus en plus autour de chaque noyau et avec son noyau fait saillie sur le corps coccidien. Les sillons profonds qui s'enfoncent suivant les limites des territoires protoplasmiques appartenant aux noyaux, divisent le corps de la *Caryotropha* en autant de pièces qu'il y a de noyaux. Ces portions se détachent les unes des autres et dès ce moment la Coccidie est transformée en 10 ou 15 grandes cellules arrondies (fig. 3.). Ce sont les cellules-mères des mérozoïtes (mononts ou schizonts); nous les appelons les monontocytes ou schizontocytes. Le protoplasme est très compact dans



ces cellules et le noyau montre un réseau chromatique très fin; le caryosome est réduit à un ou deux petits corpuscules situés parmi les bâtonnets du réseau nucléaire. Le noyau ne quitte pas la surface des monontocytes et aussitôt après leur formation définitive, il commence à se diviser à son tour suivant un mode de karyokynèse très primitif, ressemblant à celui décrit chez d'autres coccidies (*Benedenia, Adelea, Cyclospora caryolytica, Cocc. proprium, Cocc. schubergii* etc.). Au fur et à mesure que les divisions se succèdent, les noyaux deviennent de plus en plus petits et finalement; à la surface de chaque monontocyte, se trouvent 20 à 30 petits noyaux. Chacun d'eux représente un point autour duquel le protoplasme se condense; les parties condensées s'élèvent à la surface du corps d'un monontocyte et se tranforment en mononts (mérozoïtes ou s chizonts) en forme de croissants. Tous les croissants développés

d'un monontocyte forment ensemble un barillet et restent un certain temps attachés au petit reliquat de différenciation. En ce moment, la *Caryotropha*, sans avoir quitté la cellule-hôte est transformée en plusieurs barillets formés de croissants (fig. 4.).

Les croissants sont formés de protoplasme clair qui paraît finement granuleux, mais laisse pourtant reconnaître une structure alvéolaire très fine. L'une de leurs extrémités est plus mince que l'autre et ils sont pourvus d'une petite vacuole dans la partie pointue. Leur noyau est très compact et se colore très fortement. Ils ont 10—12  $\mu$  de longueur et 3  $\mu$  de largeur. Mis en liberté après l'éclatement de la cellule-hôte, ils se détachent des petits reliquats de différenciation et, ayant le pouvoir d'exécuter des mouvements, ils peuvent pénétrer dans une spermatogonie de l'animal-hôte; ils provoquent alors l'auto-infection de ce dernier.

Avec la formation des croissants, le cycle évolutif asexué de la *Caryotropha mesnilii* est clos; dans son ensemble, il se présente de la façon suivante:

 $\begin{array}{c} \text{Individu} \\ \text{adulte} \end{array} \Big\} \rightarrow \text{m. Monontocytes} \rightarrow \text{m. n Monontes} \rightarrow \Big\{ \begin{array}{c} \text{Individus} \\ \text{adultes.} \end{array} \Big\}$ 

Le cycle évolutif sexué (amphigonie ou sporogonie) commence avec la transformation des Coccidies adultes indifférenciées en cellules femelles (macrogamètes) et en éléments mâles (microgamètes). Le développement des macrogamètes est caractérisé par l'accumulation des matériaux de réserve dans le protoplasme de la Coccidie, par la formation d'une membrane autour de son corps et par les changements de son novau. Les matériaux de réserve consistent en un grand nombre de "granules plastiques" et de grains de graisse qui s'amassent aux deux extrémités de la coccidie. La membrane qui se forme autour du parasite est, à notre avis, un produit de sécrétion du parasite même; elle est assez épaisse et fortement réfringente et elle est percée d'un micropyle qui se trouve sur un côté de la coccidie et dans la partie même par laquelle, auparavant, elle touchait le noyau de la cellule hypertrophiée. Le noyau de la coccidie s'allonge un peu suivant la largeur de la cellule et finalement, il touche la surface du protoplasme au dessous du micropyle. Le réseau chromatique se dissout en filaments chromatiques et le caryosome se divise plusieurs fois par bourgeonnement;

quelques petits caryosomes provenant de la division et une partie de la chromatine viennent d'être expulsés du novau à la surface de l'animal. Ces changements ont la signification d'une réduction de la chromatine analogue à celle que nous connaissons chez d'autres Coccidies. Après ces phénomènes, le noyau ne quitte pas la surface du macrogamète et la coccidie est maintenant mûre et prête à la fécondation. Dans ce stade, elle tombe en dehors de la cellulehôte, et flotte librement dans la cavité du corps de la Polymnie. La formation des éléments mâles, microgamètes, commence avec des phénomènes complètement analogues au développement des monontocytes. Le noyau de la Coccidie enfermée dans une cellule-hôte se divise plusieurs fois; autour des nouveaux noyaux s'individualisent les territoires plasmiques et finalement la coccidie se transforme en 10 à 15 grandes cellules arrondies. Dans ce cas, ce sont les cellules mères des individus mâles, les microgamétocytes. Le noyau, dans ces cellules, se divise plusieurs fois par une mitose très primitive et les petits noyaux issus de ces divisions se distribuent sur toute la surface. Les divisions terminées, les novaux deviennent compacts, prennent la forme d'hémisphères creux et font saillie sur le corps du microgamétocyte. Au dessous de chaque noyau. vient de se différencier une petite quantité de protoplasme qui sert à la formation d'une queue plasmique restant en contact intime avec chaque noyau. Cette queue s'allonge et elle se



Fig. 5 a i b. transforme en un long cil vibratile attaché au moyen d'un petite quantité du protoplasme au capuchon nucléaire. Un second cil vibratile petit et court se forme au bout antérieur du noyau condensé, d'une petite masse plasmique qui est restée depuis le commencement sur le noyau. Enfin les noyaux avec les deux cils vibratiles se détachent du volumineux reliquat plasmique et la formation des microgamètes est terminée. A ce mo-

ment la Caryotropha mesnilii est transformée en plusieurs boules plasmiques entourées de microgamètes mûrs; toutes ces boules, avec les éléments mâles, sont encore enfermées dans la cellule $h \circ te$  (fig. 5 a.).

b.

Un microgamète mûr a la forme d'une petite poire aplatie et un peu recourbée (fig. 5 b.). La plus grande partie de son corps est formée par le noyau; la partie protoplasmique et les cils se colorent assez fortement avec des colorants basiques; au point de l'insertion du cil vibratile postérieur, on peut remarquer un petit corpuscule qui se colore très fortement avec l'hématoxyline ferrique. Les microgamètes mûrs, pourvus des deux cils, peuvent se déplacer très rapidement et sont prêts à l'acte sexuel; ils sont mis en liberté après l'éclatement de la cellule-hôte et peuvent entrer en contact avec des cellules femelles.

Pour la fécondation, qui a lieu dans la cavité du corps de l'animal hôte, il est nécessaire que les gamètes des deux sortes quittent les cellules infestées.

La pénétration du gamète mâle dans la cellule femelle se fait par le micropyle resté ouvert dans la membrane entourant la coccidie. Un seul microgamète entre dans un macrogamète; sa tête formée du noyau se transforme en un fin réseau chromatique et entre en contact intime avec le réseau du noyau femelle. Le micropyle se ferme aussitôt après la pénétration du microgamète. Le noyau de la coccidie fécondée s'allonge si fortement dans le sens de la largeur de celle-ci qu'il en touche les deux faces opposées; le réseau chromatique dans son intérieur forme une tresse passant par toute sa longueur. Généralement, le noyau allongé occupe en ce moment, dans la cellule, le même endroit où auparavant se trouvait le ruban plasmique unissant le noyau coccidien avec le point de la surface du protoplasme où était placé le noyau gonflé de la cellule hypertrophiée.

A ce stade, les phénomènes de la fécondation sont finis; la coccidie, entourée d'une forte membrane, représente maintenant un o o c y st e typique. Le noyau dans son intérieur se reconstitue et commence à se diviser par une mitose très primitive en portions égales. Les noyaux fils se portent à la surface de l'oocyste et là ils se divisent à leur tour. Ce stade nous conduit à la formation des sporocystes laquelle se passe, sauf quelques particularités, de la même façon que chez les autres coccidies. Dans un oocyste, il se forme environ vingt ronds sporocystes entourés de très fortes membranes. Dans chacun des sporocystes, se développent 12 spor oz oïtes, situés sur un petit reliquat de différenciation. Les sporozoïtes issus des sporocystes se présentent sous la forme de cellules ovales de 10  $\mu$  de longueur et 4  $\mu$  de largeur; leur protoplasme est finement granulé, leurs noyaux sont très compacts. Ils servent à la propagation de l'infection parmi les autres animaux-hôtes.

La formation des sporozoïtes dans les sporocystes achève l'évolution sexuée de la *Caryotropha mesnilii*; dans son ensemble, elle se présente de la façon suivante:

Cocc. adulte indifférenc.  $\rightarrow$  Macrogamète réduit  $\longrightarrow$  Copulation

Cocc. adulte  $\rightarrow$  n. Microgamétocytes  $\rightarrow$  n. x Microgamètes  $\rightarrow \int_{-\infty}^{1} \int_{-\infty}^{\infty} a vec 1 \varphi$ 

 $\_$  12 y Sporozoïtes  $\leftarrow$  y Sporocystes  $\leftarrow$  Oocyste  $\leftarrow$ 

Chez la *Caryotropha mesnilii*, comme chez d'autres coccidies, les sporozoïtes issus des sporocystes peuvent se transformer en individus adultes; ces derniers, comme nous le savons, peuvent commencer aussi bien l'évolution sexuée que l'évolution asexuée. Ils représentent alors les stades indifférents de la coccidie.

Des deux cycles évolutifs que nous avons constatés chez la *Caryotropha mesnilii*, chacun présente des différences nettes avec les phénomènes analogues qui ont été déjà décrits chez d'autres coccidies. Dans cette note préliminaire, nous nous sommes bornés à la description des faits les plus importants dans la vie de la *Caryotropha*; nous nous proposons de donner, dans un travail définitif, les détails de l'évolution de cet animal, ainsi que d'examiner, au point de vue critique, les travaux relatifs à ce sujet.

Laboratoire d'Anatomie comparée de l'Université Jagellonnienne à Cracovie. Octobre 1902.

60. M. JEAN SOSNOWSKI. Przyczynek do fizyologii rozwoju much. (Contribution à l'étude de la physiologie du développement des mouches). Mémoire présenté par M. N. Cybulski m. t.

Dans l'évolution des mouches, le phénomène de l'hystolyse m'a semblé surtout intéressant à étudier au point de vue des transformations chimiques qui doivent s'accomplir à ce moment. Je n'ai

pu aborder, cette année, que quelques points de cette étude, lesquels me semblent pourtant assez intéressants à signaler.

Pour mes expériences, je me suis servi de larves et de cocons de la *Musca vomitoria* et de la *Lucilia caesar*. Je prenais les larves toujours au dernier stade de leur développement, c'est à dire au moment où elles cessent de manger de la viande et s'enferment dans la terre où elles se transforment en cocons dans l'espace de deux ou trois jours.

J'ai d'abord étudié les quantités d'acide carbonique éliminé par les larves. J'ai employé le dispositif expérimental suivant:

Dans un ballon A (fig. 1) je plaçais un poids déterminé de larves ou de cocons et je suspendais un petit tube B rempli d'acide



sulfurique (on indiquera plus loin la destination de cet acide) et un autre tube C rempli d'une solution de potasse caustique complètement dépourvue d'acide carbonique. Le ballon était soigneusement bouché avec un bouchon en caoutchouc traversé d'un tube qui reliait l'intérieur du ballon avec un ventilateur de Muller (D) qui à son tour était relié avec un réservoir (E) d'oxygène pur (sur l'eau). A mesure que la pression diminuait dans le ballon A, l'oxygène passait sous forme de petites bulles dans ce ballon à travers le ventilateur de Muller. La pression de l'oxygène dans le réservoir pouvait être facilement réglée en enfonçant celui-ci avec la main dans l'eau de facon que le niveau de l'eau à l'intérieur du réservoir fût toujours le même qu'à l'extérieur. Pour déterminer les quantités d'acide carbonique absorbé par la potasse, on le précipitait par une quantité convenable de chlorure de baryum. Le précipité était recueilli sur un filtre et dans le liquide filtré on déterminait la quantité de potasse restée libre en le titrant par du  $HCl(\frac{1}{5}N)$ . Bulletin III.

Ces analyses ont montré avant tout que les quantités d'acide carbonique éliminé diminuent à mesure que la larve approche de l'état de chrysalide. Par exemple, 30 gr. de larves ont éliminé pendant les premières 24 h. 1.072 d'acide carbonique, pendant les 24 h. suivantes 0.9645, ensuite 0.9036. Dans une autre expérience, 20 gr. de larves ont éliminé pendant la première journée 0.5846, 2-me journée 0.4924, 3-me journée 0.4531. 25 gr. de larves ont éliminé pendant la 1-re journée 0.8758; 2-me journée 0.7965. Comme les larves en expérience perdaient chaque jour un peu de leur poids, j'ajoutais dans les ballons des larves de même âge pour en avoir toujours un poids constant. Faute d'un régulateur convenable, il ne m'était pas possible de déterminer l'influence des variations de température sur l'élimination de l'acide carbonique. Il ne m'était pas non plus possible, cette année, faute d'un baromètre, de déterminer les quantités d'oxygène absorbé.

J'ai pu observer par contre l'influence de la lumière sur l'intensité de ces phénomènes, ce qui est intéressant à noter surtout parce que les larves des mouches sont dépourvues d'yeux. Ainsi, en exposant un ballon contenant des larves ou des cocons à la lumière diffuse du jour et en enveloppant l'autre de papier noir de façon à intercepter complètement l'accès de la lumière, j'ai noté les différences suivantes:

Qua cub	ntité de H( es, pour neu potasse cau	Cl en cent. itraliser la istique	Quantité cal- culée de CO <sub>2</sub>		Rapports de ces quantités	Observations	
-ORIIA	à la lumière	á Pobscurité	à la lum.	à l'obscur.	na shion		
I.	34	36.2	0.1432	0.1338	107:100	18 gr. de larves pendant 6 h.	
II.	18.3	19.8	0.2731	0.2667	102:100	30 gr. " " 6 h.	
<b>ш</b> .	24	39 au	0.2487	0.1844	162:100	28 gr. des mêmes larves que dans l'expérience I pendant 6 h.	
IV.	15.2	25.7	0.2864	0.2414	119:100	30 gr. de larves pendant 6 h.	
V.	36.7	52.8	0.1942	0.1252	155:100	28 gr. des mêmes larves que dans l'expérience IV pendant 6 h.	

Remarque. La quantité de potasse caustique employée pour absorber l'acide carbonique correspondait à 82 cc. de  $\text{HCl}(^{1}/_{5}N)$ 1 cc. de ce dernier correspond à 0.0042878 gr. de CO<sub>2</sub>. Les larves

qui avaient été maintenues pendant une journée à l'obscurité étaient étudiées pendant la journée suivante à la lumière. On égalisait toujours les poids de ces larves.

Le tableau ci-dessus nous apprend que la lumière augmente notablement les quantités d'acide carbonique éliminé; le rapport de l'acide carbonique éliminé dans les deux cas (à la lumière et à l'obscurité) se rapproche le plus de l'unité chez les larves relativement jeunes. Il augmente constamment jusqu'au moment de leur transformation en cocons.

On peut se demander si l'augmentation à la lumière des quantités d'acide carbonique éliminé est due à l'accélération des échanges sous l'action directe des rayons sur les tissus ou bien à l'augmentation des mouvements de l'organisme? Des expériences sur des cocons immobiles pourraient nous renseigner exactement sur ce sujet. Je n'ai pu faire jusqu'à présent qu'une seule expérience de ce genre; elle a donné les mêmes résultats que celles faites sur les larves. Ainsi 12 gr. de cocons ont éliminé pendant 7 h. à la lumière 0.0368, à l'obscurité 0.0334.

Dans le cours de mes expériences, j'ai été frappé par une forte odeur ammoniacale qui se dégageait des récipients renfermant une certaine quantité de mes larves. Je supposais que l'ammoniaque ne pouvait se dégager que sous l'influence de microbes de la putréfaction, mais j'ai dû reconnaître bientôt qu'il n'en était pas absolument ainsi. En effet, une certaine quantité de larves lavées à plusieurs reprises dans l'eau et dans une faible solution d'acide sulfurique. enfermées ensuite dans un ballon, dégageait encore des quantités notables d'ammoniaque. Un fragment de papier de tournesol rougi placé à l'orifice du ballon renfermant une certaine quantité de ces larves, soumises aux lavages que je viens d'indiquer, bleuissait en quelques moments. Sans qu'il nous soit possible de déterminer dès à présent le mécanisme de sa production. nous devons donc admettre que l'ammoniaque dégagé devait, dans ce cas, provenir de l'intérieur des larves elles-mêmes, et non du milieu dans lequel elles vivaient. Le dosage de l'ammoniaque était fait de la façon suivante: Au fond d'un ballon, on versait 20 cc. d'acide sulfurique titré; au dessus de cette nappe d'acide sulfurique, on suspendait une quantité pesée de larves dans un petit sac en mousseline et à côté de ce sac un tube contenant une solution de potasse caustique. Le ballon était fermé au moyen d'un bouchon

garni d'un tube étroit. Un morceau de papier de tournesol rougi placé à l'ouverture du tube m'a montré que l'ammoniaque dégagé ne quittait pas le ballon.

Les résultats de ces expériences sont réunis dans le tableau suivant:

Quantité de NaOH en cc. pour neutraliser l'acide sulfurique			Quantité d'amm	calculée oniaque	Rapports de ces	Observations
100-101	à la lumière	à l'obscurité	à la lum.	à l'obscur.	quantites	water man anider
Ι	17.1	18.2	0.00765	0.00399	191:100	45 gr. de vieilles larves pendant 7 h.
II	9.6	10.9	0.03457	0.03025	115:100	45 gr. de larves pendant 8 h.
III	11.4	15	<b>0</b> · <b>0</b> 2858	0.01662	172:100	43.5 gr. des mê- mes larves que dans l'expérience
17	10.2	12.3	0.03257	0.02559	127:100	Il pendant 9 h.

Remarque. 1 cc. d'acide sulfurique correspond à 1 cc. de NaOH et à 0.0033238 d'ammoniaque.

On constate donc que les quantités d'ammoniaque ainsi que celles d'acide carbonique dégagées diminuent régulièrement à partir du moment où les larves cessent de manger jusqu'au moment de leur transformation en cocons, et que les rapports entre les quantités d'ammoniaque dégagées à la lumière et à l'obscurité varient de la même façon que pour l'acide carbonique.

Les cocons examinés de la même manière que les larves dégagent également de l'ammoniaque, mais en quantité tellement faible que, faute d'un matériel suffisant, il m'a été impossible d'en déterminer les quantités.

En ce qui concerne le dégagement de l'acide carbonique par les cocons, les dosages faits toutes les 24 h. ont donné les résultats suivants:

	d.	В.
1. journée	0.07074	0.1046
2. "	0.03601	0.04545
3. "	0.02658	0.03516
4. "	0.02487	0.03001
5	0.02873	0.02272

	A.	<i>B</i> .
6. journée	0.02615	0.02830
7. "	0.02615	0.03258
8. "	0.03730	0.04265
9. "	0.04159	0.04588
10. "	0.05402	0.08575
11. "	0.05702	0.09947
12. "	0.09046	0.1055

La représentation graphique des résultats consignés dans ces tableaux (courbes A et B; fig. 2 et 3) nous permet de noter les



Fig. 2.

détails caractéristiques suivants. Pendant les premières 24 h., au moment où s'opère l'hystolyse complète des muscles, la courbe





descend rapidement; elle reste ensuite au même niveau pendant quelques jours, elle remonte au moment de l'apparition de l'imago et atteint la même hauteur qu'à l'origine au moment où la mouche complètement formée s'apprête à sortir du cocon. Les petits écarts entre les deux courbes proviennent probablement des différences d'âge des individus mis en expérience ce qu'il n'était pas possible d'éviter, ainsi que des petites variations de température dans les deux cas.

#### 61. PUBLICATIONS DE LA CLASSE.

Le Secrétaire dépose sur le bureau les dernières publications de la Classe:

- F. Eisenberg. Badania nad stracaniem się ciał białkowych pod wpływem swoistych precypityn. (Contribution à la connaissance des phénomènes de précipitation spécifique), 8-0, p. 25.
- E. Godlewski (jun). Regeneracya tubularii. (Sur la régénération des Tubularia), 8-0, 11 gravures, p. 17.
- A. Korczyński i L. Marchlewski. Studya nad izatyną. (Contribution à la Chimie de Visatine), 8-0, 3 planches, p. 21.
- L. Bier i L. Marchlewski. Absorbcya promieni ultrafioletowych przez barwiki żółciowe i proteinochrom. (L'absorption des rayons ultra-violets par les matières colorantes de la bile, l'urobiline et le protéinochrome), 8-0, 4 planches et 2 gravures p. 15.
- K. Żorawski. Uwaga o pochodnych nieskończenie wielkiego rzędu. (Remarques sur les dérivées d'ordre infini), 8-0, p. 6.
- K. Żorawski. O pewnych zmianach długości liniowych elementów podczas ruchu ciągłego układu materyalnych punktów. (Sur certaines variations des éléments linéaires pendant le mouvement d'un système continu de points), 8-0, p. 44.

Nakładem Akadennii Umiejętności. Pod redakcyą Członka delegowanego Wydziału matem.-przyr., Dra Władysława Natansona.

Kraków, 1902. – Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego

12 Listopada 1902.

#### 574

