

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 3.

Mars

1907.

- Sommaire: 12. M. S. ZAREMBA. L'équation biharmonique et une classe remarquable de fonctions fondamentales harmoniques.
13. M. A. BOLLAND. Sur la réaction du gaïac et de l'oxyhémoglobine.
14. M. E. JENTYS. Sur la nature chimique et la structure de l'amidon.

Séance du lundi 4 Mars 1907.

PRÉSIDENTE DE M. K. OLSZEWSKI.

12. M. S. ZAREMBA m. c. Równanie biharmonijne i pewien szczególny rodzaj funkcji harmonijnych zasadniczych. (*L'équation biharmonique et une classe remarquable de fonctions fondamentales harmoniques*).

I. Introduction p. 147. — II. Définition et existence des nouvelles fonctions harmoniques fondamentales p. 149. — III. Application des nouvelles fonctions fondamentales à l'intégration de l'équation biharmonique p. 156. — IV. Aire limitée par un cercle ou par deux cercles concentriques p. 159. — V. Aire elliptique p. 171.

I. Introduction.

§ 1. Considérons, dans le plan ou dans l'espace, un domaine (D) limité par une frontière (S). On sait que, sous le bénéfice de quelques hypothèses très générales quand à la nature du domaine (D), il est possible de lui faire correspondre de différentes manières un ensemble dénombrable de fonctions harmoniques¹⁾:

$$u_1, u_2, u_3, \dots \quad (1)$$

telles que toute fonction v . harmonique à l'intérieur du domaine (D) et vérifiant certaines conditions de continuité dans le voisinage de la frontière, puisse être représentée par la formule suivante:

$$v = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k u_k \quad (2)$$

où les c_k désignent des constantes.

¹⁾ Conformément à l'usage j'appelle „fonction harmonique dans un domaine“ toute fonction vérifiant l'équation de Laplace à l'intérieur de ce domaine.



Nous dirons que tout ensemble de fonctions tel que l'ensemble (1), constitue un système complet de fonctions fondamentales harmoniques relatives au domaine (D).

Il existe des fonctions fondamentales harmoniques qui sont particulièrement remarquables pour la raison suivante: connaissant le système complet de ces fonctions pour un certain domaine (D), on a non seulement le moyen de résoudre, pour ce domaine, le Problème de Dirichlet ainsi que celui où la fonction harmonique demandée, au lieu de prendre des valeurs périphériques données à l'avance admet, suivant la normale à la frontière, une dérivée ne différant que d'une constante d'une fonction donnée, mais encore celui qui consiste à calculer une fonction biharmonique¹⁾ dans le domaine (D), étant donnée la dérivée de cette fonction suivant la normale à la frontière, et les valeurs périphériques de la fonction elle-même.

Le but principal de ce mémoire est de déterminer dans certains cas particuliers les fonctions fondamentales dont je viens de parler. Je n'étudierai donc, pour le moment, la théorie générale de ces fonctions que d'une façon très sommaire, en me réservant de l'exposer sous une forme complète dans un travail sur la théorie générale de l'équation biharmonique.

Je déterminerai les fonctions fondamentales en question pour un domaine circulaire, pour une couronne limitée par deux cercles concentriques et pour un domaine elliptique.

J'obtiendrai par cela même, pour chacun de ces domaines, des solutions nouvelles²⁾ et élégantes des Problèmes mentionnés plus

¹⁾ A l'exemple de plusieurs auteurs j'appelle „fonction biharmonique“ toute intégrale de l'équation du 4-e ordre

$$\Delta^2 v = 0$$

où le symbole opératoire Δ est définie par l'équation symbolique:

$$\Delta = \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}.$$

²⁾ L'équation biharmonique a déjà fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux; on consultera en particulier les mémoires suivants:

Lauricella. Integrazione dell'equazione $\Delta^2 (\Delta^2 u) = 0$ in un campo di forma circolare. (Atti della R. Accademia delle scienze di Torino, vol. XXXI; a. 1896).

Levi-Civita. Sull'integrazione dell'equazione $\Delta \Delta = 0$. (Id.; vol. XXXIII; a. 1898).

haut. J'ajoute que la méthode suivie serait certainement applicable dans beaucoup d'autres cas.

II. Définition et existence des nouvelles fonctions fondamentales.

§ 2. Nous supposons que la frontière (S) du domaine (D) vérifie, suivant le nombre de dimensions de ce domaine, les hypothèses adoptées dans mon mémoire: „Sur l'intégration de l'équation $\Delta u + \xi u = 0$ “ (Journal de mathématiques pures et appliquées, 1902) ou dans mon mémoire: „Sur la fonction de Green et quelques-unes de ses applications“. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Novembre 1906).

Considérons deux points A et B du domaine (D) et désignons par $G(A, B)$ la valeur que prend en ces points la fonction de Green classique relative au domaine (D). Désignons en outre par T l'aire totale ou le volume total du domaine (D) et soit $h(A)$ la fonction des coordonnées du point A qui s'annule sur la frontière (S) du domaine (D) et qui vérifie, à l'intérieur de ce domaine, l'équation

$$\Delta h + \frac{1}{T} = 0, \quad (1)$$

où l'on a:

$$\Delta h = \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2},$$

ou

$$\Delta h = \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2}$$

suivant le nombre de dimensions du domaine (D).

Almansi. Integrazione della doppia equazione di Laplace. (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei; serie 5-a, vol. IX, 1900).

Tommaso Boggio. Integrazione dell'equazione $\Delta^2 \Delta^2 = 0$ in una area elitica. (Atti del R. Istituto Veneto (1900—1901).

Tommaso Boggio. Integrazione dell'equazione $\Delta^2 \Delta^2 = 0$ in una corona circolare e in uno strato sferico. (Atti del R. Instit. Veneto, T. LIX, 1899—1900).

Kojalowicz. Sur une équation aux dérivées partielles du 4-e ordre. (En langue russe). St. Pétersbourg, 1902.

On aura:

$$(2) \quad h(A) = \frac{1}{T} \int_{(D)} G(A, B) d\tilde{i}_B,$$

en désignant par $d\tilde{i}_B$ l'élément du domaine (D) relatif au point B .

Considérons une fonction quelconque $\Phi(A_1, A_2, \dots, A_n)$ des coordonnées des points (A_1, A_2, \dots, A_n) . Nous représenterons la dérivée suivant la normale à (S) de la fonction $\Phi(A_1, A_2, \dots, A_n)$ considérée comme fonction des coordonnées du point A_k au moyen du symbole:

$$(3) \quad \frac{d\Phi(A_1, A_2, \dots, A_k, \dots, A_n)}{dN_{A_k}}$$

et nous supposerons que la normale est dirigée vers l'intérieur du domaine (D) .

Cela posé, considérons la fonction $F(A, B)$ des coordonnées des points A et B qui, considérée comme fonction des coordonnées du point B jouit des propriétés suivantes:

- 1° Elle vérifie l'équation de Laplace à l'intérieur du domaine (D) .
- 2° Elle satisfait à la condition:

$$(4) \quad \int_{(D)} F(A, B) d\tilde{i}_B = 0,$$

où $d\tilde{i}_B$ représente comme plus haut, l'élément du domaine (D) relatif au point B .

- 3° Elle vérifie la condition aux limites que voici:

$$(5) \quad \frac{dF(A, B)}{dN_B} = \frac{dG(A, B)}{dN_B} - \frac{dh(B)}{dN_B}.$$

La fonction $F(A, B)$ existe, elle est déterminée sans ambiguïté, enfin elle est symétrique par rapport aux points A et B ; en d'autres termes on a identiquement:

$$F(A, B) = F(B, A).$$

On n'éprouvera aucune difficulté à s'assurer de l'exactitude des propositions précédentes.

§ 3. Désignons par $u(A)$ une fonction donnée des coordonnées du point A , harmonique à l'intérieur du domaine (D) et continue

même sur la frontière (S) de ce domaine. Cela posé considérons une fonction $v(A)$ des coordonnées du point A vérifiant l'équation fonctionnelle suivante:

$$v(A) + \lambda \int_{(D)} F(A, B) v(B) d\tilde{i}_B = u(A), \quad (6)$$

où λ représente un paramètre.

L'équation précédente est une équation fonctionnelle fredholmienne. On prouvera aisément soit en s'appuyant sur la belle théorie de M. Fredholm¹⁾ soit en appliquant la méthode de M. Poincaré²⁾ les propositions suivantes:

1° La fonction $v(A)$ existe, elle est une fonction harmonique des coordonnées du point A et, considérée comme fonction du paramètre λ , elle est une fonction analytique qui, à distance finie, n'admet pour points singuliers que des pôles simples, réels et positifs.

2° Si l'on désigne par λ' un pôle de la fonction $v(A)$, le résidu correspondant $V(A)$ satisfait à l'équation fonctionnelle

$$V(A) + \lambda' \int_{(D)} V(B) F(A, B) d\tilde{i}_B = 0. \quad (7)$$

3° Toute fonction continue $V(A)$ vérifiant une équation fonctionnelle de la forme (7) est nécessairement une fonction harmonique, combinaison linéaire et homogène à coefficients constants d'un nombre fini de termes pris dans une certaine suite infinie de fonctions harmoniques réelles:

$$V_1(A), V_2(A), V_3(A) \dots, \quad (8)$$

jouissant des propriétés suivantes:

A) On a:

$$V_k(A) + \lambda_k \int_{(D)} V_k(B) F(A, B) d\tilde{i}_B \quad (k = 1, 2, 3 \dots) \quad (9)$$

en désignant par λ_k une constante nécessairement positive et que nous appellerons nombre caractéristique de la fonction V_k .

¹⁾ Sur une classe d'équations fonctionnelles. Acta mathematica 1903. Voir aussi un mémoire de l'année 1899 cité dans ce travail.

²⁾ Sur les équations de la Physique. Rendiconti del Circolo matematico di Palermo 1894.

B) Il n'existe aucune relation linéaire et homogène à coefficients constants entre un nombre fini de fonctions faisant partie de la suite (8).

C) L'inégalité

$$(10) \quad k \neq k'$$

entraîne les relations suivantes:

$$(11) \quad \int_{(D)} V_k V_{k'} d\bar{i} = \int_{(S)} \frac{dV_k}{dN} V_{k'} ds = \int_{(S)} \frac{dV_{k'}}{dN} V_k ds = 0.$$

D) On a:

$$(12) \quad \int_{(D)} V_k^2 d\bar{i} = 1.$$

E) On a:

$$(12 a) \quad \int_{(D)} V_k d\bar{i} = 0 \quad (k = 1, 2, 3 \dots)$$

F) On a:

$$(13) \quad \lambda_k \leq \lambda_{k+1} \quad (k = 1, 2, 3 \dots)$$

G) La suite:

$$(14) \quad \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$$

est indéfiniment croissante; elle ne peut donc contenir qu'un nombre limité de termes ayant une même valeur.

4° D'après ce qui précède, toute fonction continue $V(A)$ vérifiant une équation fonctionnelle de la forme (7) peut être représentée au moyen d'une formule de la forme:

$$(15) \quad V(A) = C_1 V_p(A) + C_2 V_{p+1}(A) + \dots + C_q V_{p+q-1}(A)$$

en désignant par C_1, C_2, \dots, C_q des coefficients constants. On vérifiera sans peine que l'on aura alors:

$$(16) \quad \lambda' = \lambda_k \quad (k = p, p+1, \dots, p+q-1).$$

$$(17) \quad C_i = \int_{(D)} V V_{p+i-1} d\bar{i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, q).$$

5° La fonction $V(A)$ que nous venons d'envisager étant considérée comme le résidu relatif à un pôle λ' de la fonction $v(A)$ définie par l'équation (6), les coefficients C_i dans la formule (15) auront les valeurs suivantes:

$$C_i = -\lambda_k \int_{(D)} u V_{r+i-1} d\bar{i} \quad (i = 1, 2, 3 \dots q). \quad (18)$$

6° La fonction $v(A)$, définie par l'équation (6) et considérée comme fonction du paramètre λ , admet effectivement un pôle au moins, à moins que l'on n'ait identiquement:

$$\int_{(D)} u(B) F(A, B) d\bar{i}_B = 0. \quad (19)$$

§ 4. N'ayant pas l'intention de développer ici d'une façon complète la théorie ébauchée au § précédent, je me bornerai à énoncer sans démonstration les théorèmes suivants.

Théorème I. Soit $u(A)$ une fonction donnée, harmonique à l'intérieur du domaine (D) et continue sur la frontière. Désignons par T l'aire totale du domaine (D) ou, si le domaine considéré avait trois dimensions, le volume de ce domaine et, en représentant par $d\bar{i}$ un élément du domaine en question, posons:

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= \frac{1}{T} \int_{(D)} u d\bar{i} \\ c_k &= \int_{(D)} u V_k d\bar{i} \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Lorsque la série:

$$c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(A) \quad (21)$$

est uniformément convergente dans toute l'étendue du domaine (D) , on a:

$$u(A) = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(A). \quad (22)$$

Théorème II. Lorsque l'intégrale:

$$(23) \quad \int_{(D)} u^2 d\bar{i}$$

a un sens, on a¹⁾:

$$(24) \quad \int_{(D)} u^2 d\bar{i} \geq T c_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2.$$

Théorème III. Lorsque le point A varie à l'intérieur du domaine (D) de façon que sa plus courte distance à la frontière admette une limite inférieure non nulle, la série:

$$(25) \quad \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ V_k(A) \right\}^2$$

reste uniformément convergente.

Théorème IV. Lorsque l'intégrale (23) a un sens et lorsqu'en outre la relation (24) prend la forme:

$$(26) \quad \int_{(D)} u^2 d\bar{i} = T c_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2,$$

on a la formule suivante:

$$(27) \quad u(A) = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(A)$$

la série du second membre étant absolument et uniformément convergente pour tout ensemble de positions du point A où la plus courte distance de ce point à la frontière du domaine (D) admet une limite inférieure non nulle; sur la frontière (S) elle-même du domaine (D) , la série considérée pourra être divergente.

On peut encore démontrer ceci: la relation (26) a toujours lieu dans le cas où la fonction u reste continue sur la frontière du domaine (D) ; elle a même lieu dans certains cas où la fonction u cesse d'être continue sur la frontière du domaine considéré. J'ajoute que, dans les cas particuliers qui seront considérés plus loin, la re-

¹⁾ Voir Stekloff. Sur certaines égalités générales communes à plusieurs séries de fonctions souvent employées dans l'Analyse. Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg 1904).

lation (26) est, comme je le démontrerai plus bas, vérifiée sous la seule condition que l'intégrale (23) ait un sens.

Les fonctions (8) sont précisément les nouvelles fonctions fondamentales dont il a été question dans l'introduction.

§ 5. Désignons par $\sigma(E)$ la valeur en un point E de la frontière (S) du domaine (D) d'une fonction continue donnée définie sur (S) et envisageons les deux problèmes où il s'agirait de déterminer une fonction $u(A)$, harmonique dans le domaine (D) , de façon qu'en tout point E situé sur (S) , l'on ait:

$$u(F) = \sigma(E) \quad (28)$$

ou

$$\frac{du}{dN_F} = \sigma(E) + \text{Const.} \quad (29)$$

Dans les deux cas la fonction u sera continue même sur la frontière (S) du domaine (D) . Donc, d'après ce que nous avons vu à la fin du § précédent, il sera possible de la développer en une série de la forme (27). Par conséquent, dans les deux cas, la solution se ramène au calcul des constantes:

$$c_0, c_1, c_2, \dots \quad (30)$$

Considérons d'abord le cas où la fonction demandée doit satisfaire à la condition (28). La première des équations (20) et la formule (2) donnent:

$$c_0 = \int_{(S)} \sigma \frac{dh}{dN} ds \quad (31)$$

Les autres équations du système (20) et les équations (9) donnent:

$$c_k = - \frac{1}{\lambda_k} \int_{(S)} \sigma \frac{dV_k}{dN} ds \quad (32)$$

en tenant compte de l'équation (5), des relations (12 a) et de l'équation (28).

Passons au cas où la fonction demandée doit vérifier l'équation (29). La constante c_0 restera évidemment arbitraire; quant aux autres constantes, on s'assurera sans peine qu'elles pourront être calculées au moyen des formules suivantes:

$$(33) \quad c_k = -\frac{1}{\lambda_k} \int_{(S)} \sigma V_k ds \quad (k = 1, 2, 3 \dots)$$

En résumé, dans les deux cas, il est possible de calculer facilement au moyen des données les coefficients de la série (27). Donc nos fonctions fondamentales fournissent bien la solution de chacun des problèmes que nous venons de considérer, à condition toutefois que l'on connaisse la fonction h ou au moins la quantité $\frac{dh}{dN}$.

Voici maintenant une question qui se présente d'elle-même: la fonction u étant parfaitement déterminée, en est-il de même des coefficients:

$$c_0, c_1, c_2, \dots$$

de la série (27)? On prouvera sans peine qu'il faut répondre par l'affirmative dans le cas où l'intégrale (23) a un sens et où l'on exige que l'intégrale:

$$\int_D \left\{ \sum_{k=1}^p c_k V_k \right\}^2 d\tilde{t}$$

ne croisse pas indéfiniment en même temps que le nombre p .

III. Application des nouvelles fonctions fondamentales à l'intégration de l'équation biharmonique.

§ 6. Soit à déterminer une fonction v biharmonique à l'intérieur du domaine (D) et vérifiant à la frontière (S) les conditions suivantes:

$$(1) \quad v = \sigma,$$

$$(2) \quad \frac{dv}{dN} = \sigma_1$$

en désignant par σ et σ_1 des fonctions continues données définies sur (S).

Définissons la fonction u au moyen de l'équation:

$$(3) \quad \Delta v + u = 0.$$

La fonction u sera évidemment harmonique à l'intérieur du domaine (D).

Dans beaucoup de cas, il est possible de prévoir à l'avance que l'intégrale:

$$\int_{(D)} u^2 d\tilde{i}$$

a un sens et que la fonction u peut être représentée par la série (27) du chapitre précédent, les coefficients ayant les valeurs (20).

C'est ce qui arrive notamment, comme je le démontre dans un mémoire que je compte publier ultérieurement, dans le cas qui se présente quand on étudie l'équation d'une plaque élastique encadrée.

Quoi qu'il en soit, supposons que la fonction u vérifie les conditions précédentes et proposons-nous de calculer les coefficients de la série (27) au moyen des données. A cet effet, désignons pour un moment par V une fonction quelconque harmonique à l'intérieur du domaine (D) . Le théorème de Green nous donne:

$$\int_{(D)} V \Delta v d\tilde{i} + \int_{(S)} V \frac{dv}{dN} ds = \int_{(S)} v \frac{dV}{dN} ds,$$

d'où:

$$\int_{(D)} u V d\tilde{i} = \int_{(S)} V \sigma_1 ds - \int_{(S)} \sigma \frac{dV}{dN} ds \quad (4)$$

en vertu de (1), (2) et (3).

Reportons-nous aux formules (20) du chapitre précédent et, dans l'équation (4) remplaçons V successivement par $\frac{1}{T}$ et V_k . Il viendra:

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= \frac{1}{T} \int_{(D)} \sigma_1 ds \\ c_k &= \int_{(S)} \left\{ V_k \sigma_1 - \sigma \frac{dV_k}{dN} \right\} ds \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Cela posé la formule (27) du chapitre précédent et l'équation (3) de ce chapitre nous donnent:

$$(6) \quad v(A) = \int_{(S)} \sigma(E) \frac{dG(A, E)}{dN_E} ds_E + \int_{(D)} \left\{ c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(B) \right\} G(A, B) d\tilde{i}_B,$$

en désignant comme précédemment par $G(A, B)$ la fonction de Green. Or, d'après ce que l'on a vu au § 5, on a:

$$(7) \quad \int_{(S)} \sigma(E) \frac{dG(A, E)}{dN_E} ds_E = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty} A_k V_k(A),$$

en posant:

$$(8) \quad \begin{cases} A_0 = \int_{(S)} \sigma \frac{dh}{dN} ds \\ A_k = -\frac{1}{\lambda_k} \int_{(S)} \sigma \frac{dV_k}{dN} ds \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \end{cases}$$

Observons maintenant qu'en vertu du théorème II du chapitre précédent, la série:

$$(5) \quad \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2$$

est convergente. D'autre part il est aisé de voir que, lorsque la série précédente est convergente, la série:

$$c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(A)$$

peut être intégrée terme à terme tout comme si elle était uniformément convergente.

Il résulte de tout cela que l'on aura:

$$(10) \quad \int_{(D)} \left\{ c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(B) \right\} G(A, B) d\tilde{t}_B = T \cdot c_0 h(A) + \\ + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \int_{(D)} V_k(B) G(A, B) d\tilde{t}_B.$$

Remarquons en passant que la série formant le second membre de cette équation est, on le prouvera sans peine, uniformément convergente dans tout le domaine (D) .

Les équations (6), (7) et (10) donnent:

$$v(A) = A_0 + T c_0 h(A) + \sum_{k=1}^{\infty} \left(A_k V_k(A) + c_k \int_{(D)} V_k(B) G(A, B) d\tilde{i}_B \right). \quad (11)$$

Le second membre de cette équation ne contient que des éléments connus. En effet les constantes A_k et c_k sont déterminées par les formules (5) et (8), les fonctions $h(A)$ et $V_k(A)$ sont connues par hypothèse et la fonction $G(A, B)$ doit aussi être considérée comme connue puisque nous avons vu au § 5 que la solution du Problème de Dirichlet peut être exprimée au moyen de la fonction $h(A)$ et des fonctions $V_k(A)$. Il résulte de là que la formule (11) offre bien une solution générale du Problème fondamental de la théorie de l'équation biharmonique.

§ 7. On s'assurera avec la plus grande facilité qu'au point de vue du Problème fondamental relatif à l'équation biharmonique, les fonctions fondamentales V_k pourraient, sans inconvénient, être remplacées par tout autre système complet de fonctions fondamentales harmoniques:

$$\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots$$

pourvu que l'inégalité:

$$k \neq k'$$

entraîne la relation:

$$\int_{(D)} \Phi_k \Phi_{k'} d\tilde{i} = 0.$$

Il est clair que cette remarque permettra, dans beaucoup de cas, de pousser jusqu'au bout la solution du Problème considéré au § précédent.

IV. Aire limitée par un cercle ou par deux cercles concentriques.

§ 8 Commençons par faire une remarque qui nous sera utile dans chacun des cas particuliers que nous allons envisager. Supposons que, pour le domaine considéré (D) , on connaisse un système complet de fonctions fondamentales harmoniques:

$$u_1, u_2, u_3 \dots \quad (1)$$

jouissant des propriétés suivantes:

1) L'inégalité:

$$(2) \quad k \neq k'$$

entraîne la relation:

$$(3) \quad \int_{(S)} u_k \frac{du_{k'}}{dN} ds = \int_{(S)} u_{k'} \frac{du_k}{dN} ds = 0$$

en désignant par ds l'élément de la frontière (S) du domaine (D) .

2) On a:

$$(4) \quad \int_{(D)} u_k d\tilde{t} = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

en désignant par $d\tilde{t}$ l'élément du domaine (D) ,

3) On a:

$$(5) \quad - \int_{(S)} u_k \frac{du_k}{dN} ds = 1 \quad (k = 1, 2, 3, \dots).$$

4) Lorsque une fonction harmonique à l'intérieur du domaine (D) est continue sur la frontière (S) de ce domaine, elle est développable en une série à coefficients constants de la forme:

$$u = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k u_k$$

qui, sans nécessairement rester convergente sur la frontière (S) du domaine (D) , se comporte cependant sur (S) de telle sorte que l'intégrale:

$$(6) \quad \int_{(S)} \left\{ u - c_0 - \sum_{k=1}^p c_k u_k \right\}^2 ds$$

tende vers zéro lorsque p croît indéfiniment.

On reconnaîtra aisément en se reportant à la définition de la fonction $F(A, B)$ (§ 2), que l'on aura:

$$(7) \quad F(A, B) = - \sum_{k=1}^{\infty} u_k(A) u_k(B).$$

En outre on s'assurera aisément qu'au point de vue de l'inté-

gration, la série précédente se comportera comme si elle était uniformément convergente par rapport à tout ensemble de positions des points A et B dans le domaine (D) , tel que la distance de l'un d'eux à la frontière ait une limite inférieure non nulle.

Il est évident que si les fonctions (1) ne vérifiaient pas les relations (4) et (5) mais vérifiaient toutes les autres hypothèses énoncées tout à l'heure, il serait toujours possible de déterminer des constantes α_k et β_k telles qu'en changeant $\alpha_k u_k + \beta_k$ en u_k , on obtienne un système complet de fonctions fondamentales vérifiant toutes les hypothèses précédentes.

§ 9. Considérons maintenant le cas, où le domaine (D) serait limité par un cercle (C) de rayon r . Prenons le centre O du cercle (C) pour origine d'un système de coordonnées polaires ϱ, θ . On pourra prendre:

$$u_{2k-1} = \frac{\varrho^k \sin k \theta}{r^k \sqrt{k \pi}}; \quad u_{2k} = \frac{\varrho^k \cos k \theta}{r^k \sqrt{k \pi}} \\ k = 1, 2, 3 \dots$$

Eu égard à ce fait que, dans le cas actuel, l'inégalité:

$$j \neq j'$$

entraîne la relation:

$$\int_{(D)} u_j u_{j'} d\bar{i} = 0,$$

on trouve de suite:

$$\left. \begin{aligned} V_{2k-1} &= \frac{1}{r^{k+1}} \sqrt{\frac{2(1+k)}{\pi}} \varrho^k \sin k \theta \\ V_{2k} &= \frac{1}{r^{k+1}} \sqrt{\frac{2(1+k)}{\pi}} \varrho^k \cos k \theta \\ \lambda_{2k-1} &= \lambda_{2k} = \frac{2k(1+k)}{r^2} \end{aligned} \right\} k = 1, 2, 3 \dots \quad (8)$$

§ 10. Il est aisé de voir que la relation (26) du Chapitre II est, dans le cas du cercle, vérifiée sous l'unique condition que la fonction u , harmonique à l'intérieur du cercle, soit telle que l'intégrale figurant au premier nombre de l'égalité considérée, ait un sens. En effet, d'après les premiers principes de la théorie des fonctions harmoniques, on aura:

$$(9) \quad u(A) = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (A_{2k-1} \sin k\theta + A_{2k} \cos k\theta) \rho^k,$$

où les A_j sont des constantes et où la série du second membre est absolument et uniformément convergente pourvu que la variable ρ vérifie l'inégalité:

$$\rho \leq r',$$

en désignant par r' une longueur inférieure au rayon r du cercle considéré, mais aussi voisine de cette limite que l'on voudra.

Cela posé, il suffira d'envisager l'intégrale:

$$\int_{(D')} u^2 d\tilde{i}$$

étendue au domaine (D') limité par un cercle concentrique au cercle considéré et de rayon plus petit que lui, pour établir au moyen d'un passage aux limites n'offrant aucune difficulté, la relation qu'il s'agit de démontrer.

Voici une conséquence intéressante du théorème qui vient d'être démontré: soit u une fonction donnée harmonique à l'intérieur d'un cercle donné (C) , telle que l'intégrale:

$$\int_{(D)} u^2 d\tilde{i}$$

étendue au domaine (D) limité par le cercle (C) , ait un sens, mais d'ailleurs quelconque; il sera possible de faire correspondre à toute quantité positive ε différente de zéro, mais aussi petite que l'on voudra, une fonction v , harmonique dans un domaine contenant dans son intérieur tout le cercle (C) et telle que l'on ait:

$$(10) \quad \int_{(D)} (u-v)^2 d\tilde{i} < \varepsilon.$$

En effet, il suffira manifestement d'égaliser la fonction v à la somme des n premiers termes de la série (27) du Chapitre II en ayant soin d'attribuer une valeur assez grande à l'entier n pour que l'inégalité (10) soit vérifiée. L'expression de la fonction v obtenue de cette façon sera évidemment harmonique dans toute portion finie du plan.

§ 11. Les théorèmes du § précédent peuvent être aisément éten-

du cas d'un domaine quelconque (D) limité par un seul contour régulièrement analytique en chacun de ses points. En effet considérons quatre variables réelles ξ , η , x et y , ainsi que les variables complexes;

$$\zeta = \xi + i\eta$$

$$z = x + iy$$

et supposons que l'équation:

$$z = f(\zeta) \quad (11)$$

réalise la représentation conforme du domaine limité par le cercle:

$$\xi^2 + \eta^2 = 1 \quad (12)$$

sur le domaine considéré (D). Soit u une fonction harmonique donnée, définie à l'intérieur du domaine (D), telle que l'intégrale:

$$\int_{(D)} u^2 d\bar{i} \quad (13)$$

ait un sens mais d'ailleurs quelconque.

Désignons par v une fonction harmonique à l'intérieur du domaine (D), continue sur la frontière de ce domaine et que nous nous réservons de déterminer tout à l'heure. Envisageons l'intégrale:

$$I = \iint_{(D)} (u-v)^2 dx dy \quad (14)$$

et observons que l'équation (11) permet de transformer l'intégrale précédente par l'introduction des nouvelles variables ξ , η . Le résultat de cette transformation pourra s'écrire ainsi:

$$I = \iint_{(\mathcal{D})} (u-v)^2 \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \right)^2 \right\} d\xi d\eta \quad (15)$$

où l'intégration devra être étendue à toute l'aire (\mathcal{D}) limitée par le cercle (12). Eu égard à l'hypothèse adoptée au sujet de la frontière du domaine (D), il existera certainement une constante positive finie M telle que l'on ait:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \right)^2 \leq M \quad (16)$$

pour toutes les positions du point (ξ, η) à l'intérieur du cercle (12). Les relations (15) et (16) donnent:

$$(17) \quad I < M \int_{(\mathfrak{S})} (u-v)^2 d\xi d\eta.$$

Soit ε un nombre positif non nul aussi petit que l'on voudra. On pourra déterminer (§ précédent) la fonction v de façon que l'on ait:

$$(18) \quad \int_{(\mathfrak{S})} (u-v)^2 d\xi d\eta < \frac{\varepsilon}{M}$$

et que de plus la fonction v considérée comme fonction des variables ξ et η soit une fonction harmonique à l'intérieur de toute portion finie du plan. La fonction v ayant cette valeur, elle jouira, quand on la regardera comme fonction des variables x et y des propriétés suivantes:

1° On aura:

$$(19) \quad \int_{(D)} (u-v)^2 d\bar{i} < \varepsilon,$$

comme cela résulte des relations (14), (17) et (18).

2° La fonction v sera harmonique à l'intérieur d'un certain domaine à l'intérieur duquel se trouve le domaine (D) .

Donc le théorème énoncé à la fin du paragraphe précédent a reçu l'extension annoncée.

Reste à prouver que la relation (26) du Chapitre II est vérifiée pourvu que l'intégrale qui en forme le premier membre ait un sens. A cet effet, conservons aux lettres u et v leurs significations de tout à l'heure et posons:

$$(20) \quad u = v + R.$$

Les quantités $C_j = c_j$ étant déterminées au moyen des formules (20) du Chapitre II, on aura:

$$(21) \quad C = A_j + B_j, \quad (j = 0, 1, 2 \dots)$$

en posant:

$$A_0 = \frac{1}{T} \int_{(D)} v d\bar{i}; \quad B_0 = \frac{1}{T} \int_{(D)} R d\bar{i}$$

$$A_k = \int_{(D)} v V_k d\bar{i}; \quad B_k = \int_{(D)} R V_k d\bar{i}.$$

D'après une remarque faite à la suite du Théorème IV du Ch. II, on aura:

$$\int_{(D)} v^2 d\bar{i} = T A_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} A_k^2.$$

Par conséquent:

$$\begin{aligned} \int_{(D)} u^2 d\bar{i} &= \int_{(D)} v^2 d\bar{i} + 2 \int_{(D)} v R d\bar{i} + \int_{(D)} R^2 d\bar{i} = \int_{(D)} v^2 d\bar{i} + 2 \int_{(D)} u R d\bar{i} - \\ &- \int_{(D)} R^2 d\bar{i} = T(C_0 - B_0)^2 + \sum_{k=1}^{\infty} (C_k - B_k)^2 + 2 \int_{(D)} u R d\bar{i} - \int_{(D)} R^2 d\bar{i}, \end{aligned}$$

ou bien:

$$\begin{aligned} \int_{(D)} u^2 d\bar{i} &= T C_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2 - 2 T C_0 B_0 - 2 \sum_{k=1}^{\infty} C_k B_k + \quad (22) \\ &+ T B_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k^2 + 2 \int_{(D)} u R d\bar{i} - \int_{(D)} R^2 d\bar{i}. \end{aligned}$$

Nous aurons:

$$\left\{ \int_{(D)} u R d\bar{i} \right\}^2 < \int_{(D)} u^2 d\bar{i} \int_{(D)} R^2 d\bar{i} = I \int_{(D)} R^2 d\bar{i}.$$

$$\left\{ T B_0 C_0 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k C_k \right\}^2 < \left\{ T B_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k^2 \right\} \left\{ T C_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2 \right\}.$$

Il résulte en outre du Th. II du Ch. II que l'on a:

$$\begin{aligned} \int_{(D)} R^2 d\bar{i} &\geq T B_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k^2 \\ I = \int_{(D)} u^2 d\bar{i} &\geq T C_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2. \end{aligned}$$

En s'appuyant sur ces relations ainsi que sur l'inégalité:

$$\int_{(D)} R^2 d\bar{i} < \varepsilon$$

qui résulte de (19) et (20) on trouve:

$$\left| \int_D u R d\bar{i} \right| < \sqrt{I} \cdot \varepsilon$$

$$\left| T B_0 C_0 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k C_k \right| < \sqrt{I} \cdot \varepsilon$$

$$0 \leq \int_{(D)} R^2 - T B_0^2 - \sum_{k=1}^{\infty} B_k^2 < \varepsilon$$

Ces inégalités et l'équation (22) donnent:

$$\left| \int_{(D)} u^2 d\bar{i} - T C_0^2 - \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2 \right| < 4 \sqrt{I} \cdot \varepsilon + \varepsilon.$$

Cette inégalité devant subsister pour toute valeur positive et non nulle de ε , on aura nécessairement:

$$\int_{(D)} u^2 d\bar{i} = T C_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2.$$

C'est ce que nous voulions établir.

§ 12. Considérons un domaine (D) dont la frontière totale (S) se compose de deux cercles concentriques (C_1) et (C_2) de rayons r_1 et r_2 . Nous admettrons que:

$$r_1 < r_2$$

et nous poserons:

$$(23) \quad \theta = \frac{r_1}{r_2},$$

ce qui donnera:

$$(24) \quad \theta < 1.$$

Le centre commun des deux cercles étant pris pour origine des coordonnées rectangulaires x et y , posons:

$$x = \rho \cos \varphi$$

$$y = \rho \sin \varphi$$

en introduisant les coordonnées polaires ρ et φ . On sait que l'ensemble des fonctions:

$$(25) \quad \log \rho, \rho^k \sin k \varphi, \rho^k \cos k \varphi, \rho^{-k} \sin k \varphi, \rho^{-k} \cos k \varphi$$

$$(k = 1, 2, 3, \dots)$$

peut, au sens du § 1, être considéré comme un système complet de fonctions fondamentales harmoniques relatives au domaine con-

sidéré. Par conséquent il en sera de même de l'ensemble de fonctions suivants:

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= a_0 \log \varrho + b_0 \\ v_{4k-2} &= \left\{ a_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k + b_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \right\} \sin k \varphi \\ v_{4k-1} &= \left\{ a'_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k + b'_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \right\} \sin k \varphi \\ v_{4k} &= \left\{ a''_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k + b''_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \right\} \cos k \varphi \\ v_{4k+1} &= \left\{ a'''_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k + b'''_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \right\} \cos k \varphi \\ &\quad (k = 1, 2, 3, \dots), \end{aligned} \right\} (26)$$

en prenant la détermination positive du radical $\sqrt{r_1 r_2}$ et en désignant par:

$$a_0, a_k, a'_k, a''_k, a'''_k, b_0, b_k, b'_k, b''_k, b'''_k \quad (26 a)$$

des constantes assujetties seulement à vérifier les inégalités suivantes:

$$\left. \begin{aligned} a_0 &\neq 0 \\ a_k b'_k - a'_k b_k &\neq 0 \quad (j = 1, 2, 3, \dots) \\ a''_k b'''_k - a'''_k b''_k &\neq 0 \end{aligned} \right\} (27)$$

Cherchons à déterminer les constantes (26 a) de façon que l'on ait:

$$\int_{(D)} v_j d\bar{i} = 0 \quad (28)$$

$$- \int_{(S)} \frac{dv_j}{dN} v_j ds = \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v_j}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_j}{\partial y} \right)^2 \right\} d\bar{i} = 1 \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (29)$$

et qu'en outre l'inégalité:

$$j \neq j' \quad (30)$$

entraîne les deux égalités suivantes:

$$\int_{(D)} v_i v_j d\bar{i} = 0 \quad (31)$$

$$\int_{(S)} v_j \frac{dv_{j'}}{dN} ds = \int_{(D)} \left\{ \frac{\partial v_j}{\partial x} \frac{\partial v_{j'}}{\partial x} + \frac{\partial v_j}{\partial y} \frac{\partial v_{j'}}{\partial y} \right\} d\bar{i} = 0. \quad (32)$$

On trouve tout d'abord:

$$(33) \quad v_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi \log \frac{1}{\theta}}} \left\{ \log \frac{r_2}{\varrho} - \frac{\theta^2 \log \theta}{1-\theta^2} - \frac{1}{2} \right\},$$

où l'on peut prendre n'importe laquelle des deux déterminations du radical.

Pour déterminer les autres v_j , j'observe que, pour $j \geq 2$, la condition (28) sera satisfaite de quelque façon que l'on choisisse les constantes (26 a). J'observe de plus que les relations (31) et (32) seront visiblement aussi satisfaites pour toutes les valeurs des constantes (26 a) pourvu que la quantité $|j-j'|$ ne se réduise pas à l'unité et, qu'en même temps, le plus petit des nombres j et j' ne soit pas pair.

En partant de ces remarques on arrive aisément au résultat suivant: pour que l'inégalité (30) entraîne les relations (31) et (32), il est nécessaire et suffisant que l'on ait:

$$a_k a_k' + b_k b_k' = 0$$

$$\frac{a_k a_k'}{k+1} \frac{\theta^{-(k+1)} - \theta^{k+1}}{\theta^{-1} - \theta^{+1}} + a_k b_k' + a_k' b_k + \frac{b_k b_k'}{k-1} \frac{\theta^{-k+1} - \theta^{k-1}}{\theta^{-1} - \theta^{+1}} = 0,$$

en convenant de lever l'indétermination qui se présente pour $k=1$ suivant la règle ordinaire, et que soient vérifiées les équations que l'on déduirait des précédentes en remplaçant:

$$a_k, a_k', b_k \text{ et } b_k' \text{ par } a_k'', a_k''', b_k'' \text{ et } b_k'''.$$

Il résulte de là que les deux rapports:

$$(34) \quad \frac{a_k}{b_k} \text{ et } \frac{a_k'}{b_k'}$$

sont racines de l'équation:

$$(35) \quad Z^2 - Z \left\{ \frac{1}{k+1} \frac{\theta^{-(k+1)} - \theta^{k+1}}{\theta^{-1} - \theta^{+1}} - \frac{1}{k-1} \frac{\theta^{-k+1} - \theta^{k-1}}{\theta^{-1} - \theta^{+1}} \right\} - 1 = 0$$

et qu'il en est de même des rapports:

$$(36) \quad \frac{a_k''}{b_k''} \text{ et } \frac{a_k'''}{b_k'''}$$

Désignons par ψ_k l'arc compris entre $-\frac{\pi}{4}$ et $+\frac{\pi}{4}$ défini par l'équation:

$$tg 2 \psi_k = \frac{2 (1-k^2) (1-\theta^2)}{k (\theta^k + \theta^{-k}) (1-\theta^2) + (\theta^k - \theta^{-k}) (1+\theta^2)} \quad (37)$$

L'une des racines de l'équation (35) sera égale à $tg \psi_k$ et l'autre à $-cotg \psi_k$. Il est évident d'ailleurs que chacun des rapports $\frac{a_k}{b_k}$ et $\frac{a_k''}{b_k''}$ peut être regardé comme l'une quelconque des racines de l'équation (35). On aura donc quatre solutions mais on reconnaîtra immédiatement que, aux notations près, elles seront identiques.

Pour fixer les notations nous poserons:

$$\left. \begin{aligned} \frac{a_k''}{b_k''} &= \frac{a_k}{b_k} = tg \psi_k \\ \frac{a_k'''}{b_k'''} &= \frac{a_k'}{b_k'} = -cotg \psi_k. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Pour $k=1$, les formules (38) devront être conservées, mais la formule (37) devra être remplacée par la suivante:

$$tg 2 \psi_1 = \frac{4 \theta (1-\theta^2)}{\theta^4 - 4 \theta^2 \log \theta - 1}$$

Il ne reste plus qu'à satisfaire aux conditions (29). Ces conditions détermineront au signe près chacun des quatre systèmes de coefficients:

$$a_k, b_k; a_k', b_k'; a_k'', b_k''; a_k''', b_k'''$$

et en disposant convenablement des signes restés arbitraires, on trouve:

$$\left. \begin{aligned} v_{4k-2} &= c_k \left\{ \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k \sin \psi_k + \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \cos \psi_k \right\} \sin k \varphi \\ v_{4k-1} &= c_k \left\{ \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k \cos \psi_k - \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \sin \psi_k \right\} \sin k \varphi \\ v_{4k} &= c_k \left\{ \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k \sin \psi_k + \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \cos \psi_k \right\} \cos k \varphi \\ v_{4k+1} &= c_k \left\{ \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k \cos \psi_k - \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \sin \psi_k \right\} \cos k \varphi \\ 0 < c_k &= \sqrt{\frac{\theta^k}{\pi k (1-\theta^{2k})}} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

$$(k = 1, 2, 3 \dots)$$

Il est évident que les valeurs trouvées pour les quantités (26) vérifient les inégalités (27). Donc les fonctions v_j déterminées par les formules (33) et (39) constituent un système complet de fonctions fondamentales pour le domaine considéré.

Il résulte immédiatement du théorème exprimé par l'équation (7) et des propriétés dont jouissent les fonctions v_j en vertu de la façon même dont nous les avons calculées, que l'on a:

$$(40) \quad F(A, B) = - \sum_{j=1}^{\infty} v_j(A) v_j(B),$$

d'où:

$$(41) \quad \int_{(D)} v_j(B) F(A, B) d\tilde{i}_B = - \frac{1}{\lambda_j} v_j(A)$$

en posant:

$$(42) \quad \frac{1}{\lambda_j} = \int_{(D)} v_j^2 d\tilde{i}$$

et en tenant compte de ce que l'inégalité (30) entraîne l'inégalité (31). On voit donc que les nouvelles fonctions fondamentales:

$$(43) \quad V_1, V_2, V_3, \dots$$

qu'il s'agissait de déterminer pourront être calculées au moyen des formules suivantes:

$$(44) \quad V = v_j \sqrt{\lambda_j} \quad (j = 1, 2, 3, \dots)$$

les nombres caractéristiques correspondant étant les nombres:

$$(45) \quad \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$$

définis au moyen de la formule (42).

On vérifiera aisément que le terme de rang j dans la suite (45) est de l'ordre de grandeur de j^2 , mais on s'assurera en même temps que, pour certaines valeurs de j , on pourra avoir:

$$\lambda_j > \lambda_{j+1}$$

Il est intéressant de faire observer qu'il est possible, avec un peu d'attention, d'étendre les considérations développées au § 10 au domaine limité par deux cercles concentriques; donc, pour un tel domaine, l'égalité (26) du Chapitre II a lieu sous l'unique condi-

tion que la fonction u , harmonique à l'intérieur du domaine considéré, soit telle que l'intégrale:

$$\int_D u^2 d\tilde{i}$$

ait un sens.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que des considérations entièrement analogues à celles qui ont été développées dans ce chapitre peuvent être appliquées à un domaine limité par une sphère ou par un système de deux sphères concentriques.

V. Aire elliptique.

§ 13. Considérons le domaine (D) limité par l'ellipse:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 1 = 0. \quad (1)$$

rapportée aux axes de symétrie et proposons-nous de déterminer les nouvelles fonctions fondamentales pour ce domaine.

Soit:

$$\begin{aligned} a &> b > 0, \\ c^2 &= a^2 - b^2, \\ c &> 0. \end{aligned}$$

Envisageons les variables complexes:

$$\begin{aligned} z &= x + iy \\ \zeta &= \xi + i\eta, \end{aligned}$$

où ξ et η représentent des variables qui, comme les variables x et y , sont réelles. Posons:

$$z = \frac{c}{2} \left\{ e^\zeta + e^{-\zeta} \right\} \quad (2)$$

et désignons par k un entier positif quelconque. Posons:

$$e^{k\zeta} + e^{-k\zeta} = v_{2k-1} + i v_{2k} \quad (3)$$

en désignant par v_{2k-1} et v_{2k} des quantités réelles.

Les fonctions:

$$v_1, v_2, v_3, \dots \quad (4)$$

seront manifestement des polynômes entiers en x et y et elles constitueront, comme on sait, un système complet de fonctions fondamentales pour le domaine limité par l'ellipse (1). On a d'ailleurs:

$$(5) \quad \begin{cases} v_{2k-1} = (e^{k\xi} + e^{-k\xi}) \cos k\eta \\ v_{2k} = (e^{k\xi} - e^{-k\xi}) \sin k\eta, \end{cases}$$

les variables x et y étant liées aux variables ξ et η par les équations:

$$(6) \quad \begin{cases} x = \frac{c}{2} (e^{\xi} + e^{-\xi}) \cos \eta \\ y = \frac{c}{2} (e^{\xi} - e^{-\xi}) \sin \eta \end{cases}$$

Désignons par ξ_0 le nombre positif défini par l'équation:

$$(7) \quad a = \frac{c}{2} (e^{\xi_0} + e^{-\xi_0}).$$

Dans ce cas, les équations (6) feront correspondre à tout point (x, y) situé à l'intérieur de l'ellipse (1) ou sur cette ellipse elle-même, un système unique de valeurs des variables ξ et η , tel que l'on ait:

$$(8) \quad \begin{cases} 0 \leq \eta < 2\pi \\ 0 \leq \xi \leq \xi_0. \end{cases}$$

Nous supposons dans la suite que les variables ξ et η ne sortent pas du domaine défini par les inégalités (8).

Les équations (6) donnent:

$$(9) \quad dx^2 + dy^2 = \frac{c^2}{4} \left\{ e^{2\xi} + e^{-2\xi} - 2 \cos 2\eta \right\} (d\xi^2 + d\eta^2)$$

et l'on trouve alors immédiatement:

$$\frac{dv_j}{dN} = \frac{-2}{c \sqrt{e^{2\xi_0} + e^{-2\xi_0} - \cos 2\eta}} \left(\frac{\partial v_j}{\partial \xi} \right)_{\xi=\xi_0}$$

où il faut prendre la détermination positive du radical.

La formule précédente donne de suite:

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{dv_{2k-1}}{dN} = \frac{-m_{2k-1} v_{2k-1}}{\sqrt{e^{2\xi_0} + e^{-2\xi_0} - \cos 2\eta}} \\ \frac{dv_{2k}}{dN} = \frac{-m_{2k} v_{2k}}{\sqrt{e^{2\xi_0} + e^{-2\xi_0} - \cos 2\eta}}, \end{cases}$$

en posant:

$$\left. \begin{aligned} m_{2k-1} &= \frac{2k e^k \xi_0 - e^{-k} \xi_0}{c e^k \xi_0 + e^{-k} \xi_0} \\ m_{2k} &= \frac{2k e^k \xi_0 + e^{-k} \xi_0}{c e^k \xi_0 - e^{-k} \xi_0} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

§ 14. Désignons pour un moment par Φ une fonction quelconque définie à l'intérieur du domaine (D) limité par l'ellipse (1) et sur cette ellipse (S) elle-même. En se reportant à l'équation (9) on vérifiera de suite que l'on a:

$$\int_{(D)} \int \Phi dx dy = \frac{c^2}{4} \int_{\xi=0}^{\xi_0} \int_{\eta=0}^{2\pi} \Phi (e^{-2\xi} + e^{2\xi} - 2 \cos 2\eta) d\xi d\eta \quad (12)$$

$$\int_{(S)} \Phi ds = \frac{c}{2} \int_0^{2\pi} \Phi \cdot \sqrt{e^{2\xi_0} + e^{-2\xi_0} - 2 \cos 2\eta} d\eta \quad (13)$$

Les formules (5), (10) et (13) permettent de vérifier immédiatement que l'inégalité:

$$j \neq j' \quad (14)$$

entraîne les relations:

$$\int_{(S)} v_j \frac{dv_j}{dN} ds = \int_{(S)} v_{j'} \frac{dv_{j'}}{dN} ds = 0. \quad (15)$$

Les mêmes formules donnent:

$$\begin{aligned} C_{2k-1} &= \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v_{2k-1}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_{2k-1}}{\partial y} \right)^2 \right\} d\tilde{t} = \\ &= - \int_{(S)} v_{2k-1} \frac{dv_{2k-1}}{dN} ds = \pi k (e^{2k} \xi_0 - e^{-2k} \xi_0) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} C_{2k} &= \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v_{2k}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_{2k}}{\partial y} \right)^2 \right\} d\tilde{t} = \\ &= - \int_{(S)} v_{2k} \frac{dv_{2k}}{dN} ds = \pi k (e^{2k} \xi_0 - e^{-2k} \xi_0). \end{aligned} \quad (17)$$

En s'appuyant sur les formules (5) et (12), on reconnaîtra immédiatement que l'inégalité:

$$j \neq 3 \quad (18)$$

entraîne la relation:

$$(19) \quad \int_{(D)} v_j d\bar{i} = 0$$

et que eu égard à (7), on a:

$$(20) \quad \int_{(D)} v_3 d\bar{i} = \frac{-\pi c^2}{4} (e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0}) = -\pi a b.$$

Il résulte encore des formules (5) et (12) que l'ensemble des inégalités:

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} j \neq j' \\ |j - j'| \neq 4 \end{array} \right.$$

entraîne la relation:

$$(22) \quad \int_{(D)} v_j v_{j'} = 0.$$

Enfin, si l'on pose:

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} a'_j = \int_{(D)} v_j^2 d\bar{i} \\ b'_j = \int_{(D)} v_j v_{j+4} d\bar{i}, \end{array} \right.$$

les formules (5) et (12) donneront:

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} a'_1 = \frac{\pi c^2}{16} (e^{4\xi_0} - e^{-4\xi_0}) + \frac{\pi c^2}{8} (e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0}) \\ a'_2 = \frac{\pi c^2}{16} (e^{4\xi_0} - e^{-4\xi_0}) - \frac{\pi c^2}{8} (e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0}) \\ a'_{2k-1} = \frac{\pi c^2}{8(k+1)} \left\{ e^{2(k+1)\xi_0} - e^{-2(k+1)\xi_0} \right\} + \\ + \frac{\pi c^2}{8(k-1)} \left\{ e^{2(k-1)\xi_0} - e^{-2(k-1)\xi_0} \right\} + \frac{\pi c^2}{4} \left\{ e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0} \right\}, \\ a'_{2k} = \frac{\pi c^2}{8(k+1)} \left\{ e^{2(k+1)\xi_0} - e^{-2(k+1)\xi_0} \right\} + \\ + \frac{\pi c^2}{8(k-1)} \left\{ e^{2(k-1)\xi_0} - e^{-2(k-1)\xi_0} \right\} - \frac{\pi c^2}{4} \left\{ e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0} \right\}, \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 b_{2'k-1} &= -\frac{\pi c^2}{8(k+1)} \left\{ e^{2(k+1)\xi_0} - e^{-2(k+1)\xi_0} \right\} - \frac{\pi c^2}{8} \left(e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0} \right) \\
 b_{2'k} &= -\frac{\pi c^2}{8(k+1)} \left\{ e^{2(k+1)\xi_0} - e^{-2(k+1)\xi_0} \right\} + \frac{\pi c^2}{8} \left(e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0} \right).
 \end{aligned} \quad (25)$$

Posons:

$$u_3 = \frac{v_3 + 1}{\sqrt{C_3}} \quad (26)$$

et pour

$$j \neq 3, \quad (27)$$

définissons u au moyen de la formule suivante:

$$u_j = \frac{v_j}{\sqrt{C_i}}. \quad (28)$$

Les fonctions:

$$u_1, u_2, u_3 \dots \quad (29)$$

constitueront manifestement un système complet de fonctions fondamentales pour l'ellipse considérée et elles jouiront des propriétés suivantes:

1° On aura:

$$\int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial u_j}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_j}{\partial y} \right)^2 \right\} d\bar{i} = 1. \quad (30)$$

comme cela résulte immédiatement des relations (16) et (17).

2° On aura:

$$\int_{(D)} u_j d\bar{i} = 0, \quad (31)$$

pour le reconnaître il n'y a qu'à tenir compte de ce que l'inégalité (18) entraîne la relation (19) et à se reporter à l'équation (20).

3° L'inégalité:

$$j \neq j' \quad (32)$$

entraîne l'inégalité:

$$\int_{(S)} u_j \frac{du_{j'}}{dN} ds = \int_{(S)} u_{j'} \frac{du_j}{dN} ds = 0. \quad (33)$$

Il en est ainsi parce que (14) entraîne (15).

Cela posé il résulte immédiatement du théorème exprimé par la formule (7) du Chapitre précédent que l'on aura:

$$(34) \quad F(A, B) = - \sum_{j=1}^{\infty} u_j(A) u_j(B).$$

§ 15. Le problème de la détermination des fonctions fondamentales¹⁾ définies au Chapitre II équivaut à la recherche de toutes les solutions du Problème qui consiste à trouver une constante s et une fonction continue V telles que l'on ait:

$$(35) \quad s V(A) + \int_{(D)} V(B) F(A, B) d\bar{b} = 0$$

pour toutes les positions du point A dans le domaine (D) .

Il est aisé de s'assurer de différentes façons qu'une fonction V vérifiant la relation (35) est nécessairement développable en une série uniformément convergente de la forme suivante:

$$(36) \quad V = \sum_{j=1}^{\infty} l_j u_j$$

où les l_j représentent des constantes.

Observons que deux séries uniformément convergentes de la forme (36) ne peuvent représenter une même fonction qu'à la condition d'être identiques et substituons la valeur (36) de V dans l'égalité (35). Il viendra:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a_1 - s) l_1 + b_1 l_5 = 0 \\ (a_2 - s) l_2 + b_2 l_6 = 0 \\ (a_3 - s) l_3 + b_3 l_7 = 0 \\ (a_4 - s) l_4 + b_4 l_8 = 0 \\ b_{j-4} l_{j-4} + (a_j - s) l_j + b_j l_{j+4} = 0 \quad (j = 5, 6, 7, \dots) \end{array} \right.$$

¹⁾ On ne manquera pas de remarquer la relation étroite qui existe entre les considérations qui vont suivre et la belle théorie développée par M. Hilbert dans son mémoire: Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen. Vierte Mitteilung. (Göttinger Nachrichten, 1906, Heft 2).

en posant:

$$\left. \begin{aligned} a_j &= \int_{(D)} u_j^2 d\tilde{i} \\ b_j &= \int_{(D)} u_j u_{j+4} d\tilde{i} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Les équations (23), (26) et (28) donnent:

$$\left. \begin{aligned} b_j &= \frac{b'_j}{\sqrt{C_j C_{j+4}}} \quad (j=1, 2, 3 \dots) \\ a_3 &= \frac{a'_3 - \pi a b}{C_3} \end{aligned} \right\} \quad (38 a)$$

et, pour:

$$j \neq 3, \quad (39)$$

$$a_j = \frac{a'_j}{C_j}. \quad (40)$$

En se reportant aux formules (16), (17), (24) et (25), on s'assurera aisément qu'il existe une quantité finie et positive M dépendant uniquement des axes de l'ellipse, telle que l'on ait:

$$\left. \begin{aligned} a_j &< \frac{M}{j^2} \\ |b_j| &< \frac{M}{j^2} \end{aligned} \quad (j=1, 2, 3, \dots) \right\} \quad (41)$$

Le système d'équations (37) peut se décomposer, on l'aperçoit immédiatement, en quatre autres systèmes de façon que chacun de ces nouveaux systèmes ne contienne que les l_i dont les indices soient congrus deux à deux suivant le module 4. Désignons par p l'un des entiers:

$$1, 2, 3 \text{ et } 4,$$

posons:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i &= a_{p+4(i-1)} \\ \beta_i &= b_{p+4(i-1)} \quad (i=1, 2, 3 \dots) \\ \sigma_i &= l_{p+4(i-1)} \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

et considérons le système d'équations suivant:

$$(43) \quad \begin{cases} (\alpha_1 - s) \sigma_1 + \beta_1 \sigma_2 = 0 \\ \beta_{i-1} \sigma_{i-1} + (\alpha_i - s) \sigma_i + \beta_i \sigma_{i+1} = 0 \end{cases} \quad (i = 1, 2, 3, \dots).$$

Il est clair qu'en donnant successivement les valeurs 1, 2, 3 et 4 à l'entier p , on fera coïncider le système (43) avec chacun des quatre systèmes d'équations dont nous avons parlé un peu plus haut et dont l'ensemble coïncide avec le système (37). Il résulte immédiatement de ce qui précède que toute solution de l'équation (35) pourra se mettre sous la forme d'une combinaison linéaire et homogène à coefficients constants de quatre solutions au plus, chacune de ces solutions étant de la forme:

$$(44) \quad V = \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i u_{p+i(i-1)}$$

et correspondant à une autre valeur de p . Il va sans dire que l'on doit attribuer chaque fois à l'entier p une même valeur dans les formules (42) et (44). D'après ce qui précède, on pourra former un système complet de fonctions fondamentales du genre demandé avec les fonctions de la forme (44). Nous nous bornerons donc à chercher celles des solutions de l'équation (35) qui sont susceptibles d'être représentées par une série de la forme (44).

Les inconnues du Problème sont: le nombre s et les coefficients:

$$(45) \quad \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$$

de la série (44). Ces inconnues doivent satisfaire aux équations (43), mais ce n'est pas tout: il faut encore que la série (44) soit uniformément convergente. Il est évident d'ailleurs que, lorsque toutes ces conditions sont remplies, la fonction V représentée par la série (44) vérifie identiquement la relation (35):

§ 16. Voyons comment on pourrait déterminer le nombre s et les quantités (45) de façon à satisfaire à toutes les conditions précédentes.

La continuité de la fonction V et la relation (35) ont pour conséquence l'existence et la continuité de la quantité $\frac{dV}{dN}$.

Cela posé les relations (44) et (30) donnent:

$$\sigma_i = - \int_{(s)} V \frac{du_{p+i(i-1)}}{dN} ds = - \int_{(s)} \frac{dV}{dN} u_{p+i(i-1)} ds.$$

D'autre part l'équation (44) donne:

$$\int_{(S)} V \frac{dV}{dN} ds = \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i \int_{(S)} \frac{dV}{dN} u_{i+1(i-1)} ds.$$

Par conséquent:

$$\int_{(S)} V \frac{dV}{dN} ds = - \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i^2,$$

d'où:

$$\int_{(D)} V^2 d\tilde{t} = s \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i^2, \quad (46)$$

en vertu de (35).

Il résulte de la relation que nous venons d'établir que l'on a:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sigma_i = 0. \quad (47)$$

Considérons maintenant le système (43). L'élimination de:

$$\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{n-1}$$

entre les n premières équations de ce système donne:

$$f_n(s) \sigma_n + f_{n-1}(s) \beta_n \sigma_{n+1} = 0 \quad (48)$$

en posant:

$$f_n(s) = \begin{vmatrix} \alpha_1 - s, & \beta_1, & 0, & 0, & 0, & \dots, & 0 \\ \beta_1, & \alpha_2 - s, & \beta_2, & 0, & 0, & \dots, & 0 \\ 0, & \beta_2, & \alpha_3 - s, & \beta_3, & 0, & \dots, & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0, & \dots, & \dots, & 0, & \beta_{n-1}, & \alpha_n - s \end{vmatrix} \quad (49)$$

Posons encore:

$$\begin{cases} f_1(s) = \alpha_1 - s \\ f_0(s) = 1. \end{cases} \quad (50)$$

Dans ces conditions l'équation (48) subsistera même pour $n=1$ et pour $n=2$.

Il est aisé de voir que, quel que soit n , on a:

$$f_n(0) > 0. \quad (51)$$

En effet, la quantité $f_n(0)$ n'est autre chose que le discriminant de la forme quadratique:

$$\int_{(D)} \left\{ \sum_{i=1}^n x_i u_{p+i(i-1)} \right\}^2 di$$

des variables $x_1, x_2 \dots x_n$. Or cette forme quadratique est, pour des valeurs réelles et non toutes nulles des variables $x_1, x_2 \dots x_n$, toujours positive et différente de zéro; cela résulte de ce qu'il n'existe aucune relation linéaire et homogène à coefficients constants entre un nombre fini de fonctions prises dans la suite:

$$u_1, u_2, u_3 \dots$$

Par conséquent l'inégalité (51) a bien lieu.

D'autre part la formule (49) donne:

$$(52) \quad f_n(s) = (\alpha_n - s) f_{n-1}(s) - \beta_{n-1}^2 f_{n-2}(s).$$

Donc, en vertu de théorèmes bien connus, les racines de l'équation:

$$(53) \quad f_n(s) = 0$$

sont toutes réelles, positives et distinctes et elles sont séparées par celles de l'équation:

$$(54) \quad f_{n-1}(s) = 0.$$

Désignons par:

$$(55) \quad s_n^{(1)} > s_n^{(2)} > s_n^{(3)} > \dots > s_n^{(n)}$$

les racines de l'équation (53). Nous aurons:

$$(56) \quad s_n^{(1)} + s_n^{(2)} + \dots + s_n^{(n)} = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n.$$

Il résulte des relations (41) et (42) que la série à termes positifs:

$$(57) \quad \alpha = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n$$

est convergente. On aura donc:

$$(58) \quad s_n^{(1)} + s_n^{(2)} + \dots + s_n^{(n)} < \alpha$$

en vertu de (57).

Les quantités (55) étant toutes positives, il résulte de (58) que l'on a :

$$s_n^{(k)} < \alpha.$$

D'autre part puisque les racines de l'équation (54) séparent celles de l'équation (53), on aura :

$$s_{n-1}^{(k)} < s_n^{(k)}. \quad (59)$$

Par conséquent la suite croissante :

$$s_k^{(k)}, s_{k+1}^{(k)}, s_{k+2}^{(k)}, \dots$$

sera convergente. Posons :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} s_n^{(k)} = s_k. \quad (60)$$

Nous aurons :

$$s_1 \cong s_2 \cong s_3 \cong \dots \quad (61)$$

ainsi que :

$$s_k > 0 \quad (62)$$

si grand que soit¹⁾ k .

Il résulte des relations (59) et (60) que l'on a :

$$s_n^{(k)} < s_k, \quad (63)$$

En s'appuyant sur cette inégalité et sur la relation (56), on s'assurera de suite que l'on a :

$$\sum_{k=1}^n s_k > \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n. \quad (64)$$

Changeons dans l'inégalité (58) n en q . Nous obtiendrons une inégalité d'où il sera possible de conclure que l'inégalité :

$$q > n$$

entraîne l'inégalité suivante :

$$\sum_{k=1}^n s_q^{(k)} < \alpha,$$

¹⁾ Nous verrons plus loin qu'en réalité deux termes de la suite (61) sont toujours inégaux.

d'où:

$$(65) \quad \sum_{k=1}^n s_k \leq \alpha$$

en vertu de l'équation (60).

Les relations (64) et (65) subsistent si grand que soit n .

Par conséquent la série:

$$(66) \quad \sum_{k=1}^{\infty} s_k$$

est convergente et l'on a:

$$(67) \quad \sum_{k=1}^{\infty} s_k = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k$$

comme on le reconnaît de suite en se reportant à l'équation (57).

§ 17. Posons:

$$(68) \quad s = \frac{1}{\lambda}$$

et

$$(69) \quad \psi_n(\lambda) = (-\lambda)^n f_n\left(\frac{1}{\lambda}\right).$$

Les relations (50) et (52) donneront:

$$(70) \quad \begin{cases} \psi_0(\lambda) = 1 \\ \psi_1(\lambda) = 1 - \alpha_1 \lambda \end{cases}$$

$$(71) \quad \psi_n(\lambda) = (1 - \alpha_n \lambda) \psi_{n-1}(\lambda) - \beta_{n-1}^2 \lambda^2 \psi_{n-2}(\lambda).$$

Je me propose de prouver que l'on a:

$$(72) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \psi_n(\lambda) = \psi(\lambda),$$

en désignant par $\psi(\lambda)$ une certaine fonction transcendante entière, et, qu'en outre, la convergence de $\psi_n(\lambda)$ vers sa limite, $\psi(\lambda)$, est uniforme pour tout ensemble de valeurs de λ défini par une inégalité de la forme:

$$(73) \quad |\lambda| \leq L,$$

où L est un nombre positif que l'on peut se donner aussi grand que l'on voudra.

Conservons à la lettre L la signification que nous venons de lui donner et posons:

$$\left. \begin{aligned} F_0(L) &= 1 \\ F_1(L) &= 1 + \alpha_1 L \\ F_n(L) &= (1 + \alpha_n L) F_{n-1}(L) + \beta_{n-1}^2 L^2 F_{n-2}(L) \quad (n=2, 3 \dots) \end{aligned} \right\} (74)$$

Nous aurons:

$$\frac{F_n(L)}{F_{n-1}(L)} = 1 + \alpha_n L + \beta_{n-1}^2 L^2 \frac{F_{n-2}(L)}{F_{n-1}(L)}$$

Or, évidemment:

$$\frac{F_{n-2}(L)}{F_{n-1}(L)} < 1.$$

Par conséquent:

$$\frac{F_n(L)}{F_{n-1}(L)} < 1 + \alpha_n L + \beta_{n-1}^2 L^2,$$

ce qui donne:

$$F_n(L) < (1 + \alpha_1 L) \prod_{k=2}^n (1 + \alpha_k L + \beta_{k-1}^2 L^2).$$

Le second nombre de cette inégalité tend vers une limite parfaitement déterminée lorsque n croît indéfiniment; c'est ce qui résulte immédiatement des relations (41) et (42). Posons:

$$\varphi(L) = (1 + \alpha_1 L) \prod_{k=2}^{\infty} (1 + \alpha_k L + \beta_{k-1}^2 L^2) \quad (75)$$

nous aurons:

$$F_n(L) < \varphi(L) \quad (76)$$

quel que soit l'entier positif n .

La comparaison des relations (74) avec les relations (70) et (71) nous apprend que l'inégalité (73) entraîne la suivante:

$$|\psi_n(\lambda)| < F_n(L).$$

Eu égard à (76), il résulte de ce qui vient d'être établi que l'inégalité (73) entraîne l'inégalité:

$$|\psi_n(\lambda)| < \varphi(L) \quad (77)$$

pour toutes les valeurs de n .

Revenons à l'équation (71). Elle nous donne:

$$\psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda) = -\alpha_n \lambda \psi_{n-1}(\lambda) - \beta_{n-1} \lambda^2 \psi_{n-2}(\lambda).$$

Par conséquent puisque l'inégalité (73) entraîne l'inégalité (77), quelle que soit la valeur attribuée à n , l'inégalité (73) entraînera aussi l'inégalité suivante:

$$|\psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda)| < \{\alpha_n L + \beta_{n-1} L^2\} \varphi(L).$$

Les relations (41) et (42) permettent d'en conclure que la série:

$$\psi_0(\lambda) + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda) \right\}$$

est absolument et uniformément convergente dans le domaine défini par l'inégalité (73).

Donc la proposition que nous voulions établir est démontrée et l'on a:

$$\psi(\lambda) = \psi_0(\lambda) + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda) \right\},$$

ou bien:

$$(78) \quad \psi(\lambda) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda) \right\}.$$

§ 18. Il est utile, en vue des applications ultérieures, de décomposer la fonction $\psi(\lambda)$ en facteurs primaires. A cet effet envisageons les nombres s_k définies par l'équation (60), posons:

$$(79) \quad \lambda_k = \frac{1}{s_k}$$

et considérons le produit infini;

$$(80) \quad \Phi(\lambda) = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k} \right).$$

A cause de la convergence de la série (66), ce produit sera convergent et représentera une fonction entière de λ .

Envisageons maintenant les nombres $s_n^{(k)}$ définis au § 16 et posons:

$$(81) \quad \lambda_n^{(k)} = \frac{1}{s_n^{(k)}}.$$

Nous aurons:

$$\psi_n(\lambda) = \prod_{k=1}^n \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_n^{(k)}}\right). \quad (82)$$

Désignons par m un nombre entier et positif dont nous nous réserverons de disposer plus tard et soit q un second entier supérieur à m . Les faits exprimés par les relations (56) et (59) entraînent la conséquence suivante, on aura:

$$\sum_{k=1}^m s_q^{(k)} > \sum_{k=1}^m \alpha_k.$$

Cette inégalité et celle en laquelle se transforme la relation (56) en y changeant n en q donnent:

$$\sum_{k=m+1}^q s_q^{(k)} < \sum_{k=m+1}^q \alpha_k.$$

Donc, a fortiori:

$$\sum_{k=m+1}^q s_q^{(k)} < \sum_{k=m+1}^{\infty} \alpha_k,$$

d'où:

$$\sum_{k=m+1}^q \frac{1}{\lambda_q^{(k)}} < \sum_{k=m+1}^{\infty} \alpha_k. \quad (83)$$

J'ajoute qu'en vertu des relations (57), (64), (65) et (79) on aura:

$$\sum_{k=m+1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_k} < \sum_{k=m+1}^{\infty} \alpha_k. \quad (84)$$

Voici ce qui résulte des inégalités (83) et (84): conservons à la lettre L la signification qu'elle a au § précédent et soit μ un nombre positif donné, non nul mais aussi voisin de cette limite que l'on voudra; il suffira de donner au nombre m une valeur assez grande pour que l'inégalité (73) entraîne à la fois les deux inégalités suivantes:

$$\left| \begin{array}{l} \prod_{k=m+1}^q \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_q^{(k)}}\right) - 1 < \mu \\ \prod_{k=m+1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k}\right) - 1 < \mu \end{array} \right| \quad (85)$$

la première de ces inégalités ayant lieu pour toute valeur de q supérieure à m .

Nous supposons dorénavant que l'inégalité (73) est vérifiée et que le nombre m ait une certaine valeur déterminée telle que les inégalités (85) soient entraînées par l'inégalité (73). Cela posé, il résulte des relations (60), (79) et (81) que l'on pourra trouver un nombre entier et positif $Q > m$, tel que l'inégalité:

$$(86) \quad q \geq Q$$

entraîne l'inégalité suivante:

$$(87) \quad \left| \prod_{k=1}^m \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k}\right) - \prod_{k=1}^m \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_q^{(k)}}\right) \right| < \mu.$$

Les inégalités (73), (85) et (87) ainsi que la formule (80) et celle qui résulte de (82) moyennant le changement de n en q , donnent:

$$(88) \quad \left| \Phi(\lambda) - \psi_q(\lambda) \right| < \left\{ 1 + 2 \prod_{k=1}^m \left(1 + \frac{L}{\lambda_k}\right) \right\} \mu + \mu^2.$$

En résumé à tout nombre positif et non nul u , si petit qu'il soit, on peut faire correspondre un nombre entier et positif Q tel que l'inégalité (86) entraîne l'inégalité (88) pourvu que λ ne sorte pas du domaine défini par l'inégalité (73). On a donc:

$$(89) \quad \lim_{q=\infty} \psi_q(\lambda) = \Phi(\lambda).$$

Par conséquent:

$$(89) \quad \psi(\lambda) = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k}\right)$$

en vertu des relations (72) et (80).

La formule (89) fait connaître les facteurs primaires de la fonction $\psi(\lambda)$.

§ 19. Les faits établis jusqu'à présent ne permettent pas de répondre à la question de savoir si la fonction $\psi(\lambda)$ peut avoir des zéros multiples. En effet, les relations (61) et (79) nous apprennent seulement que l'on a:

$$(90) \quad \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3 \dots$$

mais elles ne donnent pas le droit d'affirmer qu'un certain nombre de termes consécutifs de la suite précédente ne puissent pas avoir une même valeur. Tout ce que nous pouvons dire pour le moment,

les paragraphes précédents, ont été développées au sujet des polynômes $\psi_n(\lambda)$. On n'éprouvera donc aucune difficulté à établir les propositions suivantes:

1° Les zéros du polynôme $\varphi_{n,k}(\lambda)$ sont tous réels, simples et positifs. Nous les représenterons par les symboles:

$$(95) \quad \lambda_{n,k}^{(1)}, \lambda_{n,k}^{(2)}, \dots, \lambda_{n,k}^{(n-k+1)}$$

en disposant les notations de façon à avoir:

$$(96) \quad \lambda_{n,k}^{(i)} < \lambda_{n,k}^{(i+1)} \quad (i = 1, 2, \dots, n-k-2).$$

2° La suite infinie à termes positifs suivante:

$$(97) \quad \lambda_{n,k}^{(i)} \quad (n = i + k - 1, i + k, i + k + 1, \dots)$$

est décroissante et, si l'on pose:

$$(98) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_{n,k}^{(i)} = \lambda_{i,k},$$

on aura:

$$(99) \quad \lambda_{i,k} > 0,$$

$$(100) \quad \lambda_{1,k} \leq \lambda_{2,k} \leq \lambda_{3,k} \leq \dots$$

ainsi que:

$$(101) \quad \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_{i,k}} = \sum_{i=k}^{\infty} \alpha_i.$$

Il est évident en outre que l'on aura:

$$(102) \quad \lambda_{i,i} = \lambda_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots).$$

3° On a:

$$(103) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_{n,k}(\lambda) = \varphi_k(\lambda),$$

en désignant par $\varphi_k(\lambda)$ une fonction entière; au surplus la convergence du polynôme $\varphi_{n,k}(\lambda)$ vers sa limite $\varphi_k(\lambda)$, sera uniforme pour tout ensemble de valeurs de la variable λ tel que celui que définit l'inégalité (73).

4° On a:

$$(104) \quad \varphi_k(\lambda) = \prod_{i=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{i,k}}\right).$$

Je fais maintenant la remarque suivante: les racines de l'équation:

$$\varphi_{n, k+i}(\lambda) = 0$$

séparent celles de l'équation:

$$\varphi_{n, k}(\lambda) = 0.$$

C'est ce qui résulte d'un théorème bien connu et ce que l'on vérifierait directement avec la plus grande facilité en s'appuyant sur les relations (94).

Cette remarque et les propositions qui viennent d'être énoncées conduisent à la conclusion suivante: si un nombre λ' était un zéro multiple de la fonction $\varphi_k(\lambda)$, ce nombre serait nécessairement un zéro de la fonction $\varphi_{k+i}(\lambda)$. Or l'équation (94) donne:

$$\varphi_k(\lambda) = (1 - \alpha_i \lambda) \varphi_{k+i}(\lambda) - \beta_k^2 \varphi_{k+2}(\lambda) \quad (105)$$

en faisant croître indéfiniment l'entier n et en passant à la limite. La relation (105) nous apprend que les deux égalités:

$$\varphi_k(\lambda') = \varphi_{k+i}(\lambda') = 0 \quad (106)$$

entraîneraient la relation:

$$\varphi_q(\lambda') = 0 \quad (107)$$

pour toute valeur de q vérifiant la condition:

$$q \geq k. \quad (108)$$

Donc, si la fonction $\varphi_k(\lambda)$ admettait un zéro multiple λ' , le nombre λ' vérifierait l'équation (107) pour toute valeur de q vérifiant la condition (108). Or aucun nombre λ' ne peut jouir de cette propriété. En effet il résulte de l'inégalité (99) et de l'équation déduite de (101) par le changement de k en q que, quel que soit le nombre λ' , il cessera de vérifier l'équation (107) pour des valeurs assez grandes de l'indice q . Il est donc établi qu'aucune des fonctions $\varphi_k(\lambda)$ ne peut avoir un zéro multiple. Or la fonction $\varphi_1(\lambda)$ est, par définition, identique à la fonction $\psi(\lambda)$. Par conséquent la fonction $\psi(\lambda)$ n'admet pas de zéro multiple. C'est ce que nous voulions établir.

En résumé les relations (90) doivent être remplacées par les suivantes:

$$\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3, \dots \quad (109)$$

§ 20. Ainsi que nous l'avons fait remarquer à la fin du § 15, les inconnues du problème qui nous occupe sont le nombre s et les quantités (45). Il résulte immédiatement des équations (43) que la solution du problème se ramène à la détermination de l'inconnue s ou, eu égard à (68), à celle de la nouvelle inconnue λ . Je dis que l'ensemble des valeurs cherchées de l'inconnue λ , coïncide avec l'ensemble des termes de la suite (109), c'est-à-dire avec l'ensemble des racines de l'équation:

$$(110) \quad \psi(\lambda) = 0.$$

Pour établir qu'il en est bien ainsi, j'observe que deux termes consécutifs de la suite (45) ne peuvent jamais être égaux à zéro. En effet d'une part, tous les termes de la suite (45) ne peuvent évidemment pas être nuls et d'autre part, il résulte des équations (43) que l'évanouissement de deux termes consécutifs de la suite considérée entraînerait celui de tous les autres. Il est donc établi que la suite (45) est infinie.

Les équations (48), (68), et (69) donnent:

$$(111) \quad \psi_n(\lambda) \sigma_n - \lambda \psi_{n-1}(\lambda) \beta_n \sigma_{n+1} = 0.$$

Il résulte immédiatement des théorèmes relatifs aux polynômes $\psi_n(\lambda)$ et établis plus haut qu'à toute valeur déterminée de λ quelle qu'elle soit, il sera possible de faire correspondre un entier et positif E tel que l'inégalité:

$$(112) \quad n \leq E$$

entraîne la suivante:

$$(113) \quad \psi_{n-1}(\lambda) \neq 0.$$

Par conséquent, et parce que l'inconnue λ ne peut évidemment pas se réduire à zéro, l'équation (111) nous donnera:

$$(114) \quad \frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n} = \frac{\psi_n(\lambda)}{\beta_n \lambda \psi_{n-1}(\lambda)}$$

pour toute valeur de n vérifiant (112).

Supposons que λ ait une valeur qui ne coïnciderait avec celle d'aucun des termes de la suite (109). Dans ces conditions la valeur absolue du rapport:

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n}$$

croîtrait indéfiniment en même temps que l'entier n . En effet (§ 17) le rapport:

$$\frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)}$$

tendrait vers l'unité et puisque la quantité β_n tend, comme le montrent les relations (41) et (42), vers zéro lorsque n croît indéfiniment, on voit que le rapport:

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n}$$

jouirait bien de la propriété annoncée. Cette propriété du rapport précédent étant incompatible avec la condition (47), on voit que l'inconnue λ devra forcément satisfaire à l'équation (110). Reste à prouver qu'il correspond à toute racine de cette équation, une fonction fondamentale déterminée à un facteur constant près. A cet effet j'observe qu'en vertu de l'équation (71); on a:

$$\sum_{k=n+1}^{\infty} \left\{ \psi_k(\lambda) - \psi_{k-1}(\lambda) \right\} = -\lambda^2 \beta_n^2 \psi_{n-1}(\lambda) - \sum_{k=n}^{\infty} \left\{ \alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2 \right\} \psi_k(\lambda)$$

d'où:

$$\psi(\lambda) - \psi_n(\lambda) = -\lambda^2 \beta_n^2 \psi_{n-1}(\lambda) - \sum_{k=n}^{\infty} \left\{ \alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2 \right\} \psi_k(\lambda)$$

en vertu de l'équation (72).

Je suppose que le paramètre λ ait une valeur vérifiant l'équation (110). Dans ce cas l'équation qui vient d'être établie nous donnera:

$$\psi_n(\lambda) = \lambda^2 \beta_n^2 \psi_{n-1}(\lambda) + \sum_{k=n}^{\infty} \left\{ \alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2 \right\} \psi_k(\lambda). \quad (115)$$

Nous avons déjà fait remarquer qu'il est possible de faire correspondre à toute valeur de λ un entier positif E tel que l'inégalité (112) entraîne l'inégalité (113). Lorsque λ a une valeur réelle, il est possible de trouver pour l'entier E une valeur telle que l'inégalité (112) entraîne non seulement l'inégalité (113), mais encore l'inégalité suivante:

$$\frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} > 0. \quad (116)$$

C'est ce que l'on conclura aisément de l'étude faite plus haut des polynômes $\psi_n(\lambda)$.

Or la valeur de λ entrant dans l'équation (115) est réelle (et positive) puisque c'est une racine de l'équation (110). Nous pourrions donc admettre que l'inégalité (112) entraîne les inégalités (113) et (116) pour la valeur de λ entrant dans l'équation (115). Plaçons-nous dans cette hypothèse et supposons en outre que la valeur attribuée à n dans l'équation (115) vérifie l'inégalité (112). Dans ce cas l'inégalité:

$$(117) \quad k \geq E$$

entraînera évidemment les deux inégalités suivantes:

$$(118) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_{k-1}(\lambda) \neq 0 \\ \frac{\psi_k(\lambda)}{\psi_{k-1}(\lambda)} > 0. \end{array} \right.$$

Changeons dans l'équation (71), n en $k+1$. Il viendra:

$$(119) \quad \psi_{k+1}(\lambda) = (1 - \alpha_{k+1} \lambda) \psi_k(\lambda) - \beta_k^2 \lambda^2 \psi_{k-1}(\lambda).$$

La valeur considérée de λ est, on se le rappelle, réelle et positive, le nombre α_{k+1} est positif, enfin l'inégalité (117) entraîne les inégalités (118). Il résulte de ces faits et de l'équation (119) que l'inégalité (117) entraîne la suivante:

$$(120) \quad \frac{\psi_{k+1}(\lambda)}{\psi_k(\lambda)} < 1.$$

Divisons l'équation (115) par $\psi_{n-1}(\lambda)$. Il viendra:

$$(121) \quad \frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} = \lambda^2 \beta_n^2 + \sum_{k=n}^{\infty} \left\{ \alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2 \right\} \frac{\psi_k(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)}.$$

Nous avons:

$$\frac{\psi_k(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} = \prod_{i=n}^k \frac{\psi_i(\lambda)}{\psi_{i-1}(\lambda)}$$

pour:

$$(122) \quad k > n.$$

Or le nombre n vérifie par hypothèse l'inégalité (112) et l'inégalité (117) entraîne l'inégalité (120).

Donc l'inégalité (122) entraîne l'inégalité:

$$\frac{\psi_k(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} < \frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)}.$$

Par conséquent l'équation (121) entraîne l'inégalité suivante:

$$\frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(k)} < \lambda^2 \beta_n^2 + \frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} \sum_{k=n}^{\infty} (\alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2). \quad (123)$$

Observons maintenant que les relations (41) et (42) donnent:

$$\alpha_{k+1} < \frac{M}{(k+1)^2} \quad (124)$$

$$\left| \beta_k \right| < \frac{M}{k^2}. \quad (125)$$

Nous aurons donc:

$$\sum_{k=n}^{\infty} (\alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2) < \frac{M \lambda}{n} + \frac{M^2 \lambda^2}{3(n-1)^3}.$$

Il sera donc possible d'attribuer à l'entier E une valeur assez grande pour que l'inégalité (112) entraîne, en dehors des conséquences considérées plus haut, encore l'inégalité suivante:

$$\sum_{k=n}^{\infty} (\alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2) < \frac{1}{2}.$$

Dans ce cas, eu égard à (123), l'inégalité (112) entraînera l'inégalité suivante:

$$\frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} < 2 \lambda^2 \beta_n^2. \quad (126)$$

J'admets que l'entier E soit assez grand pour que (112) entraîne (126) et je suppose que n vérifie (112). Les relations (114), (125) et (126) nous donneront:

$$\left| \frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n} \right| < \frac{2 \lambda M}{n^2}. \quad (127)$$

Reportons-nous maintenant aux formules (5), (16), (17), (26) et (28). Ces formules et ce fait que l'inégalité (112) entraîne l'inégalité (127) nous amèneront immédiatement à la conclusion suivante:

pour tout système de valeurs des termes de la suite (45) correspondant à une racine de l'équation (110), la série (44) est absolument et uniformément convergente dans tout le domaine considéré. Donc (fin du § 15) pour un tel système de valeurs des termes de la suite (45), la formule (44) représente l'une des fonctions fondamentales demandées.

Assurons-nous enfin que la fonction fondamentale correspondant à une racine de l'équation (110), est déterminée à un facteur constant près.

La lettre λ représentant une des racines de l'équation (110), déterminons l'entier E de façon que l'inégalité (112) entraîne l'inégalité (113) et envisageons les $E-1$ premières équations du système (43). Ces équations détermineront sans ambiguïté les $E-1$ rapports:

$$\frac{\sigma_k}{\sigma_k} \quad k = 1, 2, 3, \dots, E-1.$$

D'autre part, pour toute valeur de n vérifiant l'inégalité (112), le rapport:

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n}$$

sera déterminé au moyen de l'équation (114).

En résumé les rapports des termes de la suite (45) seront déterminés sans ambiguïté.

Cela prouve bien que la fonction fondamentale correspondant à une racine de l'équation (110) est déterminée à un facteur constant près.

§ 21. Il est aisé de voir maintenant comment on pourra former pour l'ellipse un système complet de fonctions fondamentales tel que le système (8) du Chapitre II. On attribuera à l'entier p , dans la formule (44), successivement chacune des quatre valeurs:

$$1, 2, 3 \text{ et } 4;$$

on déterminera, dans chacun de ces cas, les zéros de la fonction $\psi(\lambda)$ et, en formant la fonction fondamentale correspondant à un zéro de la fonction $\psi(\lambda)$, on déterminera chaque fois le facteur constant dont on dispose de façon que la fonction fondamentale considérée V vérifie la condition:

$$(128) \quad \int_D V^2 d\bar{i} = 1.$$

Le facteur constant dont nous venons de parler sera parfaitement déterminé au signe près; on pourra fixer ce signe suivant une règle que l'on pourra instituer comme on voudra. On obtiendra de cette façon le système demandé de fonctions fondamentales. En effet, il suffit de se reporter aux remarques faites au § 15 au sujet des fonctions fondamentales de la forme (44), pour reconnaître que toute fonction vérifiant identiquement la relation (35) sera une combinaison linéaire et homogène à coefficients constants d'un nombre fini (de quatre au plus) des fonctions considérées. D'autre part si l'on désigne par V et V' deux fonctions distinctes du système précédent, on aura:

$$\int_{(D)} V V' d\tilde{i} = 0. \quad (129)$$

En effet si ces fonctions correspondent à une même valeur du nombre p , elles correspondront à des valeurs différentes λ et λ' du paramètre λ et dans ce cas la relation (129) sera une conséquence nécessaire des deux identités suivantes:

$$V(A) + \lambda \int_{(D)} V'(B) F(A, B) d\tilde{i}_B = 0$$

et

$$V'(A) + \lambda' \int_{(D)} V(B) F(A, B) d\tilde{i}_B = 0.$$

Si au contraire les fonctions V et V' correspondent à des valeurs différentes de l'entier p , la relation (129) résultera de ce que ces fonctions sont de la forme (44) et de ce que les inégalités:

$$\begin{aligned} j &\neq j' \\ |j - j'| &\neq 4 \end{aligned}$$

entraînent la relation:

$$\int_{(D)} u_j u_{j'} d\tilde{i} = 0.$$

Or du moment que deux fonctions distinctes V et V' faisant partie du système considéré vérifient toujours la relation (129), les fonctions de ce système sont nécessairement linéairement indépendantes. En résumé il ressort de l'ensemble de ce qui précède que le système en question sera bien un système complet de fonctions fondamentales tel que le système (8) du Chapitre II. Nous avons donc obtenu une solution complète du Problème qui nous occupait.

Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer qu'en vertu du théorème général établi au § 11, l'égalité (26) du Chapitre II aura lieu, dans le cas de l'ellipse, sous l'unique condition que la fonction u , harmonique à l'intérieur de l'ellipse, soit telle que l'intégrale formant le premier membre de l'égalité en question ait un sens.

13. M. A. BOLLAND. O gwajakowej reakcji oksyhemoglobiny. (*Über die Guajakreaktion des Oxyhämoglobins*). (*Sur la réaction du gaïac et de l'oxyhémoglobine*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Die Blaufärbung, welche aus der Guajaktinktur durch rote Blutkörperchen bei Gegenwart des ozonisierten Terpentinsöls hervorgerufen werden kann, ist eine sehr alte und bekannte Reaktion. Nach Schönbein¹⁾ und van Deen²⁾, welche diese Reaktion im J. 1857 u. 1863 studierten, wird sie auch die Schönbein-van Deen'sche Reaktion genannt.

Wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit erscheint die Reaktion zum Blutnachweis, besonders für kleine Quantitäten, sehr geeignet. Die Reaktion hat jedoch den Nachteil der Unsicherheit, da zahlreiche Verbindungen aus der anorganischen und der organischen Welt dieselbe Reaktion liefern. Infolgedessen wurde diese Reaktion von vielen Chemikern studiert, wie von Hünefeld³⁾, Fahrner⁴⁾, Brücke⁵⁾, Schuster⁶⁾, Schaer⁷⁾, Vitali⁸⁾, Willecock⁹⁾ und Petit-Mayer¹⁰⁾. Die erwähnte Unsicherheit hielt man für beseitigt, nachdem man festgestellt zu haben glaubte, daß anorganische Salze noch vor Zusatz des Terpentinsöls die Guajaktinktur bläuen und sich auf diese Weise verraten, während die guajakbläuenden, organischen Verbindungen (das Hämoglobin ausgenommen) durch Erwärmen bis auf 100° ihre Wirkungsfähigkeit einbüßen.

1) Berichte der math.-phys. Klasse der bayr. Akademie der Wissensch. 1858.

2) Archiv. f. d. holl. Beitr. z. Naturw. u. Heilk. Utrecht, 1861—4.

3) Die Blutprobe vor Gericht, 1875.

4) Über den Nachweis von Blut mittels der Guajakprobe. Inaug. Diss. 1876.

5) Wiener Monatshefte, 1889.

6) Die Guajakreaktion und ihre klinische Brauchbarkeit. Inaug. Diss. 1890.

7) Arch. d. Pharm. 1898, 1900. Zeitschr. f. anal. Chemie, 1902.

8) Boll. Chim. Farm., 36. 41. 42.

9) Proceedings Chem. Soc., 1904.

10) Comp. rend. 141.

Nun hat Schaer¹⁾ die Behauptung ausgesprochen, daß es gewisse Ferroverbindungen geben kann, die sich in bezug auf die Guajakreaktion genau wie Blut verhalten, und zwar daß sie erst nach Zusatz von Terpentinöl die Guajaktinktur bläuen. Derartige Ferroverbindungen können jedoch leicht bei Blutuntersuchungen auf Eisen oder Rost (sehr oft in der gerichtlichen Praxis) trotz aller bisher vorgeschlagenen und angewandten Kautelen in die untersuchte Lösung geraten. Darauf machte Schaer noch im J. 1898 aufmerksam; trotzdem schreibt Dennstedt-Voigtländer²⁾ im J. 1906, daß bei der Vitali'schen Modifikation der Guajakreaktion bei Untersuchungen von Blut auf Rost in der Lösung keine Ferroverbindungen sein dürfen. Wie die Guajakreaktion anzuwenden ist, wenn Ferroverbindungen dennoch vorhanden sind, wird nirgends erwähnt. So war es bislang nicht gelungen, diesem Mißstand abzuhelfen, und die Unsicherheit der Reaktion machte es unmöglich, auf grund des positiven Ausfalles derselben auf die Anwesenheit des Blutes mit vollster Sicherheit zu schließen.

Da mir einerseits die Guajakreaktion zur Untersuchung des Blutes ihrer Empfindlichkeit wegen besonders geeignet erschien, da aber andererseits auch von mir festgestellt wurde, daß bei Anwendung der bisher für die Untersuchung von Blut auf Eisen, bzw. auf Rost vorgeschlagenen und angewandten Extraktionsflüssigkeit die täuschend wirkenden Ferroverbindungen in die Extraktionsflüssigkeit hereingeraten können, — da ferner die Teichmann'sche Häminkristallprobe bei Gegenwart von Ferroverbindungen versagt, erschien es mir besonders wünschenswert, die Bedingungen zu finden, unter welchen die Guajakreaktion des Blutes auch bei Gegenwart der erwähnten Ferroverbindungen ausschließlich als Reaktion des Hämoglobins anzusprechen wäre.

Experimenteller Teil.

I.

Für meine Versuche benützte ich statt der Guajaktinktur nach Doebners Vorschlag eine alkoholische Guajakonsäurelösung ($C_{20}H_{24}O_5$).

¹⁾ l. c.

Schaer: Arch. f. Pharm. 1898.

²⁾ Die Untersuchung von Blut etc., 1906.

Dennstedt-Voigtländer: Die Untersuchung von Blut etc. 1906.

1 cm³ meines (92%-igen) Alkohols enthielt 0.005567 gr C₂₀H₂₄O₅. Das verwendete Terpentinöl war genügend isoliert und ozonisiert.

Es wurde chemisch reines Eisen, auch Rost, mit den heute für die Guajakreaktion angewandten Extraktionsflüssigkeiten und zwar mit Chloralhydrat, Essigsäure, Ammoniak befeuchtet, nach 24 Stunden mit Wasser extrahiert, filtriert und dann wurde C₂₀H₂₄O₅ zugesetzt. Es war keine Guajakreaktion zu sehen; diese stellte sich jedoch nach Zugabe des Terpentinöls ein.

Auf diese Weise wurde festgestellt, daß bei Anwendung obiger Extraktionsflüssigkeiten in die Lösung derartige Eisenverbindungen hereingeraten können, die — ähnlich wie Hämoglobin — C₂₀H₂₄O₅ erst nach Zusatz des Terpentinöls bläuen. Die maximale Fe''-Menge, die bei Ammoniakextraktionen in 1 cm³ NH₃ zu finden war, konnte höchstens — 0.000037 gr Fe'' betragen.

Um quantitativ den Einfluß derartiger Eisenverbindungen messen zu können, wurde eine Lösung chemisch reinen Eisensulfates (0.001169 gr Fe'' in einem cm³) angewendet. Da nirgends die anzuwendende Reagenzienmenge angegeben ist, wurde je 1 cm³ der C₆H₂₄O₅ und des Terpentinöls gebraucht; da zur Mischung der untersuchten Lösung und der C₆H₂₄O₅ so viel Wasser zugesetzt werden soll, daß eine milchige Trübung erscheint, habe ich — um stets mit gleichen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten — die untersuchte Flüssigkeit bis auf 3 cm³ mit H₂O verdünnt; dies genügte vollständig, da 10 cm³ meiner alkoholischen Guajakonsäurelösung bereits durch 21.8 cm³ H₂O schwach, durch 24 cm³ H₂O genügend getrübt wurde.

Bei Anwendung von 1 cm³ C₂₀H₂₄O₅ und 1 cm³ Terpentinöl wurde als Substanzminimum, welches die Spur der Ferroguajakreaktion hervorzurufen imstande ist, 0.000002 gr Fe'' in einer Verdünnung von 1:2,500.000 gefunden. Bei Anwendung größerer Mengen von Eisensalz stieg rapid die Intensität der Reaktion; zwischen 0.000002 und 0.00006 gr Fe'' liegt das Intensitätsmaximum; bei Anwendung größerer Eisenmengen verminderte sich die Reaktionsintensität; die Reaktionsintensität, beziehungsweise (im vorliegenden Fall) die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ wäre also der Menge des Ka-

¹⁾ Die Guajakreaktion ist jedenfalls auf die Oxydation der Guajakonsäure zurückzuführen; sie soll auch ohne Mitwirkung von Eisensalzen, bezw. Blut, vor sich gehen, jedoch ist ihr Verlauf so langsam, daß sie als Farbenreaktion nicht

talysators umgekehrt proportional, was mit den Gesetzen der Katalyse nicht übereinstimmt. Ein derartiger Einfluß der Menge des Katalysators wurde in einigen Fällen bei dieser Reaktion beobachtet; die Annahme liegt also nahe, daß in unserem Fall nur ein Teil der Ferroverbindung zur Wirkung gelangen kann und als Katalysator beschleunigend wirkt, während der restliche Teil, der zur katalytischen Wirkung nicht gekommen ist, als Reduktionsmittel verlangsamernd auf die Guajakreaktion einwirkt.

Die Lösung meiner Aufgabe, d. i. der Nachweis der Bedingungen, unter denen das Auftreten der Guajakreaktion auch bei Vorhandensein von Ferroverbindungen nur auf Anwesenheit des Blutes zurückgeführt werden dürfte, sollte auf folgendem Wege erreicht werden:

Es sollte eine Substanz dem Systeme beigelegt werden, welche die Ferroguajakreaktion lähmen würde, ohne die Blutguajakreaktion merklich zu beeinträchtigen. Zu diesem Zwecke wurde eine Zitronensäurelösung mit 0.18298 gr krist. Substanz in 1 cm $\left(\frac{C_6H_8O_7}{1}\right)$

und eine 25-fach verdünnte Lösung $\left(\frac{C_6H_8O_7}{25}\right)$ verwendet. Daß $C_6H_8O_7$ die Guajakreaktion, die durch $FeCl_3$ hervorgerufen wird, beeinträchtigen kann, wurde schon von Petit und Mayer¹⁾ mitgeteilt.

Bei Verwendung entsprechender Mengen $C_6H_8O_7$ konnten die Ferroverbindungen keine Guajakreaktion hervorrufen; die hierzu erforderliche Menge der $C_6H_8O_7$ war nicht von der Menge der vorhandenen Ferroverbindung, sondern von der Intensität der zu erwartenden Reaktion abhängig. Und da — wie erwähnt — das Intensitätsmaximum bei Anwendung von 0.000002 gr — 0.00006 gr Fe'' (näher 0.00006) lag, war auch hierfür die größte Menge $C_6H_8O_7$ nötig: sie betrug 6 cm³ von $\frac{C_6H_8O_7}{25}$. Bei Gegenwart größerer Eisensalzmengen genügten kleinere Quantitäten von $C_6H_8O_7$. Bei

zu erkennen ist; demzufolge dürfte eigentlich überhaupt nicht gesagt werden, daß beispielsweise Ferroverbindungen die Guajakreaktion hervorrufen, sondern daß sie sie nur beschleunigen. Darum ist die Bläuung der Guajakinktur durch Ferroverbindungen, resp. Blut, bei Gegenwart von Terpentinöl als kontaktchemische Reaktion aufzufassen, in welcher die Ferroverbindungen, bezw. Blut, als Katalysator angesehen werden kann; auf grund dieser Annahme konnte gesagt werden, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionsintensität äußert.

¹⁾ l. c.

Gegenwart ganz geringer Eisensalzmengen war gleichfalls — je nach der Intensität — die nötige $C_6H_8O_7$ -Menge geringer.

Nun sollte der Einfluß der $C_6H_8O_7$ auf die Blutguajakreaktion bestimmt werden. Bei Anwendung von $1\text{ cm}^3 C_{20}H_{24}O_5$ und 1 cm^3 Terpentinöl wurde als Substanzminimum, welches eine Spur der Blutguajakreaktion hervorzurufen imstande ist, $0\cdot000679$ gr Hämoglobin in einer Verdünnung von 1:12000 gefunden. 6 cm^3 der oben erwähnten $C_6H_8O_7$ -Lösung beeinträchtigten die Empfindlichkeit der Reaktion nicht.

Nachher wurden Gemische von Hämoglobin und Eisenammoniumsulfatlösung hergestellt, mit $6\text{ cm}^3 \frac{C_6H_8O_7}{25}$, $1\text{ cm}^3 C_{20}H_{24}O_5$ und 1 cm^3 Terpentinöl versetzt. Parallel wurde ein ähnlicher Versuch mit Ausschaltung des Hämoglobins durchgeführt. Dort, wo Hämoglobin vorhanden war, trat die Guajakreaktion auf, wo kein Hämoglobin war, war auch keine Reaktion zu sehen.

Aber auch bei Anwesenheit des Hämoglobins versagte manchmal die Guajakreaktion, und zwar dann, wenn in der Lösung neben wenig Hämoglobin viel Ferrosalz enthalten war¹⁾; das Ferrosalz geht wahrscheinlich mit dem Hämoglobin eine Verbindung ein und macht es infolgedessen unwirksam für die Guajakreaktion. Um jedoch die Wirkung von $0\cdot000679$ gr Hämoglobin (also des Substanzminimums) auf diese Weise zu lähmen, sind mehr als $0\cdot000292$ gr Fe'' nötig, während — wie erwähnt — höchstens der achte Teil davon überhaupt bei Anwendung von $1\text{ cm}^3 NH_3$ vorkommen kann.

Ist also Blut auf Eisen auch bei Gegenwart von Ferroverbindungen zu untersuchen, so soll das corpus delicti mit 1 cm^3 konz. NH_3 in einem geräumigen Tiegel befeuchtet werden; binnen 24 Stunden verdunstet der NH_3 ; nun wird mit 3—4 cm^3 Wasser durch einige Stunden extrahiert, auf ein kleines Volum eingedampft, $0\cdot044$ gr $C_6H_8O_7$, 1 cm^3 0·5%-ige alkoholische Guajakonsäurelösung und 1 cm^3 Terpentinöl zugesetzt. Tritt binnen 10' die Guajakreaktion ein, so ist sie mit Ausschluß der Ferroverbindungen dem Hämoglobin zuzuschreiben.

¹⁾ Der negative Ausfall der Guajakreaktion kann also für die Abwesenheit des Blutes nicht beweisend sein, was ausdrücklich hervorgehoben werden mag.

II.

Da einerseits die anzuwendenden Reagenzienmengen nirgends angegeben sind, da andererseits die Empfindlichkeitsgrenzen nicht übereinstimmen (Dennstedt-Vigtländer 1:6000, Vitali 1:100,000.000, meine Versuche ergeben 1:12000, resp. 1:40000), glaubte ich den Einfluß der Reagenzienmenge auf die Empfindlichkeit der Reaktion studieren zu sollen.

Es stellte sich heraus, daß die Menge des Terpentinöls keinen merkbaren Einfluß auf die Reaktion ausübt. Eine größere Menge davon ist zu vermeiden, da unnötigerweise dadurch das Volum vergrößert und durch die stärkere Emulsion die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird.

Die Menge der angewandten Guajakonsäure übt hingegen einen starken Einfluß auf die Reaktion aus, indem sie die Empfindlichkeit der Eisenguajakreaktion vermindert und die der Blutguajakreaktion steigert. Bei Anwendung von $5 \text{ cm}^3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ waren $0.000085 \text{ gr Fe}''$ in einer Verdünnung von 1:760.000 nötig, um eine Spur der Guajakreaktion zu geben, während dies mit 0.00017 gr Hämoglobin in einer Verdünnung von 1:40000 zu erreichen ist. Zur Lähmung der Wirksamkeit der für diesem Zweck in Betracht kommenden Fe'' -Menge genügten $0.1 \text{ cm}^3 \frac{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{25}$, während die zehnfache Menge dieser Säure noch 0.000679 gr Hämoglobin erkennen ließ. Bei Anwendung von 5 cm^3 Guajakonsäure gestaltet sich also der ganze Vorgang der Blutbestimmung auf Eisen, bezw. Rost auch bei Gegenwart von Ferroverbindungen einfacher: Das corpus delicti wird mit 1 cm^3 konz. NH_3 in einem geräumigen Porzellantiegel befeuchtet, der NH_3 binnen 24–48 Stunden verdunsten gelassen, mit 3–4 cm^3 Wasser extrahiert, auf ein kleines Volum eingedampft, mit 0.15 cm^3 einer 1%-igen Lösung krist. Zitronensäure, 5 cm^3 von 0.5%-iger alkoholischer Guajakonsäurelösung und 1 cm^3 Terpentinöl versetzt. Erscheint die Reaktion binnen 10', so ist sie mit Ausschluß der Ferroverbindungen dem Hämoglobin zuzuschreiben.

Durch direkte Versuche wurde die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit dieses Vorschlages bestätigt.

III.

Anhangsweise mögen folgende Bemerkungen hinzugefügt werden: Als positive Guajakreaktion ist die Färbung der Schichte unter dem Terpentinöl, die binnen 10' eintreten soll, anzusehen, mit Ausschluß eventueller grünlicher Flocken in der Terpentinölschichte.

Die größere Empfindlichkeit der Blutguajakreaktion bei Anwendung von mehr Guajakonsäure würde vielleicht mit der dadurch erzielten Einheitlichkeit der Lösung im Zusammenhange stehen (obige aus Hämoglobin, Zitronensäure, 5 cm³ Guajakonsäure und Eisensalz bestehende Gemische waren klar, bei Abwesenheit des Hämoglobins merkwürdigerweise trüb). In einer ganz durchsichtigen Lösung geht die Reaktion vielleicht darum schneller vor sich, weil 1) die Komponenteuten im gelösten Zustande reaktionsfähiger sind als in einem anderen, 2) weil die Reaktion in einem einphasigen System schneller vor sich gehen kann als in einem mehrphasigen. Schön ist dies bei Anwendung von FeCl₃ zu sehen. Die Guajakonsäure lieferte, mit FeCl₃ vermischt, eine prächtige, dichroistische Flüssigkeit, die in durchfallendem Lichte rubinrot, in darauffallendem Lichte indigoblau erschien, um nach 1—2' in durchfallendem grün, in darauffallendem braun zu erscheinen; gleich darauf erschien die Lösung einheitlich braun und schließlich weingelb. Ich glaube in diesem Farbenspiel gleichfalls eine Guajakreaktion gesehen zu haben, die jedoch sehr schnell verlief.

Schließlich muß ich bemerken, daß ich mit einer 2 Monate alten Guajakonsäurelösung und einer 4 Monate alten Hämoglobinlösung gearbeitet habe, ohne einen merkbaren Einfluß auf die Reaktionsempfindlichkeit zu bemerken.

IV.

Nachdem gezeigt wurde, wie Blut neben denjenigen Ferroverbindungen zu bestimmen ist, die erst nach Zusatz von Terpentinöl Guajak tinktur bläuen, mögen einige Worte gesagt werden über den Einfluß der Zitronensäure auf diejenigen Eisenverbindungen, die ohne Terpentinöl Guajakblau liefern. Die Literatur schweigt hierüber, wie Blut nachzuweisen ist, nachdem man vor Zusatz von Terpentinöl die Bläuung erhält und die Sicherheit hat, daß eine andere guajakbläuende Substanz neben Blut in der untersuchten Lösung sein kann.

Zu diesen Versuchen wurde das direkt bläuende FeCl₃ (0.007 gr im cm³) verwendet.

Da ich mich überzeugt hatte, daß $1 \text{ cm}^3 \frac{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{25}$ die Blutguajakreaktion wesentlich (oberhalb 0.000697 gr) nicht beeinträchtigt, sollte festgestellt werden, welche Menge FeCl_3 durch $1 \text{ cm}^3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ für die Guajakreaktion gelähmt wird. Es stellte sich heraus, daß sogar 2 cm^3 der obigen FeCl_3 -Lösung keine Guajakreaktion liefern, weder direkt noch nach Zusatz von Terpentinöl. Bei Gemischen von FeCl_3 und Hämoglobin konnte gleichfalls durch Zusatz von $1 \text{ cm}^3 \frac{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{25}$ die Wirkungsfähigkeit des FeCl_3 zugunsten der Wirkungsfähigkeit des Hämoglobins gelähmt werden, und es erschien eine positive Guajakreaktion, sobald kein überschüssiger FeCl_3 vorhanden war, der mit Hämoglobin eine Verbindung eingehen und deren Reaktionsfähigkeit aufheben könnte.

In der Praxis könnte man also im Falle, wo sich in der untersuchten Lösung eine direkt guajakbläuende Substanz während der Ausführung der Guajakprobe zeigt, folgendermaßen vorgehen: Aus einer benachbarten, ganz ähnlichen, aber nicht blutverdächtigten Stelle des corpus delicti wird auf dieselbe Weise ein Auszug gemacht, Guajakonsäure zugesetzt und zur blaugewordenen Flüssigkeit so viel 1%-ige Zitronensäure zugegeben, bis sich die Flüssigkeit entfärbt und auch nach Zusatz von Terpentinöl keine Guajakreaktion zeigt. Mit gleicher Menge Zitronensäure wird der erste, blutverdächtige Auszug versetzt; erscheint nach Zusatz von Terpentinöl die Blaufärbung, so ist sie mit Ausschluß der Eisenverbindung dem Hämoglobin zuzuschreiben.

Tarnopol, Laboratorium der Staats-Oberrealschule.

-
14. M. E. JENTYS. *O istocie chemicznej i budowie skrobi. (Sur la nature chimique et la structure de l'amidon)*. Mémoire présenté par M. E. Godlewski m. t.

Dans mes recherches sur les obstacles qui empêchent de découvrir la diastase dans les feuilles et dans les tiges (recherches que j'avais exécutées en 1892) j'ai eu l'occasion de reconnaître l'action réciproque très curieuse de l'amidon, des enzymes et des corps tanniques. Les faits observés alors m'ont amené à des conclusions différant tant des opinions généralement admises comme

axiomes dans la physiologie des plantes et des animaux et dans la chimie organique, que je me suis décidé à arrêter la publication de mes observations, déjà bien avancées, jusqu'à ce que je parvienne à étudier l'affaire de tous côtés et d'une façon si exacte, que tous les doutes sur la justesse de mes conclusions seraient éliminés. Je craignais alors que mes théories sur la formation des matières plastiques dans la nature, théories qui alors étaient déjà conçues, mais s'appuyaient sur les faits observés d'abord presque sans exception au microscope, faits très curieux et en même temps assez variables, difficiles à décrire et souvent paraissant accidentels, ne fussent acceptées avec défiance. Par conséquent, je me suis borné à donner en quelques lignes dans ma publication¹⁾ la preuve que j'avais commencé de traiter un thème d'une certaine importance, en m'appuyant sur les prémisses contraires aux opinions régnantes dans la science. J'ai exprimé cette restriction dans les termes suivants:

„On sait depuis longtemps que l'amidon forme avec du tannin des combinaisons insolubles. Payen et Persoz ont observé déjà en 1834 que le tannin, en précipitant l'amidon dans une solution, produit un sédiment insoluble à chaud. On se sert de cette réaction dans les recherches analytiques pour séparer et distinguer l'amidon des dextrines que le tannin ne précipite pas. On doit seulement s'étonner bien que cette observation n'a pas été utilisée, comme elle le méritait, dans les recherches sur la nature chimique de l'amidon“.

„Mes observations personnelles m'ont persuadé qu'en réalité plusieurs corps ayant le caractère des matières tanniques sont capables de faire passer à l'état insoluble dans l'eau froide la substance organique, se distinguant par le teint bleu caractéristique en contact avec l'iode. C'est tout exprès que je n'emploie pas ici le mot „amidon“, car en ce moment je ne suis pas encore sûr, si l'action des matières tanniques s'étend sur la masse entière des grains d'amidon, ou seulement sur quelques-uns de ses constituants“.

Après avoir exprimé dans les termes que voilà le doute sur ce que l'amidon soit une combinaison chimique homogène, j'espérais pouvoir

¹⁾ O przeszkodach utrudniających wykrycie diastazy w liściach i łodygach. (Sur les obstacles à la découverte de la diastase dans les feuilles et dans les tiges). Mém. de l'Académie des Sciences de Cracovie. T. XXIV. 1892, s. 349.

bientôt achever mes recherches. Cependant, grâce à des circonstances imprévues et malveillantes, j'ai rencontré de tels obstacles que mon travail n'a pu avancer, quoique la direction eût été bien tracée. Pendant longtemps j'ai dû me restreindre à l'étude mentale du thème et à la vérification de toutes les découvertes anciennes et contemporaines pour constater, si elles n'étaient pas contraires à mes convictions, et pour projeter la plus courte voie qui pût me mener au but. Je dois avouer, qu'en cherchant des moyens, je n'espérais pas d'abord qu'ils étaient si justes et que je parviendrai dans un temps assez court aux preuves qui me manquaient.

Je me sens obligé à présenter cette explication, car, quant à moi, je ne doutais pas il y a quinze ans que les grains d'amidon ne sont pas composés d'une seule combinaison chimique. L'analyse microscopique des principes constituants était déjà prête en 1892, mais ce qui me manquait encore alors, c'était une méthode commode pour séparer de l'amidon une quantité assez considérable de ses constituants pour que leur existence fût indéniable. Je ne suis parvenu alors non plus à la synthèse des grains d'amidon, c'est-à-dire je ne connaissais pas le moyen de reproduire les grains dans cette forme que nous sommes habitués à voir dans les tissus. A présent, mes recherches sont déjà si avancées que je me suis décidé à publier les principaux résultats, en me réservant le droit de continuer les recherches.

Comme mes conclusions définitives conduisent à des changements assez graves et essentiels dans les opinions sur la nature chimique de l'amidon et de ses transformations, il serait inutile de citer particulièrement les hypothèses des autres auteurs. Il suffira, comme je le crois, de mentionner ici qu'en général j'ai constaté dans mes recherches la justesse de toutes les principales observations anciennes. Ce n'est que l'interprétation des faits observés qui a été erronée.

Propriétés de la fécule de pomme de terre.

Les observations sur la manière dont se comporte l'empois dilué en présence du tannin ou d'autres matières tanniques n'ont persuadé, que les grains d'amidon emmagasinés dans les cellules des plantes, comme substance de réserve, doivent absolument se recouvrir, après la désorganisation des tissus, sur leur surface avec des particules des matières tanniques et changer par conséquence la nature chimique et la structure de la couche superficielle, même

en cas qu'ils fussent composés de la matière homogène hydrocarbonée. Les mêmes tannins, présents dans les cellules, doivent, comme il me semblait, tanner l'amidon pendant la cuisson des pommes de terre et empêcher par leur influence la formation de l'empois que l'on obtient en chauffant la fécule dans de l'eau pure. Le fait que les pommes de terre cuites sont toujours plus ou moins sèches et grâce à cela comestibles, tandis qu'il serait impossible de consommer l'empois, indiquait d'avance que ma conjecture était bien vraisemblable.

Pour m'assurer que mon opinion était juste, j'ai essayé de cuire la fécule de pomme de terre dans des solutions de tannin de concentration différente et j'ai étudié à l'aide du microscope les changements subis par l'amidon dans ces conditions. Ces expériences que j'avais exécutées déjà en 1892 ont prouvé que l'amidon de pomme de terre cuit en présence d'une petite quantité de tannin forme un liquide mucilagineux qui précipite après s'être refroidi une substance amorphe, volumineuse, composée, comme je l'ai constaté à l'aide du microscope, des grains fortement désorganisés, mais ayant conservé des contours bien distincts. Le même aspect présentaient les grains d'amidon gonflés dans une solution concentrée de chlorure de calcium. Pour obtenir le teint violet rougeâtre chez la plupart de grains désorganisés il fallait y ajouter une quantité considérable de solution alcoolique d'iode. Le bleu était alors visible sur quelques agrégats minces composés de petits granules, sans doute à cause de ce que la quantité de tannin n'a pas suffi pour tanner tout l'amidon dans l'empois. Les flocons précipités de l'amidon chauffé avec une solution de tannin se déposaient facilement, n'étaient que peu visqueux et ne se collaient pas.

Dans une autre expérience, j'ai ajouté une petite quantité de fécule à une solution contenant 2 p. 100 de tannin et après l'avoir bien délayée, je l'ai faite bouillir. En présence de cette quantité plus abondante de tannin, l'amidon se transformait en une matière visqueuse, qui donnait après le refroidissement une pâte fortement adhérente au fond de la cuvette. Au moyen de ces essais je me suis persuadé que l'amidon cuit avec du tannin peut former, selon la quantité de tannin employé, une substance insoluble dans l'eau, tantôt friable jusqu'à un certain degré, tantôt visqueuse. Ayant obtenu des résultats pareils, je ne pouvais avoir aucun doute sur ce que le premier cas a lieu, quand on fait bouillir des pommes

de terre. Les recherches microscopiques sur les pommes de terre cuites, concernant leur aspect de même que le changement en présence de l'iode et spécialement le changement dans le ton du teint, confirmèrent à tous égards cette opinion.

Après avoir obtenu la preuve incontestable de ce que les tannins du suc des cellules empêchent la formation de l'empois pendant la cuisson de l'amidon, je me suis figuré tout de suite que la valeur alimentaire des pommes de terre doit dépendre surtout de la quantité de matières tanniques contenues dans leurs tissus. Les résultats des recherches exécutées à cet égard seront publiés dans un autre ouvrage. Ici il suffira de faire remarquer que mon idée était tout à fait juste. Je me suis persuadé d'un côté qu'il existe un rapport étroit entre la quantité de tannins dans les pommes de terre et la qualité de leur chair à l'état cuit et de l'autre, qu'on peut à sa volonté abrégé ou prolonger la cuisson des pommes de terre et changer le degré de friabilité ou d'onctuosité de leur chair par l'introduction du bleu de méthylène qui précipite les corps tanniques ou par l'introduction du tannin. Dans le cas de la précipitation assez forte des tannins par le bleu de méthylène, les tablettes coupées du tubercule se présentaient après la cuisson comme un corps assez transparent, ayant un aspect gélatineux et rappelant l'empois épais, clarifié et glacé, pendant que les pommes de terre naturelles étaient assez friables après la cuisson. La désorganisation des grains d'amidon, comme je m'en suis persuadé au moyen des observations microscopiques, était beaucoup plus avancée dans la chair des pommes de terre qui avaient été traitées par le bleu de méthylène.

Après m'être convaincu que les matières tanniques contenues dans les cellules se précipitent sur l'amidon pendant la cuisson sous la pression ordinaire, je ne puis douter qu'un tannage pareil de l'amidon a lieu, quand on chauffe les pommes de terre sous une pression élevée dans des distilleries, et que les différences dans les quantités d'alcool qu'on obtient de la même quantité d'amidon, quand on fait distiller des variétés diverses de pommes de terre, dépendent de la quantité de tannin contenue dans les tubercules. Car l'amidon tanné, comme je l'ai démontré dans mes recherches sur les obstacles qui empêchent la découverte de la diastase dans les feuilles et les tiges, se transforme difficilement en sucre.

Les observations sur l'influence du tannin sur l'amidon de

pomme de terre m'autorisent aussi à en tirer la conclusion que l'utilité de la farine de blé pour la boulangerie est en rapport avec la quantité et la qualité des matières tanniques contenues dans les grains.

Nature et structure des grains d'amidon.

Tandis que parmi les chimistes, à ce qu'il paraît, plus d'adhérents compte l'opinion, que les grains d'amidon sont formés d'une combinaison chimique homogène, pour laquelle on a essayé même de donner des formules rationnelles; les botanistes qui connaissaient mieux l'amidon, comme objet des investigations microscopiques, étaient depuis longtemps persuadés qu'il y a dans les grains d'amidon au moins deux corps différents: un soluble dans l'eau, et l'autre non seulement insoluble, mais même très résistant à l'action des enzymes, comme de la diastase ou de la ptyaline, apparentée ou identique à la diastase. L'hétérogénéité des substances dans les grains d'amidon était admise déjà par Mohl en 1859 qui donna à la substance insoluble dans la salive le nom de „farinose“. Du même avis sur la nature de l'amidon était C. Naegeli¹⁾, qui appela „granulose“ la matière contenue à l'intérieur des grains et était persuadé que la cellulose formait leur couche superficielle. Selon l'opinion de cet auteur exprimée dans un de ses ouvrages, les grains d'amidon (et même les membranes des cellules) se composent d'un mélange intime de deux combinaisons isomères; cependant tandis qu'il est possible d'extraire l'une de ces combinaisons et de délivrer par cela l'autre, la ségrégation de la première substance par l'extraction de l'autre est impossible; par conséquent, on ne pourrait que faire toujours comparer le mélange de deux substances avec l'une d'elles. Mais quoique Naegeli et plusieurs auteurs postérieurs à lui ne doutassent pas de l'hétérogénéité des substances contenues dans l'amidon, ils croyaient que ces substances différentes étaient apparentées l'une à l'autre, comme des hydrates de carbone ayant la même constitution élémentaire. Quant à moi, quand j'avais eu l'occasion de reconnaître la manière dont se comporte l'amidon en présence des substances tanniques, j'étais sûr, que du moins dans l'amidon emmagasiné dans les cellules, et surtout dans la fécule

¹⁾ C. Naegeli. Über die chemische Zusammensetzung der Stärkekörner und Zellmembranen. Bot. Mit. T. I. S. 387.

extraite des tissus végétaux, les matières tanniques prennent part à la transformation des couches extérieures et donnent à ces couches des propriétés distinctes. Les observations suivantes sur l'influence des différents agents sur l'amidon, et surtout sur ses teints en présence de l'iode, m'ont persuadé que mon opinion était tout à fait juste.

1. Le teint des grains d'amidon en présence de l'iode. Dans chaque manuel de botanique ou de chimie on rencontre l'opinion, que l'iode teint les grains d'amidon en bleu. Cependant, laissant de côté le fait bien connu que les grains d'amidon de certaines plantes, comme p. ex. de *Chelidonium*, du platane, des Orchidées, du riz ou de Sorgho gélatineux, deviennent en présence de l'iode rouges, je ne me tromperai pas sans doute, en affirmant, que l'amidon teint en bleu pur ne se laisse observer au microscope qu'au moment où l'iode commence à pénétrer dans la substance des grains. Ce n'est qu'alors que le teint de l'amidon rappelle la solution bleue, qu'on obtient en ajoutant une quantité modérée d'iode à l'empois. Et à mesure que l'absorption de l'iode par les grains imbibés d'eau augmente, apparaît un ton différent; le teint devient d'abord bleu d'acier et ensuite de plus en plus violet, jusqu'à ce que les grains paraissent tout à fait noirs. On explique ordinairement ces changements de teint par l'absorption d'une quantité trop considérable d'iode. Quant à moi, je ne pouvais croire que les grains d'amidon ayant une dimension aussi petite pussent devenir tout à fait noirs et opaques après avoir absorbé l'iode dans une quantité bien petite en vérité, si le teint provoqué par l'action de l'iode, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'absorption, n'était en réalité autre que bleu. Or, ayant sur ce point un doute sérieux, j'ai essayé d'abord de me persuader, si tous ces changements de teint observés sous l'influence de l'iode n'étaient que la conséquence de ce que la substance intérieure de fécule se teignait en bleu et la couche superficielle en rouge. Dans ce but j'ai préparé un empois dilué, teint par l'iode en bleu, de même qu'une solution d'ainsi nommée amylo-dextrine, teinte en rouge cerise. Après avoir versé ma solution bleue dans une éprouvette étroite que j'ai placée dans la solution d'amylo-dextrine, contenue dans une éprouvette un peu plus large, j'ai eu l'occasion de constater qu'en changeant la concentration de ces solutions, on pouvait imiter tous ces tons qu'on observe sur les grains d'amidon intacts

traités par l'iode. A mesure que la concentration du liquide rouge extérieur augmentait, ce qui faisait qu'en même temps les rayons bleus sortant de la solution bleue intérieure étaient de plus en plus absorbés, apparaissait un ton de plus en plus violet et enfin la couleur des solutions devenait noire, car elles ne laissaient plus passer les rayons du soleil. Ce fait constaté définitivement, je tâchais de trouver ensuite la preuve de ce que la substance intérieure de fécule intacte se teint en présence de l'iode en bleu pur: ce que je suis parvenu à obtenir, en observant l'action de l'iode sur la fécule intacte d'une part et sur la fécule broyée d'autre part. La fécule intacte, placée sur une tablette en porcelaine, prenait un teint violet, tandis que la fécule broyée devenait bleue, sans aucune trace d'un ton violacé. L'observation au microscope démontra, comme il était à prévoir, que les grains broyés étaient couverts sur leur surface d'une substance bleu pur qui sortait des fentes formées par le broyage. Or, je ne pouvais douter que la pureté du teint bleu de l'amidon provenait de ce que la substance intérieure de grains n'était plus sous l'influence des couches extérieures qui acquièrent un teint différent en présence de l'iode.

Ce fait, mentionné déjà par d'autres auteurs, Arthur Meyer essaya d'expliquer, en admettant que l'amidon insoluble se transforme pendant le broyage, à cause de la température élevée, en empois. Cette explication cependant ne me paraît pas juste, car l'empois se forme de la fécule cuite à cause de ce que les grains absorbent une grande quantité d'eau et gonflent fortement, tandis que l'élévation de la température pendant le broyage le plus énergique ne peut conduire à la formation de l'empois sans l'accès de l'eau. Du reste si l'explication de Meyer était juste, le chauffage modéré de la fécule devrait produire le même effet que le broyage, ce qui n'a pas lieu ordinairement. Et même, si l'effet était le même, on devrait admettre que sur la surface des grains d'amidon chauffés trop fort les fentes se soient formées.

En ayant des soupçons, fondés sur des plusieurs observations, que le teint différent des couches superficielles de l'amidon est en rapport étroit avec la précipitation des corps tanniques sur les grains, j'ai essayé d'obtenir de la fécule, qui prit en présence de l'iode un teint plus bleu, en précipitant pendant l'extraction de la fécule les matières tanniques contenues dans les tissus par une solution de bleu de méthylène. A ce but j'ai mis en poudre les

morceaux découpés des mêmes tubercules avec une râpe plongée dans l'eau distillée et dans une solution de bleu de méthylène. Dans le dernier cas l'extraction de la fécule était plus facile: les grains se laissaient laver sans difficulté, se déposaient plus vite sur le fond de la cuvette et formaient un sédiment moins collant que les grains d'amidon râpé sous l'eau pure. Le teint de cette fécule-là était bleu à cause de l'absorption du bleu de méthylène. Traitée par l'iode, après la décoloration, cette fécule s'est teinte en bleu, tandis que la fécule extraite sous l'eau pure était violette. En présence d'une quantité d'iode plus grande la fécule de l'eau était devenue noire, tandis que sur les grains extraits à l'aide du bleu de méthylène on ne pouvait observer qu'un teint plus foncé.

2. La formation et la teinture de l'empois. Comme il est bien connu, l'amidon intact est insoluble dans l'eau froide, mais, quand il est broyé, une partie de sa substance se dissout visiblement, car l'empois filtré se teint en bleu par l'iode. Dans ces conditions cependant on n'obtient que des solutions très diluées, tandis qu'en faisant bouillir l'amidon on parvient à des solutions beaucoup plus concentrées qui se laissent filtrer et qui ne forment aucun dépôt après le refroidissement. Ce fait indique qu'une partie considérable de la matière contenue dans la fécule est soluble dans l'eau et, si les grains brouillés avec de l'eau froide sont presque tout à fait insolubles, il est évident, qu'un obstacle certain doit empêcher la dissolution de l'amidon et tous les moyens proposés pour obtenir l'amidon soluble paraissent n'agir qu'en faisant disparaître cet obstacle. Quant à l'influence de la cuisson qui facilite la dissolution de la matière soluble de l'amidon ou de l'ainsi nommée „granulose“ de Naegeli, on n'y peut trouver une autre explication qu'en admettant que les couches extérieures des grains insolubles dans l'eau froide se dissolvent ou du moins se ramollissent dans l'eau assez chaude. L'eau pénètre alors dans les grains et les désorganise, en formant de l'empois. Que les grains tout entiers ne se dissolvent pas, on doit le conclure du fait bien connu, que la fécule cuite pendant le temps le plus prolongé dans l'eau ne donne jamais une solution tout à fait limpide, mais un liquide qui contient des flocons qui se déposent au fond après un certain temps. Ces flocons observés au microscope se présentent comme des sacs étendus et sillonnés, vides du contenu qu'ils renfermaient auparavant. Quand on traite ces sacs par l'iode, leur nature distincte de-

vient encore plus évidente. En présence d'une quantité considérable d'eau, ils ont un teint nettement violet qui se distingue sur le fond bleu pur du liquide. Quand cependant une telle préparation se dessèche, les sacs deviennent de plus en plus rouges et enfin ils sont teints en rouge pur, tandis que la matière soluble qui les entoure conserve son teint primitif bleu. On trouve cependant souvent sur la préparation sèche des membranes très délicates, teintées en bleu pur, sans doute à cause de l'absorption d'une quantité moindre d'iode. Quand on fait pénétrer l'iode d'un côté, on voit des sacs bleus sur le côté opposé où la quantité d'iode est sûrement moins considérable. Ici évidemment l'iode ne suffit pas pour teindre la matière qui prend un teint différent et fait apparaître les restes de la matière contenue dans les sacs qui se teint en bleu.

3. Température à laquelle l'empois se forme. L'amidon bouilli dans l'eau se transforme en empois, mais selon l'origine de la fécule la température nécessaire pour faire gonfler les grains, de même que pour les désorganiser totalement, est très différente. L'amidon de seigle forme, par exemple, l'empois à 50°—55° C, celui de riz à 58°·7—61°·3 C, celui de froment à 62°·5—68°·7 C, de pomme de terre à 58°·7—62°·5 C, de sarrasin à 68°·7—71°·2 C, et celui de gland de chêne à 77°·5—87°·5 C. Il serait bien difficile d'expliquer ces différences de la température, en admettant comme chose absolument sûre, que l'amidon est composé d'une substance homogène. Il faudrait alors avoir recours à une hypothèse d'une différente agrégation moléculaire, qui n'est soutenue par aucune preuve incontestable. Et cependant, en attribuant une part aux matières tanniques dans la formation des couches superficielles, nous sommes en état de justifier les différentes températures nécessaires pour faire gonfler les diverses sortes d'amidon par la différente quantité et peut-être aussi par la différente qualité de substances tanniques qui se déposent sur la surface des grains. La haute température indispensable pour faire gonfler l'amidon de gland de chêne paraît aussi indiquer que ma supposition est bien vraisemblable. Et il faut encore y ajouter qu'aux différentes températures de gonflement s'associent les propriétés distinctes de l'empois que l'on obtient de l'amidon provenant des différentes plantes. On sait que les empois diffèrent avant tout par la force d'empesage, de même que par leur stabilité et leur odeur.

4. Gonflement de l'amidon sous l'influence des

sels et des lessives. Les grains d'amidon insolubles dans l'eau pure se dissolvent facilement, comme cela a été constaté dans plusieurs observations, dans des solutions de substances diverses qui excitent le gonflement. Au rang de substances douées de cette propriété appartiennent les hydroxydes alcalins, les chlorures de calcium, de magnésium et de zinc, l'iode ou le bromure de potassium et beaucoup d'autres. Comme il me paraît, on n'a pas expliqué jusqu'à présent le mode d'action de tous ces agents, quoiqu'on dût s'étonner du fait que pour faire gonfler l'amidon à froid, c'est-à-dire pour faire apparaître un phénomène lié à l'absorption d'une grande quantité d'eau, on doit avoir recours à l'aide de corps chimiques dont la propriété d'absorber l'eau énergiquement est notoire. En réfléchissant sur le mode d'action des substances excitant le gonflement, je suis parvenu à la conviction que la substance intérieure des grains doit être douée précisément de la propriété d'attirer énergiquement l'eau et que c'est cette substance qui gonfle en contact avec l'eau et se dissout, tandis que les couches extérieures, insolubles dans l'eau froide, empêchent la pénétration de l'eau à l'intérieur des grains et par ce moyen ne les laissent pas gonfler et se dissoudre. En ce cas l'influence des agents chimiques favorisant le gonflement s'expliquerait par la dissolution des couches superficielles de l'amidon.

Pour prouver la vérité de mon hypothèse, j'ai étudié les changements subis par l'amidon dans des solutions concentrées de chlorure de calcium ou d'hydrate de soude. Dans ces recherches je me suis appuyé sur le principe qu'en cas de la concentration assez élevée les membranes extérieures, si elles existaient, devraient se dissoudre, et la substance intérieure dont la force d'attraction pour l'eau serait moindre ne pourrait gonfler ou augmenterait insensiblement de volume, en même temps les grains dépourvus de leur couche extérieure devraient devenir sous l'influence de l'iode bleu pur, sans ce ton violacé ordinaire, avant qu'ils fussent complètement décolorés.

L'expérience avec le chlorure de chaux fut couronnée d'un résultat prévu: la fécule traitée par l'iode, observée au microscope, avait un teint violet bleuâtre, et il n'y avait point des grains bleu pur. Après avoir constaté ce teint, j'ai placé tout près de la lamelle recouvrant la préparation un petit morceau de chlorure de calcium sec que j'ai mouillé avec une très petite quantité d'eau. Le

chlorure de calcium, en se dissolvant, pénétrait sous la lamelle et y formait une solution dont la concentration allait en diminuant depuis le morceau fondant jusqu'au bord opposé de la préparation. Après un certain laps de temps j'ai pu constater l'aspect suivant:

a) Une petite quantité des grains plus minces, intacts, conserva leur teint violet primitif.

b) Une quantité considérable des grains non gonflés se décolora entièrement.

c) Plusieurs grains présentaient sur leurs bords des crevasses tranchées avec des bandes radiales droites ou en zigzag; leur intérieur désorganisé avait un teint bleu pur qui s'éclaircissait durant l'observation. Les couches extérieures fendues devenaient de plus en plus larges, sans couleur, et l'intérieur après un certain temps avait un teint violet clair.

d) Une quantité considérable de grains se gonfla, subit une désorganisation avancée et se décolora d'une manière différente. Sur les grains qui se trouvaient loin du lieu où le chlorure de calcium pénétrait sous la lamelle les couches superficielles se dissolvaient également sur toute la surface et le teint violet de la substance intérieure devenait bleu. Ces grains gonflaient vite, augmentaient de volume et devenaient de plus en plus bleu clair, mais conservaient longtemps ce teint. Sur une autre place j'ai trouvé les grains fendus aux bords, teints en violet clair, conservant pendant longtemps les contours distincts. Cependant d'une manière la plus caractéristique se comportaient les grains tombant subitement à cause d'un mouvement imprimé à la lamelle dans la solution concentrée de chlorure de calcium. Alors, devant mes yeux, d'abord d'un côté et ensuite de l'autre commençait d'en sortir une substance bleue pure, tandis qu'au milieu des grains on voyait encore pendant un certain temps le teint violet, très distinct et foncé, sans aucun doute à cause de ce que la substance intérieure devenue moins compacte après le gonflement, absorbait plus faiblement les rayons du spectre solaire donnant aux grains intacts le ton violet.

Après une demi-heure j'ai trouvé sur ma préparation, du côté où la concentration de chlorure de calcium était plus faible, principalement les grains décolorés, gonflés. Du côté opposé on voyait encore des grains gonflés et désorganisés, mais teints légèrement en bleu. Il y avait parmi ces grains quelques-uns peu augmentés de volume avec la structure stratifiée nette ou avec un teint violacé.

Enfin j'ai trouvé encore deux petits grains intacts. teints à leurs bords en violet foncé, qui crevèrent sous l'influence d'un léger mouvement: alors de leurs deux côtés opposés s'écoula une substance bleue; le milieu conserva quelque temps le teint violet foncé qui passa ensuite en violet clair et enfin tout se transforma en une masse désorganisée teinte en bleu.

Les observations ci-dessus décrites m'ont persuadé, que mon explication du mode d'action des moyens qui provoquent le gonflement était juste, et en même temps que dans les grains d'amidon une sorte d'écorce empêche le gonflement dans l'eau pure. A la même conclusion m'ont amené les observations sur les changements subis par l'amidon en contact avec l'hydrate de soude ou de potasse en solution concentrée. Après avoir mis un peu de fécule dans une goutte d'une lessive pareille, j'ai pu constater que beaucoup de grains conservaient assez longtemps leur forme, leurs dimensions et leur stratification. Quelques-uns augmentaient faiblement de volume, formant au milieu un trou qui s'élargissait devant les yeux. Les autres grains formaient sur un bout un petit bouton qui grossissait; c'était évidemment à cause de la dissolution de l'écorce sur un point seulement. Après un certain laps de temps on voyait dans la substance des grains pareils les membranes extérieures non dissoutes entièrement.

5. Décomposition de l'amidon par la diastase. Comme on a constaté dans plusieurs observations, les grains d'amidon extraits des tissus, de même que soumis à la dissolution dans les organes de réserve des semences ou des tubercules pendant la germination, sont assez inaltérables en présence de la diastase. Baranetzky¹⁾ fait mentionner, par exemple, que les grains d'amidon de pomme de terre ou de riz tenus dans une solution de diastase restent des jours entiers presque tout à fait inaltérés et seulement certains grains sont déjà corrodés dans la première journée; cet auteur admet aussi que les couches internes se dissolvent beaucoup plus facilement que les couches superficielles. Selon Baranetzky la dissolution devrait commencer chez certaines plantes (comme par exemple, chez le haricot) à l'intérieur et avancer vers la surface et chez certaines autres (p. ex chez les pommes de terre, le froment, le

¹⁾ Prof. Dr. J. Baranetzky. Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen. Leipsick 1878. p. 51 et s.

chataignier, le sarrasin) la décomposition devrait partir de la périphérie et s'étendre par des canaux, soit radiaux, soit concentriques. Les recherches de Krabbe¹⁾ plus détaillées ont prouvé aussi, que l'action de la diastase sur l'amidon n'est nullement rapide et prompte, comme on pourrait le croire vu l'énergie bien connue de l'action de l'enzyme à une température assez élevée sur l'empois. Comme on peut le voir nettement sur les dessins nombreux de Krabbe, l'enzyme diastasique ne dissout pas précisément l'amidon, mais ronge les grains, en les trouant avec des canaux qui se forment çà et là sur la périphérie. Krabbe n'a pu même jamais observer, que la diastase puisse, comme Baranetzky le croyait, pénétrer jusqu'à l'intérieur et y commencer son action dissolvante. Au contraire, on pouvait toujours voir des canaux bien limités, commençant tout d'abord sur la périphérie et se prolongeant vers le centre, tandis que la substance en dehors des canaux restait intacte, comme l'indiquait le teint bleu en présence de l'iode.

Le mode de la résorption de l'amidon sous l'influence de la diastase, de même que l'inaltérabilité énorme des certains grains en présence de cette enzyme sont tout à fait inexplicables, si nous supposons qu'ils soient composés dans toute leur masse d'une substance chimiquement homogène. Nous chercherions aussi en vain l'explication suffisante de ces phénomènes dans la théorie, acceptée par plusieurs auteurs, de la différente densité des couches. En se servant même de cette théorie, il serait bien difficile, p. ex., d'expliquer pourquoi l'action de l'enzyme commencerait sur certains points de la périphérie et non sur toute la surface. Et toutes les observations citées plus haut deviennent tout de suite claires, si nous admettons que les grains de fécule sont couverts à la surface d'une couche difficilement décomposable par la diastase ou tout à fait inaltérable (comme par ex., chez les grains extraits des cellules). En ce cas il suffit d'admettre pour expliquer les corrosions connues l'existence sur la périphérie des points moins forts ou des fentes invisibles, par où l'enzyme pénètre et commence à trouser les canaux constatés dans des observations microscopiques. D'accord complet avec cette hypothèse serait l'opinion de Krabbe que l'ouver-

¹⁾ J. Krabbe. Untersuchungen über das Diastaseferment unter spezieller Berücksichtigung seiner Wirkung auf Stärkekörner innerhalb der Pflanze. Pringsheim's Jahrbücher. S. 21, 1890, p. 520.

ture extérieure, par laquelle la diastase pénètre, est très petite au commencement et ne s'élargit ensuite qu'après l'agrandissement de la cavité interne de grains, comme aussi l'observation que l'enzyme agit sur les brins d'amidon qui se forment après la division des grains troués par des canaux nombreux toujours du côté qui voisinait dans le grain non fendu avec un canal et jamais du côté de la surface. En admettant une différente nature chimique de la couche extérieure, on peut aussi expliquer facilement les différences observées dans les recherches microscopiques dans le mode d'action de l'enzyme sur la fécule dans les organes se réveillant pour la vie nouvelle et sur la fécule extraite de tissus par ce que les couches périphériques de l'amidon subissent pendant l'extraction un changement chimique à cause du contact avec le suc cellulaire s'écoulant des tissus déchirés. Et la nature chimique des corps prenant part à ce changement est indiquée très nettement par le fait indéniable, que l'amidon tanné s'oppose à l'action de la diastase.

Toutes ces circonstances qui parlent décisivement au moins en faveur de l'hypothèse de Naegeli, admettant que l'amidon serait constitué par de la granulose et de la cellulose, Krabbe n'a pas pris en considération et exprime l'opinion, que les grains de fécule sont composés de substance homogène. Et le fait même que l'enzyme n'entre que sur certains points de la périphérie ne se laisse, selon Krabbe, expliquer par des différences dans la structure, car ni la faculté de réfracter la lumière, ni les changements subis par les grains sous l'influence des substances excitant leur gonflement n'indiquent l'existence des endroits qui pourraient, à cause de leur différente structure, présenter à l'action de la diastase une résistance moindre. Cette opinion de Krabbe n'est pas cependant juste, car l'observation de la fécule qui se gonfle indique nettement l'existence des différences certaines dans la structure de la couche extérieure. Il suffit de rappeler que les grains qui gonflent n'augmentent pas régulièrement de volume, mais qu'ils ont des formes très irrégulières, telles qu'aurait un sac formé d'une membrane ayant une élasticité différente sur certains points et gonflé de dedans. L'aspect de l'amidon traité par les solutions concentrées d'hydrates alcalins ou de chlorure de calcium (l'écoulement de la substance gonflée çà et là) indique aussi une différente résistance de la couche extérieure. Et du reste, si aucun phénomène même ne trahissait certaines différences dans la structure de la couche périphérique,

cela ne pourrait éliminer l'existence d'une différence sensible pour l'enzyme agissant faiblement qui n'existerait pas pour les moyens ayant une action beaucoup plus énergique.

6. **Division de l'amidon en grains libres.** L'amidon mouillé d'eau se réunit en grumeaux à cause de ce que les grains humides sont visqueux à la surface et, desséché ensuite, il forme de nouveau des grains libres, se détachant et conservant leur structure propre. Ce fait prouve que les grains d'amidon ne sont pas constitués par une substance homogène, mais qu'ils possèdent une couche différente sur la périphérie. S'il était autrement, on pourrait espérer que la fécule humectée et pétrie forme après s'être desséchée des morceaux irréguliers, comme cela a lieu quand un empois épais se dessèche. Et quand cela n'arrive pas, la substance périphérique, visqueuse, quand elle est humide, devient évidemment friable en se desséchant, en tout cas plus friable que la substance intérieure. Cette supposition est d'accord avec l'observation ancienne de Mohl que les squelettes qui restent après la macération de la fécule dans la salive sont très friables. Digne d'être mentionné est aussi le fait qu'on obtient après l'évaporation de l'empois dilué avec une petite quantité de solution de tannin à 1 p. 100 un résidu corné, dur, qui se laisse raboter et est insoluble dans l'alcool. Et les grains de fécule mouillés d'alcool sont secs au toucher et délayés dans l'alcool forment un dépôt sec qui ne s'agglutine pas. Il y a donc évidemment sur la périphérie une matière qui se ramollit dans l'eau, mais qui est tout à fait insoluble dans l'alcool. La nature vraie de cette substance paraît entre autres être trahie par le fait, que la solution de tannin desséchée forme une masse friable, qui se fend en lames minces et produit le bruit caractéristique qui se fait entendre quand on verse l'amidon sec.

7. **Ecrasement de l'amidon.** Quand on observe dans l'eau au microscope l'amidon frotté fortement à sec et teint par l'iode, on voit une substance bleu pur s'écouler des grains fendus. Un aspect tout à fait autre présente cependant la fécule intacte, fendue sous l'eau par la pression de l'objectif sur la lamelle couvre-objet. En faisant monter le tube du microscope promptement en haut, on peut apercevoir une compression évidente, rapide de la masse fendue. Les brins d'amidon conservent alors les contours aigus, ils gonflent un peu, forment, quand ils sont un peu plus grands, des petits boutons, la stratification disparaît, mais les grains ne se

dissolvent pas. Comme je crois, la différence qui se laisse constater, quand on fend l'amidon sec et l'amidon mouillé ne peut être expliquée que par ce que les couches superficielles des grains en contact avec l'eau deviennent élastiques et même dans les grains fendus conservent leur continuité et empêchent les brins formés de la substance intérieure de se réunir et en même temps ne laissent pas l'eau pénétrer à l'intérieur, de même que dans la féculé intacte, en rendant le gonflement impossible. Il est aussi bien probable que la matière collante qui recouvre les grains pénètre dans les fentes, y entoure les brins et les unit. Quand l'amidon est teint par l'iode en bleu, on ne voit sur les grains fendus aucune différence dans le teint, tout au plus un teint bleu grisâtre se laisse voir là où les brins reposent dans une couche plus épaisse et un ton violacé sur les endroits où ceux-là sont plus clairsemés. Quelquefois si un grain d'amidon, teint en bleu, se fend de sorte que les fentes bien distinctes apparaissent, on peut observer le teint rouge de ces fentes sur le fond bleu. Ce teint différent paraît indiquer l'absence entre les brins de la substance qui prend un teint bleu; grâce à cela les couches que l'iode teint en rouge peuvent trahir leur présence, non seulement par la propriété de produire le ton violacé, mais aussi par leur teint propre en présence de l'iode. De la même manière on peut aussi, comme il me paraît, expliquer l'observation faite encore par Sachs¹⁾ que les endroits corrodés dans les grains d'amidon par la diastase ont un teint rouge cuivré dans une faible solution aqueuse d'iode, tandis que le reste de la substance a un teint bleu. Il est vrai que ni Baranetzky, ni Krabbe n'ont pas aperçu cette différence de teint, mais cela a pu bien arriver, probablement à cause de ce que la quantité d'iode employée était insuffisante. Selon Krabbe²⁾ le teint bleu en présence de l'iode ne se répand que jusqu'aux bords des canaux et les canaux mêmes sont incolores. Comme cependant les canaux observés au microscope dans des grains corrodés sont, non seulement de deux côtés, mais aussi d'en bas et d'en haut entourés de la substance amyloïde, car autrement ils ne seraient pas des canaux, on ne pourrait expliquer autrement le manque de teint constaté au microscope que par ce que les couches que l'iode teint en rouge n'ont pu être colorées à

¹⁾ Sachs, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. 2 éd., p. 337.

²⁾ Krabbe, l. c. p. 528.

cause de ce que la quantité d'iode était insuffisante, et la couche mince d'amidon (de granulose) entourant les canaux d'en haut et d'en bas, teinte très faiblement en bleu, pouvait paraître sans couleur dans les rayons d'une lumière forte. L'absorption de l'iode dans les canaux rongés par la diastase, sans qu'ils se teignent, et le dépouillement par conséquent de l'iode de la substance se colorant en bleu n'est éliminé non plus. Du reste pour expliquer les contradictions dans les observations des différents auteurs on peut aussi se servir du fait que l'iode a une tendance de teindre en présence de l'eau, en premier lieu, l'amidon en bleu et que toutes les autres couleurs apparaissent plutôt, quand les grains perdent l'eau. Or, le ton du teint visible pouvait aussi dépendre du degré de l'humidité.

Sur les causes de la coloration de l'amidon en présence de l'iode.

On admet généralement que le teint bleu en présence de l'iode est caractéristique pour l'amidon, considéré comme un hydrate de carbone homogène, et on explique tous les changements du teint qui apparaissent sous l'influence de l'enzyme ou des acides par ce que l'hydrate de carbone, doué de la propriété de se teindre en bleu, forme, avant sa transformation définitive en sucre, successivement de différentes ainsi nommées dextrines que l'iode teint en rouge, en brun, en jaune ou ne les teint point du tout. Quand j'ai eu l'occasion d'apprendre dans mes recherches les changements de teint de l'amidon et de l'empois provoqués par la présence du tannin, et surtout quand il m'a paru très probable que l'existence admise d'une couche sur la périphérie des grains ayant un teint rouge en présence de l'iode reste en rapport causal avec la précipitation des tannins, la confiance dans l'explication, considérée généralement comme axiome scientifique, que les enzymes et les acides transforment l'amidon en divers hydrates de carbone, qui se teignent différemment par l'iode, dut être ébranlée sérieusement et cela d'autant plus, quand de même dans mes observations personnelles que dans la littérature j'ai pu en rassembler des preuves que la faculté de prendre les teints différents sous l'influence de l'iode est une propriété propre à l'amidon intact. Les recherches sur l'action de l'iode tant sur l'empois, que sur l'amidon en donnent des preuves évidentes et décisives.

Dans un empois épais traité par l'iode se teint en bleu en pre-

mier lieu la substance désorganisée qui se dissout, tandis que les parties insolubles ayant l'aspect des sacs vidés se teignent difficilement et prennent ordinairement un teint nettement violet. Quand l'empois se dessèche, on voit d'abord le changement de teint sur ces parties violettes: la couleur rouge cerise y apparaît et le ton rougeâtre, comme il a été déjà mentionné, devient de plus en plus net; on voit aussi la couleur rouge cuivré, orange, brune et jaune et l'intensité de ces teints dépend de la quantité d'iode ajoutée à l'empois. Les mêmes tons ont une prépondérance évidente sur le teint bleu, quand on traite l'empois assez frais par une solution alcoolique d'iode. Et les tons de ces teints différents sont identiques avec les teints qui se laissent voir quand on continue d'observer à l'aide de l'iode les changements subis par l'empois sous l'influence de la diastase. On peut affirmer généralement que les parties plus solubles ont une tendance à se teindre en bleu en présence d'une quantité modérée d'iode, tandis que les parties visqueuses, moins solubles, ne prennent un teint rouge, brun ou jaune qu'en présence d'un certain excès d'iode et conservent leur teint en absence de l'eau.

Pour pouvoir observer ces teints différents on n'a pas besoin d'avoir recours à la préparation de l'empois, car les mêmes teints apparaissent sur les grains intacts tout aussi nettement, quand on les traite par l'iode dans certaines conditions ou quand ils se dessèchent après l'absorption de l'iode. Si nous observons au microscope la fécule teinte par l'iode en bleu, quand elle se dessèche, nous verrons qu'à mesure que l'eau s'évapore le teint bleu devient violacé, ensuite brun violet et sur quelques grains brun rouge. Et l'amidon intact, teint en noir par l'iode, devient après un certain laps de temps nettement rouge et conserve ce teint assez longtemps.

La présence dans l'amidon intact des substances ayant un teint autre que bleu en présence de l'iode est démontrée précisément par les recherches de Naegeli¹⁾ sur l'influence de l'iode en présence de l'iodure de magnésium, d'ammonium et de potassium. Naegeli délayait, par ex., dans une goutte d'eau le carbonate de magnésium, y ajoutait une petite quantité de fécule et mettait dedans quelques brins d'iode. L'observation au microscope d'une préparation pareille a prouvé que le teint des grains était différent selon leur distance de l'iode. Les grains les plus voisins avaient un teint jaune et,

¹⁾ l. c. II partie, p. 296.

quand l'iode agissait énergiquement, jaune brun, les plus éloignés avaient un teint jaune d'or et rouge de feu et quand l'absorption de l'iode était plus intense un teint brun et brun rouge, ensuite suivaient les grains rouge pur, violets et enfin bleus. Quand la préparation se desséchait le teint restait presque le même dans les régions différentes, le bleu devenait seulement violacé, le violet — rougeâtre et le rouge — jaunâtre. Et sous l'influence de l'eau les grains jaunes devenaient orangés, ensuite rouges et violets et enfin bleus; ce dernier teint apparaissait définitivement sur tous les grains. Quand la fécule perdait l'eau de nouveau, on voyait les mêmes changements de teint mais dans l'ordre inverse. On a l'occasion de poursuivre les changements analogues, comme Naegeli l'a observé déjà, quand on chauffe ou lave à l'alcool la fécule teinte en bleu. Alors les grains avant leur décoloration deviennent violets, rouges, brun rouge, enfin orange, brun jaune et jaunes. Quand on y ajoute de l'eau le teint bleu revient toujours et disparaît avec le dessèchement, cédant place à des autres teints qui se conservent longtemps à la température ordinaire. Comme il est possible de provoquer ces changements de teint sur les mêmes grains à volonté plusieurs fois, on peut éliminer tout d'abord la supposition que la présence des iodures, le chauffage ou l'alcool produisent dans l'amidon les changements chimiques analogues ou identiques avec les changements subis sous l'action des enzymes ou des acides. Naegeli affirmait donc justement que la fécule change le teint produit par l'iode en état humide de bleu en violet et en cas d'une perte d'eau plus considérable de bleu par rouge en jaune sans subir aucun changement chimique et physique. Mais il est difficile d'accepter l'explication de Naegeli que l'iode forme avec la fécule des combinaisons non seulement bleues, mais aussi violettes, orange et jaunes à cause d'un certain changement dans sa position vis-à-vis des petites particules au moment de sa sortie des grains ou en cas de la présence dans les grains de certains sels, comme par exemple de l'iodure de magnésium. Car les phénomènes ci-dessus mentionnés se laissent expliquer d'une manière beaucoup plus simple, comme j'en étais déjà persuadé il y a une quinzaine d'années, en admettant que l'amidon n'est pas une substance homogène, mais qu'il contient des corps différents, teints par l'iode différemment, et que particulièrement les couches périphériques se distinguent à cet égard de la substance intérieure. La différence dans la manière de se compor-

ter en présence de l'iode consisterait alors dans ce que les couches intérieures se teindraient facilement dans des solutions faibles d'iode, tandis que le teint des couches superficielles n'apparaîtrait que sous l'influence d'une solution plus concentrée. La coloration de la substance intérieure ne pourrait en même temps avoir lieu que lorsque l'iode en dissolution pourrait y pénétrer et lorsque le dissolvant n'aurait pas avec l'iode plus d'affinité que les corps contenus dans la substance intérieure.

Si nous acceptons cette hypothèse, nous pouvons facilement expliquer, pourquoi un teint différent se laisse observer selon le degré de concentration de la solution iodique. Les grains qui se trouvent dans une solution concentrée d'iodure de magnésium, se teignent en jaune, en brun ou en rouge à cause de ce que dans ces conditions ne peuvent se teindre que les couches, par ex., superficielles, tandis que l'apparition du teint bleu de la substance intérieure est tout à fait impossible ou très limitée. Une certaine concentration fait paraître le teint violet témoignant que la coloration de la substance intérieure est encore modifiée par le teint de l'écorce. Enfin, le teint bleu, plus ou moins pur, est visible, lorsque les substances prêtes à se teindre autrement ne sont point teintes ou lorsque leur coloration n'est que très faible.

Pendant le dessèchement l'iode évaporé s'arrête dans la couche extérieure ou, en général, dans les parties qui se distinguent par une coloration différente à l'état faiblement humide ou sec des grains et le teint devient alors violacé, rouge ou jaune. Quand on traite ensuite par de l'eau les grains teints différemment, le teint bleu apparaît exclusivement, à cause de ce que l'iode peut pénétrer facilement de la solution aqueuse à l'intérieur des grains et l'écorce cède son iode à la substance intérieure. Quand l'amidon se dessèche de nouveau, les teints divers apparaissent, car l'iode revient à l'écorce et produit un ton différent selon la quantité absorbée. Naturellement, les mêmes changements dans la coloration en présence de l'iode doivent avoir lieu, quand les corps qui se teignent différemment et difficilement se trouvent non seulement dans l'écorce, mais aussi à l'intérieur des grains. Il y faut mentionner encore que l'état incolore de la substance intérieure, admis dans mon explication, n'est pas contraire aux faits connus, mais y trouve même l'appui. On peut, par exemple, constater facilement que la fécule ne prend aucun teint dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Nous

rencontrons une mention très juste concernant ce fait dans une publication de Naegeli. Selon toute probabilité l'iode y agit par l'attraction de l'eau de même que l'alcool qui décolore l'amidon teint en bleu.

Une confirmation réelle de l'opinion exprimée ci-dessus se trouve aussi dans le fait qu'on voit, en suivant à l'aide de l'iode les stades progressifs de transformation de l'amidon en sucre sous l'influence de la diastase de même que des acides, dans le liquide les mêmes teints qu'on voit apparaître dans certaines conditions en présence de l'iode sur les grains intacts. Ce sont les couleurs principales: bleue, rouge et jaune et les combinaisons diverses de ces trois teints, comme le violet, le rouge cuivré, le brun violet, le brun rouge, le brun jaune et le vert. Outre cela, la justesse de mon hypothèse est démontrée aussi par l'observation faite il y a quinze ans sur la manière de se comporter du tannin en présence de l'iode. Je trouve sur ce point une note suivante dans mon journal des travaux de laboratoire pour l'année 1892:

Un brin d'iode placé dans une solution concentrée de tannin se dissout d'abord rapidement et se répand dans toute la goutte, surtout quand on fait remuer le liquide. Quand l'alcool commence à se dessécher, on voit apparaître, au lieu d'une masse homogène, au microscope une substance granuleuse avec des teints différents luisant d'une façon splendide, on voit des endroits jaune d'or, rouge orangé, bruns, rouge de feu, rouge cerise avec des tons différents. Ça et là on aperçoit des teints mixtes à cause de ce que certains groupes de granules ont un teint différent du ton du fond, par ex. des granules rouges ou rouge cerise sur le fond jaune d'or avec des traits bleus. Dans un autre endroit les petits agrégats polychromes forment comme une sorte de tissu brillant. Quelques taches violet foncé paraissent marquer les restes insolubles de l'iode. Parmi les couleurs apparaît le jaune mélangé du vert; sur un côté on voit des aiguilles minces, rosâtres sur le fond couleur de paille; par-ci par-là des grumeaux rouge de feu, jaunes ou orangés. Sur une autre place, on voit un dessin rayé, des taches orangées entourées de raies, tour à tour dorées et jaune vert d'un teint moins distinct. Il y a des groupes rouge cerise foncé limités par des raies plus claires. Au troisième jour toutes les couleurs étaient encore bien conservées; le teint rouge paraissait seulement être moins vif.

La forte réfraction de la lumière, observée dans ce cas, dut être

attribué au tannin employé et non pas à l'iode, car une goutte d'une solution de tannin observée au microscope sans lamelle formait en se desséchant une tache avec un bord luisant rose et dans cette tache apparaissaient les agrégats teints principalement en vert clair phosphorescent. En faisant mentionner ce fait, je dois cependant y ajouter, que le tannin très pur que j'ai eu dernièrement dans mon laboratoire (de Mérck, pro analysi) n'a jamais fourni une préparation pareille à celles que j'obtenais avec du tannin impur quinze ans auparavant. Le tannin dépuré, présentait selon sa concentration, après s'être desséché, tantôt une masse homogène, transparente, tantôt avec des granulations ou avec des agrégats différents, qui ne luisaient en présence de l'iode que d'un teint jaune ou jaune brunâtre. La différence observée dans la façon dont se comportaient le tannin bien dépuré et le tannin moins pur indique cependant aussi, comme je crois, que le polychromisme du tannin impur en présence de l'iode n'est pas un phénomène purement physique causé par la dispersion des rayons du soleil, mais que mon tannin contenait certaines substances teintées différemment par l'iode. Il faut dire encore qu'en observant les bords roses dans une goutte de tannin desséchée j'ai dû me rappeler tout de suite une mention trouvée dans la publication de Krabbe¹⁾, que les petites taches roses, luisantes, visibles sur la surface des grains, qui se dissolvent sous l'influence de la diastase, sont en vérité des ouvertures des canaux s'enfonçant de la périphérie vers le centre des grains. Ce teint rose des canaux était déjà observé auparavant par Wigand²⁾.

Essais de décomposition de l'amidon.

Après m'être persuadé au moyen des investigations entreprises dans des directions différentes que les grains d'amidon doivent contenir, du moins dans l'écorce, les matières tanniques, j'ai essayé déjà en 1892 de les extraire de la masse entière des grains.

Dans une épreuve exécutée dans ce temps-là j'ai préparé l'empois d'une concentration à peu près de 1 p. 100, après avoir versé sur 10 grammes de fécule de pomme de terre délayée dans une petite quantité d'eau environ un litre d'eau à la température de 70° C.

¹⁾ Krabbe l. c. p. 524.

²⁾ A. Wigand. Das Protoplasma als Fermentorganismus. Forsch. aus dem botan. Garten zu Marburg. S. 116.

Au bout de quelques heures j'ai fait filtrer d'abord le liquide limpide qui s'est séparé au-dessus et ensuite j'ai filtré séparément le liquide trouble qui était au fond. Une partie de dépôt composé comme toujours de couches insolubles sous la forme des sacs bien distincts encore, resté dans le verre, a été traitée par l'hydrate de potasse. Le sédiment se dissolvait facilement, surtout quand on le chauffait. Une petite quantité de cette solution, acidifiée par l'acide chlorhydrique, a été agitée dans une éprouvette avec de l'éther éthylique. L'éther séparé au-dessus, traité par une goutte de chlorure de fer, prenait un teint verdâtre et, évaporé sur une soucoupe en verre, laissait un résidu visqueux qui donnait au microscope l'aspect caractéristique que je pouvais observer toujours, quand j'ai fait dessécher les liquides contenant de corps tanniques. La solution traitée par l'éther éthylique fut ensuite agitée avec de l'éther acétique. Ce dernier dissolvant ayant été évaporé, on a trouvé une petite quantité d'un liquide ayant une odeur aiguë, et, quand tout s'est desséché, j'ai trouvé le lendemain un dépôt avec des agrégats caractéristiques, granuleux et luisants, qui absorbaient avidement les substances colorantes de goudron et se teignaient par exemple par le bleu de méthylène en bleu et par le violet d'aniline de Hanstein en violet cerise.

Le filtrat limpide séparé de l'empois fut aussi l'objet des recherches. Une goutte de résidu d'une vingtaine de cent. cubes resté après l'évaporation teinte par l'iode en bleu, humectée d'eau et desséchée laissa sur un verre une tache bleue avec un centre jaune très distinct. Cette observation prouvait que l'empois contenait en réalité des corps qui prenaient un teint différent en présence de l'iode, qui se sont séparés pendant le dessèchement. Le reste du liquide épais, évaporé, se transforma en 24 heures en une masse gélatineuse, blanchâtre, que l'iode en présence de l'alcool ne teignait que difficilement; après avoir ajouté une quantité d'iode plus considérable, j'ai pu observer au microscope les agrégats teints en rouge cerise ou en jaune; le teint noir, malgré une grande quantité d'iode, n'a apparu presque point du tout. Une goutte d'eau changeait rapidement en bleu tout ce qui était rouge cerise, tandis que les agrégats jaunes conservèrent leur couleur. Les taches noires apparurent aussi sur des petits groupes, et sur les agrégats plus grands le noir prévalait partout, seulement au centre de ces agrégats reluisait le teint violet et sur la périphérie le teint bleu. Une

quantité d'eau plus grande ayant été ajoutée, les agrégats violets disparurent, les jaunes conservèrent leur teint et les taches noires s'agrandirent.

Or, les recherches, sur les parties insolubles de l'amidon de même que sur les solubles, indiquaient la présence des corps prenant un autre teint avec l'iode et rendaient justes mes hypothèses. Une preuve nouvelle de leur probabilité m'a été livrée par un changement imprévu, observé dans l'empois pendant sa conservation. Dans cet empois se sont précipitées bien vites les parties insolubles au fond, et au-dessus s'est séparé, comme d'ordinaire, un liquide tout à fait limpide, qui s'est troublé dans deux jours, à cause d'un sédiment abondant blanc. Ce sédiment ayant été observé au microscope on pouvait croire au premier coup d'oeil qu'il y avait dans le liquide trouble une quantité énorme de bactéries. Les petits granules étaient cependant immobiles; traités par l'iode ils se teignaient principalement en violet, mais il n'y manquaient pas aussi les granules jaunes ou bruns; quand l'eau s'était évaporée le bleu passa au brun. Quand le liquide trouble fut chauffé, il est devenu presque limpide, n'ayant conservé qu'une faible opalescence, et versé dans l'alcool il y forma un sédiment abondant, floconneux. Avant le chauffage l'iode teignait le liquide en violet et après le chauffage en bleu. La présence dans l'empois des corps ayant la propriété de se teindre différemment sous l'influence de l'iode y était aussi indubitable.

A la mention ci-dessus rapportée sur le trouble imprévu et spontané de l'empois filtré il convient d'ajouter encore la description de la manière de se comporter de la solution d'amidon, ainsi nommé soluble, en présence du tannin. Quand j'ai ajouté à la solution d'amidon soluble de commerce dans l'eau froide, teinte en bleu par l'iode, une vingtaine de gouttes d'une solution de tannin le teint bleu se changea en violet clair et le liquide limpide d'abord devint blanc comme du lait, car un sédiment abondant floconneux s'y était formé. Ce sédiment se présentait au microscope comme une masse granuleuse se teignant en présence d'une quantité considérable d'iode en brun clair, en rouge cerise et en violet pur et le filtrat séparé du dépôt traité avec de l'iode en abondance avait un teint violet rougeâtre. L'aspect et la manière de se comporter tout à fait analogue du sédiment obtenu de l'amidon soluble sous l'influence du tannin et du sédiment précipité spontanément dans l'empois conduisent naturellement à la conclusion que l'empois dilué devait contenir, outre

es constituants de l'amidon soluble, des combinaisons chimiques ayant la même nature que celles du tannin, et que le trouble observé dans l'empois était la conséquence de la précipitation réciproque de ces matières différentes sous l'influence d'un changement de conditions survenu pendant la conservation de l'empois.

En continuant les recherches sur la présence supposée dans les grains d'amidon des substances teintes différemment par l'iode, j'ai essayé, s'il n'était pas possible de séparer dans l'empois dilué, filtré et teint intensivement par l'iode les constituants ayant la faculté de se teindre d'une autre façon. A ce but j'ai agité l'empois presque noir, l'iode y ayant été ajouté en abondance, énergiquement avec des dissolvants, comme éther éthylique, éther acétique, alcool amylique, éther de pétrole, chloroforme, etc. Des changements de teint plus marqués ne se laissèrent voir que sous l'influence de l'éther éthylique, de l'éther acétique et du chloroforme, donc il suffira de ne faire ici mention que des résultats obtenus avec ces trois réactifs.

L'éther acétique, après une forte agitation, formait de l'empois un liquide blanc comme du lait, teint en rose pâle, dont l'éther se séparait lentement. Après un certain temps, j'ai trouvé au-dessus une couche de l'éther jaune, au milieu un liquide trouble avec un sédiment rouge de cerise clair et au-dessous un liquide limpide rose pâle. Le chloroforme mélangé avec cet empois à quantité égale, après la première agitation provoquait un éclaircissement du teint et devenait trouble à cause de la présence des flocons blancs; quand on a agité les liquides énergiquement, un liquide bleu, un peu trouble, s'assemblait au-dessus d'une couche de sédiment bleu foncé, ayant une épaisseur de 1 mm, et au-dessous se déposait le chloroforme teint en lilas cerise (probablement à cause de l'attraction d'une partie d'iode) avec une écume en haut. La quantité de chloroforme ajouté ayant été deux fois moindre, un sédiment blanc s'est déposé au fond, ayant un volume plus grand que le chloroforme employé et au-dessus s'est séparé un fluide un peu trouble. Enfin l'éther éthylique, en volume double, s'assemblait incolore au-dessus et le liquide d'en bas avait un teint rose violet pâle. Quand les volumes d'empois et d'éther étaient égaux, un liquide limpide, rouge cerise clair, se séparait au-dessous et l'éther jaunâtre au-dessus. Et quand on a agité l'empois sans l'iode avec de l'éther ordinaire, à volumes égaux, et quand on a ajouté, après avoir décanté l'éther de dessus,

une goutte de solution alcoolique d'iode, un teint violet apparut et dans le liquide on voyait s'élever des petites gouttes jaunes. Le reste d'éther ayant été évaporé, le teint devint plus foncé, mais le ton violet se conserva.

Ces recherches préliminaires indiquaient donc non seulement que l'amidon contient en effet de constituants qui se teignent différemment par l'iode, mais aussi, qu'il sera possible de séparer ces constituants hétérogènes. Elles confirmaient donc jusqu'à un certain degré la justesse de mes idées sur la nature chimique de l'amidon, mais l'importance des preuves décisives leur manquait encore. Avant tout on pouvait avoir le doute sur ce que les substances séparées dans une quantité peu considérable par certains dissolvants soient des constituants essentiels de l'amidon et non des substances accidentelles. Or, je préférerais d'arrêter la publication des recherches incomplètes et d'attendre jusqu'à ce que je trouve des preuves péremptoires.

Les recherches préliminaires m'ont assuré qu'on pourrait parvenir à décomposer les grains d'amidon et à séparer leurs constituants, qui se teignent par l'iode, à l'aide des solutions d'hydrates alcalins assez concentrées et des dissolvants convenables. Je ne croyais pas cependant d'abord qu'on puisse atteindre le but sans difficulté. Mais les premiers essais m'ont persuadé que la résolution de la question n'a pas été trop difficile.

Pour les premiers essais de décomposition j'ai choisi l'amidon de pomme de terre eu égard à ce qu'on pouvait l'avoir le plus facilement dans un état relativement pur. Le premier but que j'ai voulu atteindre, c'était la dissolution de l'écorce présumée des grains, sans endommager, autant que possible, la substance intérieure. En m'appuyant, sur les observations microscopiques, je suis arrivé à la conclusion que la solution d'hydrate de soude, si concentrée que les grains ne puissent s'y dissoudre, sera un milieu le plus convenable. La fécule ajoutée à une solution pareille en quantité peu considérable se dépose facilement au fond de manière qu'on peut décanter la lessive sans difficulté. Quand la quantité d'amidon est plus considérable, on peut séparer plus vite le dépôt en le filtrant à l'aide de coton de verre. Le traitement par l'hydroxyde doit en général durer peu de temps pour qu'il ne se forme que peu de carbonate insoluble dans l'alcool à cause de l'absorption de l'acide carbonique de l'air. Le résidu insoluble se compose des grains non gonflés,

ayant principalement à la coupe optique au microscope, l'aspect des anneaux ovales et très épais, avec une petite cavité allongée au milieu. Traités par l'alcool, ces anneaux se contractent considérablement, principalement à cause de l'extraction d'une substance soluble et non pas à cause de la soustraction de l'eau que les grains n'ont pu absorber de la lessive en quantité considérable, puisqu'ils n'y gonflent pas. Or, quand on jette l'amidon traité par l'hydrate de soude dans l'alcool, l'hydroxyde s'y dissout avec des certains constituants d'amidon. Dans l'alcool séparé par décantation, de même de la première portion que des portions suivantes de lavage décantées séparément, après un certain temps se précipite spontanément un dépôt blanc floconneux et l'alcool s'assemblant au-dessus prend un teint jaune verdâtre et donne avec le chlorure de fer des réactions faibles, mais assez nettement colorées (un teint jaune brun et rose, selon les circonstances). Quand à la nature des sédiments spontanés je me suis persuadé qu'ils étaient différents et qu'ils dépendaient de la vitesse et des conditions d'action. Dans ma première expérience, par ex., j'ai obtenu d'abord un dépôt composé principalement de petites aiguilles que l'iode teignait en jaune; l'alcool décanté déposa un sédiment formé en partie d'aiguilles et en partie comme des grains d'amidon reproduits se teignant en présence de l'iode en violet grisâtre, en gris et en noir à l'état humide et en rouge cuivré à l'état sec. Enfin le sédiment déposé, dans la nuit, de l'alcool décanté pour la troisième fois se composait presque exclusivement de cette sorte de grains ovales avec un pli ou un trou allongé au milieu, rappelant par leur aspect extérieur des petites vésicules dépourvues de contenu liquide. L'alcool décanté de ce dernier sédiment n'a donné ensuite presque aucun dépôt.

Dans une autre épreuve, où le traitement avec la lessive durait un temps plus long, les sédiments commencèrent plus tôt à se déposer, mais dans les dépôts se trouvait en abondance le carbonate de soude. Les liquides décantés et filtrés se troublaient de nouveau et, quand on a traité les filtres encore humides avec des vapeurs d'iode, le premier s'est teint en jaune et l'autre en rouge cuivré, et les tons de ces teints étaient les mêmes que ceux qu'on peut toujours observer quand la fécule intacte, teinte par l'iode, se dessèche. Les couleurs sur les filtres se conservaient longtemps, le jaune était encore visible plusieurs jours après et le rouge cuivré disparut un peu plus tôt. Quand on observait ces filtres, teints par l'iode,

contre la lumière à l'état encore humide, on y voyait parmi des taches jaunes ou rouges des points bleus très clairs; on peut en conclure que l'alcool a extrait de l'amidon une petite quantité de substance caractérisée par le teint bleu sous l'influence de l'iode. Le dépôt ramassé en petite quantité sur le second filtre (qui se teignait en rouge cuivré) présente après s'être desséché une masse volumineuse, jaunâtre, donnant avec le chlorure de fer une réaction très nette des substances tanniques.

La partie principale de l'amidon traité par l'hydroxyde de soude ne se dissout cependant point dans l'alcool. Après avoir lavé cette substance insoluble avec de l'alcool jusqu'à la disparition de la réaction alcaline (l'alcool des dernières décantations est alors incolore) et fait évaporer l'alcool, on obtient une substance granuleuse presque tout à fait blanche qui forme en contact avec de l'eau une gélée tout à fait claire et se dissout dans une quantité d'eau plus considérable, en donnant un liquide tout à fait limpide, même sans aucune trace d'opalescence. Après s'être plus desséchée, cette substance devient moins soluble, mais laissée dans l'eau pendant un temps plus long ou chauffée légèrement elle se dissout entièrement. L'iode versé en gouttes dans la solution peu concentrée de cette substance y fait apparaître, selon la quantité, un teint bleu, bleu foncé et enfin noir. Quand la concentration est plus élevée, l'iode en partie teint la solution en bleu et en partie y précipite un sédiment bleu ou noir. Et un petit brin d'iode métallique placé dans une solution très concentrée ne se dissout point, mais absorbe avidement quelque substance de la solution, s'y ramollit, augmente de volume et se transforme en une masse noirâtre qui répand des raies bleues.

En observant les propriétés de la substance d'amidon insoluble dans l'alcool je suis arrivé à la conclusion, qu'elle représente ce principe constituant que Naegeli tenait pour inséparable de la substance insoluble dans l'eau et nomma „granulose“. C'est aussi la même substance qu'on tâchait de séparer par des divers moyens sous le nom d'amidon soluble, mais avec un résultat moins heureux. Dans une solution concentrée cette substance, pour laquelle je veux retenir le nom de granulose donné par Naegeli, est très visqueuse et desséchée partiellement elle colle avec tant de force, même des métaux avec du verre, qu'il m'était, par exemple, impossible d'arracher par force un fil fin de nickel d'un objet en verre.

Les observations résumées ci-dessus indiquent donc, qu'en traitant la fécule par la solution assez concentrée des hydroxydes alcalins et ensuite par l'alcool on parvient à en séparer:

1. les substances solubles dans l'hydroxyde, qui probablement proviennent principalement de la couche périphérique;
2. les constituants solubles dans l'alcool qui se précipitent ensuite spontanément sous la forme des dépôts insolubles dans l'alcool;
3. la substance soluble dans l'alcool qui reste en dissolution après la séparation des dépôts susmentionnés, de même pendant une conservation prolongée, que pendant la concentration à chaud de la solution;
4. les substances insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau.

Une fois arrivé à ces résultats, j'avais pour but dans mes recherches ultérieures l'étude exacte de la nature chimique de ces constituants différents, contenus sans aucun doute dans les grains d'amidon et l'extraction de ces constituants à l'état, autant que possible, des combinaisons bien distinctes. Mon travail n'est pas encore achevé sur tous les points. D'abord j'ai dû me borner à des recherches principalement microchimiques. Les observations rassemblées jusqu'à présent me permettent cependant d'avoir une opinion ferme sur la nature chimique de l'amidon.

J'ai tâché à séparer d'abord les constituants solubles dans l'hydroxyde en agitant la lessive concentrée, décantée de l'amidon, avec de l'éther sulfurique. L'éther ayant été évaporé, il y est restée une petite quantité d'une substance composée de granules luisants qui se teignaient sous l'influence des vapeurs d'iode en jaune brun ou en rouge et absorbaient les substances colorantes. Comme il me paraît, tout ce qui se dissout dans la lessive concentrée provient principalement du suc cellulaire; ce sont les substances tanniques, qui se déposent, après la désorganisation des tissus dans le but d'extraire l'amidon, sur la périphérie des grains. Comme à un constituant plutôt accidentel qu'essentiel de fécule, je lui ai consacré peu de temps dans mes recherches. Seulement m'a paru curieuse l'observation qu'il y avait parmi les substances solubles dans l'hydrate de soude une substance qui trahissait sa présence sous l'influence, comme je crois, de l'oxygène de l'air par un beau teint rose pur. La même coloration apparaissait sur l'amidon séparé de l'hydroxyde, traité par l'éther éthylique et exposé à l'action de l'air. Et le plus étonnant m'a paru le fait, que j'ai eu plusieurs fois

l'occasion de voir, sur les graines d'avoine écalé moisissant qui germaient, dans une autre expérience, sur du papier à filtrer, un teint tout à fait identique. En croyant, qu'il y ait un rapport étroit entre l'apparition du teint rose sur les grains d'amidon moisissant et l'existence d'une substance dans la fécule devenant aussi rose sous l'influence de l'air, je me propose d'étudier particulièrement cette question.

Quant aux constituants solubles dans l'alcool, je me suis occupé dans mes recherches principalement de deux, savoir du dépôt qui s'est précipité sous la forme d'aiguilles fines avec un reflet de soie et de celui qui s'est déposé sous la forme de petites tablettes ovales. Les plus belles aiguilles se formèrent, lorsqu'une petite quantité d'alcool décanté de la fécule traitée par l'hydroxyde eut été évaporée à l'air libre. Par la forme, l'aspect et la manière de se comporter en présence de l'iode et du bleu de méthylène, ces aiguilles ressemblaient tant aux sels d'acide gallique que leur identité me paraît presque indubitable, quoique je ne sois pas parvenu à en avoir une quantité suffisante pour pouvoir établir cette identité par des recherches chimiques. La nature tannique de ce constituant est démontrée aussi par l'observation qu'un des dépôts, qui s'est précipité spontanément de l'alcool décanté de l'amidon traité par l'hydroxyde alcalin, dissous dans l'eau devient vert, quand on y ajoute une petite quantité de chlorure de fer, et forme des flocons bleus en présence d'une quantité plus considérable de ce réactif.

Encore plus intéressant, quant à la forme extérieure, que les aiguilles m'a paru le dépôt précipité de la solution alcoolique sous la forme de petites tablettes. Comme cela a été déjà mentionné, les tablettes rappellent par son aspect les fines vésicules, dépourvues de liquide, qu'elles contenaient auparavant. Cette forme de tablettes est particulièrement nette quand on observe au microscope le dépôt sans la lamelle couvre-objet, à l'aide d'un objectif faible, de sorte que ces tablettes puissent nager librement. On voit alors bien distinctement que ce sont des membranes très minces, plissées. Une forme pareille du dépôt m'a paru extraordinaire. En cherchant cependant l'explication, comment un pareil sédiment pouvait se former dans l'alcool, je crois que je suis parvenu à une explication suffisante. L'aspect de ce dépôt au microscope, m'a rappelé notamment l'observation que le chloroforme agité avec de l'empois filtré se dépose sous la forme de perles tout à fait limpides, plus grandes

quand on agite les deux fluides doucement et petites quand on les agite fortement. Ces perles se déposent au fond et y perdent après un certain temps leur forme sphérique, en se transformant en corps angulaires à cause de la pression réciproque. Cette manière de se comporter indique que les petites bulles de chloroforme sont recouvertes d'une substance qui s'était séparée de l'empois et les recherches microscopiques en donnent une preuve indubitable, car les bulles étudiées au microscope, en crevant sous une faible pression, laissent des membranes minces ayant l'aspect des sacs insolubles qu'on trouve dans l'empois.

Ce mode de séparation du chloroforme dans l'empois dilué explique, comme je crois, suffisamment la forme du dépôt qui se précipite de l'alcool décanté de l'amidon traité par l'hydroxyde alcalin. Car le reste de lessive s'y trouve en présence de l'alcool dans des conditions pareilles que le chloroforme dans l'empois et y forme sans doute aussi des gouttes ayant des dimensions microscopiques. Les substances colloïdales contenues dans ces gouttes forment évidemment aux points de contact avec l'alcool une membrane fine, d'abord limpide et tout à fait invisible qui trouble le liquide, en crevant et en se contractant, et se dépose ensuite sous la forme d'un sédiment blanchâtre. Comme mes dépôts composés de petites tablettes se précipitaient dans des mélanges d'alcool avec de la lessive, où l'alcool prévalait beaucoup, je crois que c'était la lessive et non pas l'alcool qui formait des petites bulles en suspension. Et il serait donc superflu de prouver qu'en admettant généralement la formation des gouttes dans ces conditions dans des liquides agités, je ne suis pas en contradiction avec la théorie des solutions colloïdales. Il faut aussi mentionner que les grains d'amidon artificiels, obtenus par Rodewald et Kattein¹⁾, qui dissolvaient l'amidon de froment dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium, chauffaient la solution jusqu'à 130° C. séparaient l'excès d'iode par la dialyse et l'excès d'iode par le chauffage et refroidissaient ensuite le liquide lentement, se sont formés probablement de la même manière.

Sur la substance ou peut-être les substances qui restent en dissolution dans l'alcool, après que les sédiments blancs s'y sont com-

¹⁾ H. Rodewald et A. Kattein. Zeitschr. für phys. Chemie. Bd. XXXIII, 1900, p. 579, cit. chez Czapek, Biochemie der Pflanzen, T. I, 1905, s. 313.

plètement précipités pendant la distillation, et teignent l'alcool en jaune verdâtre et à chaud en vert émeraude je ne puis en ce moment donner des renseignements plus détaillés, car j'en ai eu une quantité insuffisante pour des recherches. La solution alcoolique même très concentrée ne donne aucune réaction avec l'iode et les réactions avec le chlorure de fer paraissent indiquer qu'on a à faire ici avec une combinaison aromatique.

Plus que tous les constituants séparés d'amidon discutés jusqu'à présent, m'a naturellement intéressé la substance insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau, la „granulose“ de Naegeli, comme élément constituant principal. Ce n'est que cette substance qui a conservé la propriété caractéristique de l'amidon de se teindre en bleu en présence de l'iode, tandis que dans les sédiments qui se formaient spontanément dans l'alcool, filtrés et dissous ensuite dans l'eau, on ne voyait au microscope que çà et là, sur la périphérie de tablettes gonflant fortement, des raies bleu pâle. Et la solution aqueuse de la substance insoluble dans l'alcool, comme il a été déjà mentionné, absorbait l'iode avidement, en prenant un teint d'abord bleu et ensuite noir et en déposant en cas d'une concentration plus élevée et d'une quantité d'iode plus considérable des flocons bleu noir. Quand j'observais cette très intensive, presque véhémence, absorption de l'iode, je me suis rappelé tout de suite l'observation de 1892 sur la manière de se comporter de l'empois mélangé avec du tannin en présence de l'iode. Car l'iode dissous dans l'alcool ayant été ajouté par gouttes à un pareil mélange, on y voit à cause d'une absorption très énergique un mouvement très vif. Les premières gouttes de la solution iodique font apparaître d'abord un teint bleu qui disparaît cependant vite, en cédant place aux flocons violets ou bien noirs en cas d'un excès d'iode.

La solution de ma granulose subissait en présence de l'iode un changement analogue en trahissant par cela l'existence des substances apparentées aux constituants du tannin. Comme cependant, même en cas d'une quantité d'iode très modérée, le teint de la solution était noir, j'étais sûr que ma granulose devait contenir, à côté du corps se teignant en bleu, des substances absorbant en présence de l'iode les rayons bleus du spectre solaire et laissant passer les rayons complémentaires. J'ai cherché donc le moyen de séparer ces constituants différents.

Les observations présentées ci-dessus sur la ségrégation de l'em-

pois sous l'influence du chloroforme et de l'éther acétique m'indiquaient la voie qui pourrait me mener au but. Après avoir donc dissous dans l'eau la substance de fécule insoluble dans l'alcool bien lavée, j'y ai ajouté de l'iode jusqu'à l'apparition du teint noir et j'ai agité cette solution avec du chloroforme. Le chloroforme s'assemblait cette fois-ci au-dessous en forme d'un liquide incolore (les bulles comme en cas d'agitation avec de l'empois ne se sont pas formées) et au-dessus se séparait un liquide troublé par un sédiment teint en violet, qui restait en suspension. Le chloroforme, séparé à l'aide d'une pipette et évaporé, laissa un résidu se teignant dans les vapeurs d'iode à l'état sec en jaune plus foncé. Le liquide trouble, décanté du chloroforme, extrait d'abord par l'éther de pétrole, ensuite par le benzène (l'éther n'ayant rien dissous et le benzène presque rien) était agité fortement avec l'éther acétique; je l'ai décanté à plusieurs reprises et y ajouté par gouttes, chaque fois que j'ai versé la nouvelle portion de l'éther, la solution alcoolique d'iode.

Le résultat définitif de l'agitation était à peu près le suivant: l'éther acétique jaune s'assemblait au-dessus, d'abord trouble et blanc à cause des flocons fins qui se déposaient ensuite lentement sur le liquide de dessous bleu. Avant que cette séparation finale eût eu lieu, on voyait se séparer au-dessous un liquide trouble avec un sédiment bleu. L'éther décanté de dessus et évaporé sur un verre de montre laissait un résidu jaune granuleux qui se décolorait facilement, quand l'eau y était ajoutée. Un aspect beaucoup plus curieux présentait cependant le liquide bleu qui se déposait au-dessous, après l'évaporation dans une petite boîte de Pétri. On y trouvait alors, toujours au milieu, une tache d'abord noire et ensuite rouge vif, entourée d'une bordure large, violette; un anneau incolore, çà et là teint légèrement en jaune suivait, cerclé d'une bordure bleu foncé qui confinait à son tour à un anneau étroit d'abord noir et, à l'état presque sec, rouge, formé sur la périphérie du fond, juste à l'endroit où le fond aboutissait aux parois latérales. De cette manière on pouvait en même temps observer les mêmes teints, qui apparaissent l'un après l'autre sur les grains d'amidon intacts, selon les conditions dans lesquelles a lieu l'action de l'iode. Et quand on verse dans une capsule en verre le liquide bleu avec le reste d'éther acétique teint en jaune, séparé au-dessus, on peut voir bien longtemps toutes les trois couleurs séparées jusqu'à ce que l'iode ne s'é-

vapores complètement, ce qui n'a lieu qu'après quelques jours. Cette ségrégation des corps, se teignant différemment en présence de l'iode, prouve évidemment qu'ils ne forment pas dans l'amidon une seule combinaison chimique homogène, mais qu'on y a à faire avec des substances distinctes, qui se séparent pendant le dessèchement de leurs solutions à cause d'une différente tension de surface. La substance se teignant en présence de l'iode en rouge paraît avoir évidemment une viscosité la plus grande, puisqu'elle s'assemble toujours au milieu de la capsule et sur la périphérie du fond. Et quand le reste de la solution de granulose extraite par l'éther acétique et teinte en bleu par l'iode se dessèche dans une éprouvette, on trouve toujours au milieu une petite tache ronde pourpre sur le fond d'une bordure large bleue. Le résultat obtenu suffit, comme je le crois, pour prouver qu'il y a dans les grains d'amidon, comme je le supposais, des substances se teignant avec l'iode en bleu, en rouge et en jaune et que le teint noir des grains, apparaissant en cas de l'absorption d'une quantité un peu plus considérable d'iode, est en effet une conséquence de l'absorption simultanée par ces substances de tous les rayons du spectre solaire. Je me suis persuadé en même temps que l'amidon contient aussi une substance qui reste incolore en présence de l'iode.

Quant à la quantité des substances qui se teignent différemment par l'iode, j'ai un certain droit d'admettre, quoique je ne les aie pas obtenus à l'état pur, que leur quantité est bien petite. Les réactions des corps organiques qui provoquent l'apparition d'une couleur sont, comme on le sait, très nettes, même quand ces corps se trouvent dans des quantités insignifiantes. Et quand, en estimant avec des yeux, la quantité de ces constituants dans l'amidon me paraissait assez considérable, j'ai des certaines raisons pour croire qu'ils sont, comme, par ex., l'acide tannique et l'acide gallique, très volumineux et outre cela je ne les ai jamais obtenus, à l'exception peut-être de celui qui est soluble dans l'éther acétique et se teint par l'iode en jaune, à l'état pur, mais, à cause de leur adhésion très forte, en mélange avec la substance d'amidon que l'iode ne teint pas. Quant à l'amidon de pomme de terre, je crois, en m'appuyant sur les observations faites jusqu'à présent, que le corps qui se teint en rouge y est contenu en quantité la plus petite.

Sur la stratification et sur les essais de synthèse des grains d'amidon.

On a essayé d'expliquer la structure stratifiée des grains d'amidon, formés des couches concentriques, réfractant plus ou moins fort la lumière, tantôt par l'intussusception, tantôt par l'apposition. La première théorie, introduite dans la science par Naegeli, n'avait dans ce dernier temps que peu d'adhérents et fit place aux opinions qui admettent exclusivement ou principalement la croissance des grains par l'apposition et qui s'appuient sur les recherches de Schimper et de A. Meyer. Je ne veux pas m'engager ici dans une longue énumération des défauts de toutes les deux théories et du manque de clarté qu'elles avaient toujours pour moi, mais j'appellerai attention sur le fait que les auteurs qui s'occupaient de la théorie de croissance de la fécule n'avaient pas égard à l'existence de la structure stratifiée dans la nature dans des corps inanimés, où de même l'intussusception que l'apposition ne peut avoir lieu. Cela concerne avant tout deux phénomènes, qui ont attiré déjà mon attention quand j'étais encore étudiant: savoir, la manière de congélation de l'eau impure et la structure des boules d'agate. En observant, par exemple, la surface des mares j'ai eu l'occasion d'y voir toujours comme un tableau énorme de coupe optique d'un grain d'amidon avec une très belle stratification. Et sur la coupe d'une boule d'agate on voit toujours aussi des couches concentriques, rangées alternativement, comme cela a lieu dans la fécule. Dans les deux cas je ne pouvais m'expliquer la structure stratifiée autrement que par une séparation pendant le passage en état solide des constituants y suspendus ou dissous. Quand, par exemple, l'eau se gèle, une pareille ségrégation a toujours lieu. Donc, il m'a paru très probable que pendant la congélation de l'eau dans des mares, le processus ayant son point de départ à la périphérie, l'eau pure se congèle à l'extérieur et tout près s'assemblent, dans une couche concentrique, les substances suspendues; cette ségrégation se répétant tour à tour pendant que les parties suivantes de l'eau se congèlent, c'est de cette manière que les couches de glace limpide et de corps en suspension se succèdent alternativement, en donnant lieu à une structure stratifiée. Sans aucun doute dans les boules d'agate les principes constituants, qui donnent au silice en couches concentriques le teint caractéristique, se séparent de la même ma-

nière à mesure que la solidification qui commence à la surface des boules avance vers le milieu. Cette explication de la structure stratifiée en cas de l'eau qui se gèle ou de l'agate m'est venue à l'esprit déjà alors, quand l'existence dans l'amidon des corps différents me paraissait à peine vraisemblable. Et quand je suis parvenu à constater expérimentalement l'existence de ces substances diverses, je me suis occupé aussi à étudier, si la structure stratifiée de la féculé n'est pas aussi une simple conséquence de la ségrégation des constituants différents pendant la solidification des grains d'amidon. Les recherches entreprises à ce sujet m'ont permis d'assembler tant de preuves convaincantes, que ma supposition s'est convertie en certitude.

Après m'être imaginé que les corps colloïdaux, qui se trouvent avec d'autres substances dans les solutions des substances même cristallisables, doivent former à l'état solide des produits ayant une structure stratifiée, plus ou moins nette, je me suis occupé à observer le dessèchement d'une solution de mon amidon soluble (de granulose) avec une petite quantité de tannin. Les gouttes d'un pareil mélange, plus ou moins grandes, placées sur des plaques en verre présentaient toujours après le dessèchement comme une image macroscopique de coupe optique des grains de féculé. Selon la concentration, la rapidité de dessèchement, la tranquillité plus ou moins complète et sans aucun doute aussi selon l'égalité et la pureté de la surface des plaques et des autres agents insaisissables, la stratification était plus ou moins nette. Les couches alternatives y étaient toujours visibles, et sur certaines préparations la structure du résidu rappelait complètement cette belle stratification qu'on ne rencontre que dans l'amidon de certaines plantes, comme, par exemple, chez *Dioscorea*, *Canna* etc. Les gouttes pareilles de granulose mélangée avec du tannin commencent toujours à se dessécher sur la périphérie et la structure stratifiée est visible déjà sur le premier anneau formé. Quand une goutte a des petites dimensions, les couches se déposent concentriquement et ce qui reste en dernier lieu de la solution se dessèche juste au milieu. Et quand le volume d'une goutte est plus considérable et la solution se répand un peu sur la plaque, le dessèchement commence sur un côté et ce qui reste en dernier lieu de la solution s'assemble et se dessèche du côté opposé. On obtient alors une coupe optique, macroscopique des grains ayant une stratification excentrique, qu'on voit,

par ex., dans l'amidon de pomme de terre, de Musa, de Canna. de banane etc. Quand on place enfin auprès d'une goutte épaisse, commençant à se dessécher, une autre goutte de sorte qu'elles se rencontrent, on obtient des coupes des grains composés à deux noyaux.

Dans des gouttes de granulose avec du tannin qui se desséchaient sur des plaques en verre je n'ai jamais observé, outre la stratification, des traces quelconques de la structure radiale. Un aspect différent à cet égard présentaient cependant les gouttes de granulose avec de l'acide gallique. En ce cas, on voyait sur les résidus non seulement la stratification, mais aussi la structure radiale, de sorte que les gouttes desséchées rappelaient beaucoup les coupes optiques de l'amidon de froment, de sarrasin, de sorgho glutineux etc. Comme les grains pareils ayant une structure radiale ont un ton plus violet du teint en présence de l'iode ou sont presque tout à fait rouges et comme l'acide gallique se teint aussi en rouge, la présence de celui-ci dans la fécule avec la structure radiale dans une quantité plus élevée me paraît bien probable, et j'espère que j'en pourrai bientôt présenter des preuves.

Quand mes premières recherches sur le passage en état solide de l'amidon soluble en présence des substances tanniques confirmèrent mes suppositions concernant la structure stratifiée des grains naturels, j'ai essayé de constater, si ma granulose même ne pourrait former des couches stratifiées, en se solidifiant. Dans mes premières expériences, en tâchant d'obtenir au lieu des figures plates des grains plus ou moins sphériques, j'ai placé sur des plaques en verre des gouttes d'une solution très concentrée de ma granulose. Les gouttes se répandaient cependant aussi sur la surface de verre et formaient, après s'être desséchées, de petits cercles blancs, granuleux, entourés de dehors d'une bordure formée d'une substance gélatineuse tout à fait limpide, se teignant en bleu en présence de l'iode humide. Et quand on laissait se dessécher des gouttes d'une solution moins concentrée de la même granulose, la stratification du résidu desséché était bien visible et, en teignant ces résidus avec des vapeurs d'iode sèches, on pouvait observer des couches alternatives bien nettes, les unes teintées en brun et les autres incolores. On peut aussi obtenir une très belle stratification, en laissant la granulose dissoute dans de l'eau s'évaporer lentement à l'air libre dans un verre étroit. Alors on voit se former sur les parois, à mesure que le liquide s'évapore et sa surface s'abaisse, un anneau

large, stratifié, formé de couches alternatives, limpides et opaques, ressemblant par leur structure à des grains de fécule stratifiés.

Les recherches rapportées ci-dessus m'ont fourni une preuve indéniable que les solutions hétérogènes, en s'évaporant, forment des corps avec une structure stratifiée. Mais le rôle des matières tanniques dans cette forme de solidification n'a pas encore été démontré définitivement. Or, pour lever tous les doutes aussi à cet égard, j'ai étudié l'évaporation des solutions de cristalloïdes en présence du tannin et j'ai eu l'occasion de constater que celui-ci a la tendance évidente à former des agrégations stratifiées. Le meilleur résultat se présenta dans les expériences avec le bleu de méthylène. Celui-ci forme des aiguilles, quand une solution pure s'évapore dans une température ordinaire et des résidus ayant une stratification magnifique, quand on ajoute à la solution une petite quantité de tannin.

Après avoir constaté que les matières tanniques prennent part dans la formation de la structure stratifiée pendant la solidification des corps inanimés et après avoir étudié la nature chimique de l'amidon, j'ai dû naturellement réfléchir sur le mode de la formation des grains d'amidon dans les tissus des plantes. Les conclusions définitives tirées à cet égard des faits observés en dehors de la cellule diffèrent beaucoup des opinions contemporaines sur cette question.

Après m'être persuadé que la coloration de l'amidon en présence de l'iode ne peut être plus considérée comme un trait caractéristique de la fécule, formée par une substance homogène, mais doit être attribué à l'existence dans les grains des certains constituants, je crois avant tout, qu'on ne peut nullement prendre pour l'amidon chaque matière trahissant son existence dans les tissus par le teint bleu en présence de l'iode. Il est bien probable, par exemple, que dans les chloroplastides peut s'assembler non seulement l'amidon vrai, mais aussi la substance qui se teigne en bleu, à l'état pur, sans l'hydrocarbure (la glucose). Et quant à la forme de l'amidon produit dans les feuilles, il me semble, que les chloroplastides n'emmagasinent pas l'amidon sous la forme de corps solide ayant une structure stratifiée, mais sous la forme d'une matière colloïdale, fluide. Car, pour diminuer la pression osmotique de la glucose, l'accès des matières colloïdales suffit, et la solidification n'est point nécessaire, qui ferait sans aucun doute plus difficile la dissolution et la migration de l'amidon.

En considérant donc la formation de l'amidon solide dans les feuilles comme non seulement inutile, mais directement nuisible, je suis d'avis que les grains propres, ayant une structure stratifiée ou radiale ne se forment que dans les tissus où l'amidon a le rôle des matériaux de réserve. L'amidon qui s'y assemble doit non seulement occuper peu de place, mais en même temps il doit être préservé d'une décomposition inopportune (par ex., dans les tubercules et, les grains préservés de l'action des microorganismes divers). Ce but, comme je suppose, les plantes atteignent par un tannage plus intensif sur la surface. Avant que cette consolidation des grains ait lieu, l'amidon se réunit dans les leucoplastides à l'état fluide et, l'eau ayant été éloignée, il passe à l'état solide sous la forme de grains avec une structure stratifiée ou radiale. Selon le volume des gouttes d'amidon soluble (de granulose) et selon l'extraction uniforme de l'eau sur toute la périphérie ou prévalant d'un seul côté, peuvent se former les grains avec une structure intérieure concentrique ou excentrique. Il est cependant aussi bien possible que la fécula avec la stratification excentrique se forme parce que sur les grains sphériques consolidés l'amidon commence de nouveau à s'assembler à l'état fluide d'un seul côté et change ensuite la position centrale du noyau en une position excentrique. L'apposition de la substance solide pendant la formation des grains me paraît impossible, car en cas d'une apposition ces constituants différents qui composent l'amidon ne pourraient se réunir dans des couches ayant des lignes démarcatives aussi égales, que celles que l'on trouve dans les grains d'amidon. Le manque de toutes inégalités et cette continuité parfaite des limites entre les couches alternatives qui réfractent la lumière plus ou moins fortement parlent le plus en faveur de l'hypothèse, que la structure radiale ou stratifiée de la fécula apparaît pendant la solidification de la matière fluide colloïdale à cause de la présence des substances tanniques de même que dans les gouttes de granulose ou de solutions contenant du tannin, qui se desséchaient sur des plaques en verre dans mes expériences.

A l'appui de l'opinion qui vient d'être énoncée je puis citer encore la manière de se comporter de la fécula de pomme de terre sous l'influence de la lessive concentrée et les cavités intérieures qu'on trouve dans l'amidon de riz, de maïs, de sarrasin etc. Comme je l'ai déjà démontré ci-dessus, la coupe optique des grains traités

par l'hydroxyde de soude concentré a la forme d'un anneau large, avec un trou allongé au milieu. Et dans les grains d'amidon de riz ou de sarrasin intacts on voit toujours au microscope des cavités distinctes, sombres ou noires, rondes, polygonales ou en forme d'étoile, remplies d'air dans la fécule sèche.

Ces faits complètement inexplicables, quand on admet comme indubitable l'accroissement des grains d'amidon commençant au milieu de même par l'intussusception que par l'apposition, deviennent tout à fait clairs quand nous reconnâtrons la formation des grains par le desséchement d'une matière hétérogène qui y était emmagasinée à l'état liquide. Tout de même on ne pourrait expliquer la structure des grains d'amidon de sagou, qui est radiale au milieu et stratifiée dans les parties extérieures, autrement que par le passage en état solide des gouttes liquides. Et il vaut dire que j'ai eu l'occasion d'observer une pareille structure mixte dans des gouttes de granulose mélangée avec une petite quantité d'acide gallique après leur desséchement.

La solidification présumée des grains d'amidon, et à proprement parler de la granulose, peut avoir lieu non seulement dans les plastides, mais aussi, comme il me semble, dans le plasma, qui peut aussi préserver les gouttes de granulose liquide de l'accès des substances étrangères. Mais les grains d'amidon solidifiés de cette manière conservant la propriété de se dissoudre dans l'eau, ils ne formeraient pas, par conséquent, des matériaux de réserve assez stables. La plante leur accorde ensuite la stabilité nécessaire, selon toute probabilité, en déposant sur la surface certaines matières tanniques et en formant une sorte d'écorce insoluble dans l'eau. Ce tannage périphérique peut avoir lieu sur chaque grain séparément et en ce cas se forment les grains simples ou, comme cela doit arriver pendant la formation des grains composés, la couche superficielle insoluble entoure à la fois deux ou trois grains simples. Dans un processus de formation des grains conçu de cette manière l'action physiologique de la plante se bornerait au transport et à l'assemblage de matériaux liquides et au tannage périphérique de la fécule, tandis que la solidification ne serait qu'un phénomène physique provoqué par la soustraction de l'eau. Comme il me paraît, cette opinion n'est pas en contradiction avec les résultats des recherches anatomiques et morphologiques. Et il n'y a pas besoin de s'étendre sur ce que les grains d'amidon angulaires, qu'on ren-

contre, par ex., dans l'endosperme de maïs et d'autres plantes, simples ou composés, peuvent se former des petites boules, à cause de la pression réciproque, quand ils sont encore mous après la solidification.

Quant à la préservation des grains d'amidon par le dépôt des corps tanniques sur leur surface, je dois encore ajouter, que le tannage physiologique dans les cellules de réserve diffère, comme je suppose, du tannage ayant lieu sous l'influence du suc cellulaire après la désorganisation des tissus. Car, comme il est bien connu, l'amidon extrait des tissus est sur la périphérie si peu accessible à l'action de la diastase, qu'il est difficile d'admettre que la solidité de l'amidon jusqu'à ce degré puisse être utile pour la plante. Or, le tannage de l'amidon, emmagasiné comme matériaux de réserve sur la surface, doit être sans aucun doute moins intensif, comme du reste l'indiquent les différences constatées dans la manière de se comporter, en présence de la diastase, de l'amidon dans les cellules et de l'amidon extrait des tissus.

Transformation de l'amidon en sucre.

Selon l'opinion régnante dans la chimie et dans la physiologie, la transformation de l'amidon en sucre, de même sous l'influence des acides, que par les enzymes, est un processus hydrolytique, dans lequel avant la transformation définitive de l'amidon en sucre, en maltose ou en dextrose, apparaissent comme produits intermédiaires les ainsi nommées dextrines. Selon le moment où l'on fait arrêter la transformation graduelle en sucre, comme aussi selon les conditions dans lesquelles on sépare ces dextrines dans la solution, on a obtenu des substances différant par leurs propriétés physiques et par leur manière de se comporter en présence de l'iode, reconnues dans la chimie comme combinaisons homogènes, appartenant au groupe d'hydrocarbures sous le nom d'amylodextrine, d'érythro-dextrine, d'achroodextrine etc.

Pour marquer le moment où un changement intermédiaire finit et un nouvel hydrocarbure commence à se former, on se sert des réactions en présence de l'iode. On admet aussi que d'abord la solution contient l'amidon se teignant en bleu, et que les dextrines qui se teignent en rouge, en brun et en jaune se forment successivement de l'amidon tout entier. Or, après m'être persuadé, que l'amidon intact contient des substances qui se colorent en présence

de l'iode en bleu, en rouge ou en jaune, j'ai dû naturellement arriver à la conclusion que les mêmes corps doivent exister dans l'empois, et s'ils ne se laissent pas découvrir par l'iode, ce n'est qu'à cause de ce que dans un liquide bleu le teint rouge ou jaune ne peut être visible. La justesse de mon hypothèse était confirmée avant tout par le changement du teint de l'empois à mesure que la quantité d'iode ajouté augmentait. Comme on sait, à la première goutte d'iode la solution devient bleu pur, les gouttes suivantes ayant été versées, le teint bleu devient plus foncé, mais se conserve en prenant seulement un ton violacé et, quand la quantité d'iode augmente, l'empois devient tout à fait noir et opaque, quoique l'empois puisse être très dilué. La manière donc dont se comporte l'empois est tout à fait la même que celle des grains intacts et on peut l'expliquer de la même façon. Quand la quantité d'iode est encore insignifiante, il n'apparaît que le teint bleu, jusqu'à ce que l'affinité du corps se teignant en bleu ne se sature pas. Et à mesure que la quantité d'iode ajouté augmente, il est attiré par les substances se teignant en rouge et en jaune, et au moment où l'intensité de ces teints différents atteint un certain degré, le liquide doit devenir de plus en plus opaque et enfin paraître noir à cause de l'absorption de tous les rayons du spectre solaire.

Après avoir admis l'existence du teint bleu, rouge et jaune dans l'empois en présence de l'iode, on peut déjà expliquer facilement tous les changements observés pendant la transformation de l'amidon en sucre. Il ne faut que reconnaître que l'action des enzymes ou des acides consiste en éloignement des différentes substances qui se teignent différemment en présence de l'iode ou ne se teignent point et en libération du sucre qui existe tout fait dans l'amidon. En ce cas la disparition du corps qui se teigne en bleu laisse apparaître nettement le teint rouge en présence d'une quantité modérée d'iode et le teint brun, quand la quantité d'iode ajouté sera plus considérable. Tout de même, dès que la substance teinte par l'iode en rouge disparaît, l'empois ne peut avoir un autre teint que jaune.

L'opinion énoncée ci-dessus diffère tant des théories tenues jusqu'à présent généralement pour axiomes, qu'elle exige sans aucun doute des preuves sérieuses, quoique plusieurs auteurs se soient comportés avec une certaine réserve en présence des étonnantes métamorphoses que l'amidon devrait subir avant sa transformation définitive en sucre et quoique cette opinion explique plusieurs côtés

du processus jusqu'à présent tout à fait obscurs. Comme je crois cependant, j'ai réussi à réunir des preuves suffisantes non seulement dans les recherches microchimiques, mais aussi dans les réactions chimiques.

Au rang de ces preuves appartient d'abord le changement observé il y a quinze ans dans l'empois sous l'influence de la peau en poudre, employée pour la détermination des corps tanniques. L'empois, contenant cette poudre, teint en bleu par l'iode s'est décoloré au bout de quarante huit heures; avant la décoloration complète le teint bleu est devenu violet et à la fin des flocons bleu violet se sont déposés. Le liquide incolore décanté ne se teignait pas par l'iode et avait le pouvoir de réduire la liqueur de Fehling. La peau en poudre a donc agi comme une enzyme, car je ne puis admettre que ce changement eût lieu sous l'influence des certains microorganismes, puisque l'empois pur, ayant la même concentration, n'a pas subi un changement pareil dans un temps aussi court et la présence de l'iode dut sans aucun doute arrêter le développement des microorganismes. En reconnaissant l'importance de ces résultats, j'ai répété ces expériences dans le dernier temps en employant de même l'empois que la peau en poudre stérilisés par le chauffage. Cette fois-ci, il est vrai que l'empois devenait après un certain temps tout à fait incolore, mais, l'iode y étant de nouveau ajouté, il ne se teignait plus en bleu, mais encore en violet. Il est bien possible que la différence des résultats obtenus peut être expliquée par ce que la température élevée pendant la stérilisation a nui à l'action absorbante de la poudre de peau ou par ce que la poudre employée dernièrement était âgée de cinq ans, tandis qu'il y quinze ans je me suis servi des matériaux relativement frais. Mais je ne puis pas à cause de cette différence, tenir la question pour suffisamment résolue et j'ai l'intention de l'étudier encore de façon précise.

Une autre preuve, bien décisive celle-ci, est donnée, comme je le crois, par la formation d'une substance volatile, ayant une odeur caractéristique pendant la transformation de l'amidon en sucre sous l'action des acides. Ce fait a attiré mon attention il y a quinze ans. Dans mes recherches préliminaires sur la nature de cette substance, j'ai distillé un empois assez épais avec de l'acide sulfurique et j'ai obtenu un produit ayant une odeur pénétrante, qui paraissait absorber l'iode sans se teindre. Il y faut encore ajouter qu'après

une distillation qui durait une heure entière, quand l'empois était tout à fait dissous, ne prenait aucun teint en présence de l'iode et réduisait la solution alcaline de cuivre, il y avait encore une petite quantité de dépôt composé de flocons blancs, que je n'ai pas étudiés alors de plus près. Comme je suppose cependant, c'étaient les restes des matières organiques contenues dans la fécule, se décomposant difficilement en présence de l'acide sulfurique.

Comme ces observations m'ont paru bien importantes, après avoir décomposé la fécule à l'aide des hydroxydes alcalins et de l'alcool, je n'ai pas manqué d'étudier l'action de l'acide sulfurique de même sur les constituants solubles dans l'alcool et s'y précipitant ensuite spontanément, que sur les constituants insolubles dans l'alcool. Quant aux premiers, j'ai observé que chauffés avec de l'acide sulfurique ils produisent une odeur faible, ressemblant à celle qui se laisse sentir quand on fait bouillir des matières tanniques avec le même acide. Le liquide resté après un chauffage prolongé réduisait faiblement la liqueur de Fehling. Mais une odeur beaucoup plus intense, la même qui apparaît pendant la transformation de l'empois, se laisse constater quand on chauffe avec de l'acide sulfurique les constituants de fécule insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau (la granulose). Cette odeur caractéristique rappelle complètement l'odeur propre à tous les genres de punaises et particulièrement celle qui est produite par les punaises vivant sur les feuilles et sur les fruits, par ex., sur les framboises. Puisque la granulose contient indubitablement des substances qui se teignent par l'iode en bleu, en rouge et en jaune, et je n'ai pas obtenu aucun de ces corps dans une quantité considérable à l'état pur, je ne puis juger définitivement lequel de ces constituants se transforme sous l'action de l'acide sulfurique en substance volatil. Mais selon toute probabilité ça sera la substance qui se teigne en bleu, puisque j'ai pu me persuader, que la solution de ma granulose chauffée avec de l'acide sulfurique se teignait en bleu jusqu'à ce que cette odeur caractéristique se soit laissée sentir, et perdait la propriété de se teindre au moment où l'odeur a cessé de se produire. Alors cependant l'iode ne fait apparaître plus aucune coloration. Et les dépôts spontanés de l'alcool après l'extraction de la fécule traitée par l'hydrate de soude, qui se teignent en rouge ou en jaune, comme il a été déjà dit, chauffés avec de l'acide sulfurique produisent une odeur différente, ce qui indique aussi que ce n'est que le constituant qui se

teigne en bleu qui a la propriété de produire cette odeur de pu-naise.

Ayant ces faits en vue, je ne puis douter qu'une certaine transformation chimique des corps aromatiques stables et sans odeur en substances volatiles doit avoir lieu pendant la transformation de l'amidon en sucre et que la formation du sucre reste dans un rapport de cause à effet avec la dite transformation des constituants aromatiques. Car, ayant admis que l'hydrolyse de l'amidon est un fait incontestable, on ne saurait pas expliquer en aucune façon ces phénomènes qui se laissent constater, quand on chauffe l'amidon avec l'acide sulfurique.

La conviction que l'amidon qui se teigne par l'iode en bleu se transforme successivement par l'hydrolyse en dextrines qui acquièrent en présence de l'iode des autres teints ou ne se teignent point, dut être aussi ébranlée en moi sérieusement par l'observation que même après un chauffage prolongé de l'empois avec de l'acide sulfurique en présence de l'iode, quand on fait ensuite refroidir le liquide, apparaît toujours d'abord une coloration bleu pâle qui disparaît rapidement, faisant place à un teint, selon le chauffage plus ou moins prolongé, jaune ou brun. Et quand j'ai réussi à constater que la faculté de se teindre par l'iode en bleu, en rouge et en jaune ou l'état incolore sont des signes caractéristiques des constituants contenus dans la fécule tout à fait intacte, l'opinion que la faculté de se teindre autrement qu'en bleu ne se produit que par la transformation de l'amidon, comme d'une combinaison chimique homogène, sous l'action des acides ou des enzymes, ne se laisse plus soutenir.

Je me suis persuadé de la présence dans l'amidon des constituants qui se teignent par l'iode en bleu, en rouge et en jaune dans les observations décrites ci-dessus sur les grains intacts et sur la manière de se comporter de la granulose dissoute, teinte par l'iode en bleu, en présence de l'éther acétique. Mais ma granulose ayant été une substance séparée de la fécule à l'aide de l'hydrate de soude en solution concentrée, pour écarter la supposition que les constituants qui se teignent en jaune et en rouge se soient formés sous l'action de la lessive et que la fécule ne les contînt pas, j'ai tenu pour nécessaire de répéter les mêmes recherches sur l'empois ordinaire. Les résultats de ces nouvelles expériences étaient les mêmes. L'empois filtré teint par l'iode en bleu et agité ensuite avec de l'é-

ther acétique, se séparait en deux couches, la supérieure jaune et l'inférieure teinte en bleu plus pur. Et le liquide de dessous ayant été versé, après une agitation prolongée avec des quantités renouvelées d'iode et d'éther acétique, dans une capsule, on pouvait observer pendant un certain temps, jusqu'à ce que le reste d'éther se soit évaporé, dans le liquide bleu quelques petites boules rouge pur y nager. Après l'évaporation de l'éther ces boules ont disparu, mais dans le liquide évaporé dans la capsule on trouvait toujours au milieu une tache rouge et à la périphérie du fond une bordure étroite rouge. La tache de milieu contenait toujours des petits cristaux incolores en forme d'aiguilles libres ou unis en agrégats. Les recherches exactes sur ces aiguilles sont en train de se faire, mais j'ai déjà à présent le droit de dire, que ces aiguilles ressemblent à des cristaux qui se forment dans des gouttes desséchées d'une dextrose de commerce (donc pas tout à fait pure).

Or, comme je m'en suis persuadé, l'iode en présence de l'éther acétique est un excellent réactif pour séparer les constituants d'amidon qui se teignent différemment par l'iode de ceux qui ne se teignent pas. Je ne puis m'expliquer autrement cette action de l'iode qu'en supposant que dans les constituants qui se teignent en présence de l'iode, à cause de l'attraction très avide de l'iode, diminue cette grande faculté d'adhésion qui distingue ces corps. L'absorption de l'iode étant très intensive et la quantité d'iode absorbé bien considérable, je ne suppose pas que l'iode puisse former avec des constituants absorbants des combinaisons chimiques ayant une constitution invariable, de même qu'il me paraît invraisemblable, eu égard à mes observations nombreuses, que les constituants d'amidon qui absorbent l'iode puissent former dans la fécule des combinaisons chimiques avec la substance que l'iode ne teint pas (l'hydrocarbure). Cette dernière supposition est entre autres contestée par le fait que, quand la solution de ma granulose dans l'eau s'est desséchée dans un verre étroit, et quand on y verse un peu d'eau, décante après un temps bien court le liquide qui se teigne avec l'iode en bleu et le chauffe avec de l'acide sulfurique, alors l'odeur caractéristique susmentionnée apparaît, la faculté de se teindre en bleu disparaît, mais le liquide, même après un chauffage très prolongé, n'acquiert pas la puissance de réduire la liqueur de Fehling. Il faudrait en conclure, que le constituant caractérisé par le teint bleu en présence de l'iode a une tendance évidente à se réunir

pendant le desséchement sur la surface, et cette conclusion trouve l'appui dans toutes mes observations microscopiques.

Pour pouvoir expliquer mes observations propres sur la nature chimique et la structure de l'amidon, en reconnaissant la nature hydrolytique du processus de la transformation de l'amidon en sucre comme un fait prouvé et incontestable, je ne devrais qu'admettre, que la partie soluble d'amidon est un mélange de quelques hydrocarbures solubles (dextrines) préexistantes qui se transforment par l'hydrolyse successivement en sucre. Une pareille hypothèse ne serait pas cependant d'accord avec mes observations nombreuses sur l'influence des matières tanniques sur les hydrocarbures, de même qu'elle ne pourrait me fournir une explication satisfaisante de la structure stratifiée ou radiale propre aux grains d'amidon. Il y faut aussi ajouter qu'ayant admis l'existence dans l'amidon des plusieurs combinaisons différentes hydrocarburées je ne saurais rien dire sur leur rôle physiologique. Et, tout au contraire, pour considérer l'amidon comme des matériaux de réserve, composés d'une part de substances hydrocarburées et de certaines substances tanniques de l'autre, savoir comme une sorte de mélange avec caractère d'un glucoside, m'autorisent les recherches sur le rôle des tannins dans la vie des plantes, que je poursuis et que je me propose de publier prochainement. Quant à la transformation de l'amidon en sucre il me faut encore constater que la différence trouvée dans la composition élémentaire de l'amidon et de la glucose, qui est tenue pour preuve de la nature hydrolytique de la formation de la glucose, peut être expliquée complètement par la différence qui existe dans la formule chimique du sucre réducteur et de ces corps tanniques, qui doivent être décomposés ou séparés pour que l'amidon puisse se transformer en sucre.

Je me réserve pour les recherches prochaines l'explication exacte de cette question importante. A présent il convient encore de faire remarquer que je vois déjà aujourd'hui une différence cardinale dans le mode d'action pendant la transformation de l'amidon par les acides et par les enzymes. Sous l'influence des acides les constituants qui se teignent par l'iode subissent une destruction. Et l'action des enzymes doit sans aucun doute consister dans une séparation des mêmes constituants, car j'ai des motifs importants pour admettre que ces constituants sont bien nécessaires à la plante pour la formation des tissus.

Résumé.

En présentant les résultats, que j'ai obtenus dans mes recherches sur la nature de l'amidon, j'ai pris principalement en considération les observations concernant l'amidon de pomme de terre, pour éviter l'accumulation de trop de détails. J'ai étendu cependant mes investigations sur l'amidon d'autres plantes et surtout sur celui de froment, de riz et de sorgho glutineux. La conformité complète de toutes mes observations m'autorise à en tirer des conclusions suivantes:

1. L'amidon qui s'emmagasine dans les plantes sous la forme des grains ne présente pas une combinaison chimique homogène, mais est un mélange, ayant une nature colloïdale, selon toute probabilité du sucre réducteur avec des substances aromatiques apparentées à des tannins, c'est-à-dire une certaine sorte de glucoside.

2. L'amidon qu'on trouve dans les chloroplastides, dans les leucoplastides et dans le contenu des cellules, enfin sous la forme des grains extraits des tissus peut différer par la composition chimique, des couches périphériques surtout.

3. La coloration de l'amidon en présence de l'iode a lieu grâce à la présence des corps aromatiques, dont l'un se teint en bleu, l'autre en rouge et le troisième en jaune.

4. La structure stratifiée des grains d'amidon est la conséquence de la séparation, pendant la consolidation du mélange liquide, des particules d'hydrocarbure et de substance colloïdale des tannins, et de leur réunion dans des couches différentes, alternatives. La formation d'une pareille structure, de même que de la structure radiale, est un phénomène physique et non physiologique.

5. L'amidon appelé rouge, contenu dans le sorgho glutineux et dans plusieurs autres plantes, ressemble par la nature chimique à l'amidon ordinaire et ne diffère que par une quantité plus considérable de matières tanniques qui se teignent en rouge en présence de l'iode.

6. La transformation de l'amidon en sucre n'est pas un processus hydrolytique, mais consiste en une séparation du sucre des substances aromatiques qui se teignent en présence de l'iode ou ne prennent aucun teint. Les acides transforment l'amidon par la décomposition de ces corps, les enzymes probablement par leur séparation.

7. Les dextrines obtenues par la précipitation de l'empois trans-

formé partiellement ne sont pas, de même que l'amidon, des combinaisons hydrocarburées et se distinguent de l'amidon par le manque de la substance se teignant en bleu ou par le manque des substances aptes à prendre un teint quelconque en présence de l'iode.

Les résultats rapportés dans cet ouvrage, qui autorisent les conclusions résumées ci-dessus, ne constituent qu'une partie de mes recherches, qui embrassent un champ beaucoup plus étendu et ne sont pas encore sur tous les points achevées. Dans ces recherches d'une part je me suis proposé d'étudier le rôle physiologique des constituants découverts dans l'amidon et d'autre part j'ai tâché d'apprendre avant tout la nature chimique des autres matières apparentées à l'amidon.

Dans la première direction mes recherches sont déjà si avancées, que le rôle important des substances tanniques dans l'économie des plantes est pour moi indubitable. Et quant aux recherches sur la nature des autres hydrocarbures, je puis déjà aujourd'hui affirmer, en m'appuyant sur les recherches microchimiques préliminaires, que la cellulose, l'inuline et le glycogène ne sont pas des substances homogènes, mais des mélanges colloïdaux de la même espèce que l'amidon. J'espère que je pourrai bientôt publier les résultats de ces nouvelles recherches.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostafińskiego.

Kraków. 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

15 Kwietnia. 1907.

