

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 10.

Décembre

1907.

- Sommaire:** 56. MM. L. MARCHLEWSKI et J. ROBEL. Etudes sur les chlorophylles p. 1037.
57. M. K. ŻORAWSKI. Sur une relation concernant les équations aux dérivées partielles du premier ordre p. 1040.
58. M. W. SIERPIŃSKI. Sur le développement de l'expression $\sqrt[m]{a}$ en un produit infini p. 1052.
59. M. M. SMOLUCHOWSKI. Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs p. 1057.
60. M. H. MERCZYNG. Joachimi Stegmani Institutionum mathematicarum libri II, Racoviae 1630 p. 1075.
61. M. H. ZAPĄŁOWICZ. Revue critique de la flore de la Galicie, XI partie p. 1079.
62. M. M. P. RUDZKI. Remarque au sujet de mon mémoire „La gravité à Cracovie, S. Francisco etc.“ p. 1081.

Séance du lundi 2 Décembre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

56. MM. L. MARCHLEWSKI m. t. et J. ROBEL. *Study nad chlorofilem. (Studies on colouring matters of the chlorophyllgroup). (Etudes sur les chlorophylles).*

In continuation of the researches of one of us in connection with the chlorophylls and their derivatives we have obtained results on which we wish to report in this preliminary note.

By the treatment of a crude solution of the chlorophylls in 80% alcohol with gaseous hydrochloric acid a black-brown sediment is formed, which has been used by E. Schunck and one of us for the preparation of various chlorophyll derivatives. The sediment itself did not at the time invite closer investigations, it could not be obtained in the crystallized state. Its general character reminded very much of Hoppe-Seylers chlorophyllan.

This year appeared an article by Willstätter on chlorophyll, which forms a continuation of his very remarkable researches on this subject. The author described a substance under the name of

phäophytine, which is formed by the action of oxalic acid on crude chlorophyll solutions. The properties described of phäophytine agree so well with those of the sediment mentioned above that there could not in our minds remain any doubt that the two substances must be identical. In order to prove this identity absolutely, we have prepared phäophytine and the hydrochloric sediment from maple-leaves and compared the two. Both products were purified by a method often used by Schunck and one of us for the purification of chlorophyll derivatives, namely by precipitating their chloroformic solutions with alcohol of 96%. The elementary composition of both substances was found to be identical, a fact which is however not sufficiently convincing. More weight carry the following facts. The physical and chemical properties of both substances are exactly alike. The solubilities, behaviour at elevated temperatures, fluorescence and spectra are in all details the same. The spectrum of our phäophytine-preparation does not however agree in several small details with the one described by Willstätter.

We are however for the present not prepared to vouch for the uniformity of both substances. It is true, the analyses of various preparations agree well and samples do not change their composition on further purifications by means of chloroform and alcohol, but the composition of various chlorophyll derivatives is so very similar that the constancy of composition of a preparation of this kind does not, to our mind, prove its homogeneity. Phäophytine yields under the treatment of conc. hydrochloric acid phyllocyanine and phylloxanthine, so does also, as is well known, the hydrochloric sediment, which for the sake of brevity, we shall call in future phyllogene. It was interesting to settle the question whether phyllogene contains phyllocyanine and phylloxanthine in the free state or whether these products are formed by the further action of hydrochloric acid in conc. solutions, a question which is of course closely connected with the discussed uniformity, or otherwise, of phyllogene. It was easy to prove that in the case of phyllogene prepared without the application of high temperatures, for instance by the treatment of concentrated crude chlorophyll solutions in 96% alcohol with a 10% hydrochloric acid, a product results which actually does not contain any phyllocyanine.

Phyllocyanine may be extracted from its ethereal solution comparatively easily with 15% hydrochloric acid. The ethereal solution

of phyllogene under these conditions does not give off any colour. Even a 20% acid remains nearly colourless, but a 28% acid gets coloured very strongly. Another interesting and important question: whether phyllogene does not contain phylloxanthin in the free state, could also be solved with comparative certainty. Phylloxanthine dissolves somewhat in 20% acid, easier in 24% acid, whereas an ethereal solution of phyllogene gives off scarcely any colour to a 24% acid. We have found that phylloxanthine is able to form metallic salts in exactly the same manner as phyllocyanine although in some cases the reaction is rather slow. It has been found for instance that phylloxanthine reacts with zinc hydroxide in the presence of carbon dioxide yielding a compound similar to that described by Schunck in the case of phyllocyanine and which may be compared with the interesting substances obtained by Siegfried by acting on amino acids with baryum hydroxide and carbon dioxide.

Conc. hydrochloric acid acting on phyllogene produces besides a large amount of decomposition products, which cannot be purified, phyllocyanine and phylloxanthine. In order to decide the question whether under such conditions several phyllocyanines are formed, we have poured the hydrochloric acid solution into a large excess of water, extracted with ether, filtered the ethereal solution and treated the latter successively with 5, 10, 15, 20 and 27.7% hydrochloric acid. The two weaker acids did practically extract no colouring matter, the third extracted the chief amount of phyllocyanine present, whereas the 20% acid extracted a mixture of phylloxanthine and perhaps some unaltered phyllogene. The ether left after extracting it with 20% acid contained chiefly phylloxanthine which could be extracted with 28.7% hydrochloric acid. The isolation of the respective colouring matter was carried out in the usual way, viz. after diluting the acid solutions with water by extraction with ether, evaporating the latter and crystallising the free colouring matter from a suitable solvent. The colouring matters taken up by the 20% acid, were treated again with conc. hydrochloric acid, and in this manner a further quantity of phyllocyanine and phylloxanthine were obtained.

Next to the phyllocyanine described by E. Schunck it was impossible to isolate another colouring matter of similar properties.

57. M. K. ŻORAWSKI m. c. O pewnym związku dotyczącym równań różniczkowych cząstkowych rzędu pierwszego. (*Über eine die partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung betreffende Relation*). (*Sur une relation concernant les équations aux dérivées partielles du premier ordre*).

In der Note „Aufstellung einiger Krümmungsformeln, die Integralfächen partieller Differentialgleichungen erster Ordnung betreffen“ habe ich¹⁾ unter Anderem durch Benützung der Gleichungen von Gauss und Mainardi-Codazzi eine Relation aufgestellt, der die Normalkrümmung orthogonaler Trajektorien von charakteristischen Kurven auf Integralfächen partieller Differentialgleichungen erster Ordnung genügt. In dem gegenwärtigen Beitrag wird eine diese Differentialgleichungen betreffende Zuordnung erörtert und die obenerwähnte Relation in Verbindung mit dieser Zuordnung und unabhängig von den Gleichungen von Gauss und Mainardi-Codazzi abgeleitet.

1. Es seien x, y, z rechtwinklige Punktkoordinaten im Raume; man nehme die Bezeichnungen:

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y},$$

$$r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \quad s = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$$

an und man betrachte die Schar von partiellen Differentialgleichungen:

$$(1) \quad F(x, y, z, p, q) = c,$$

wo c eine willkürliche Konstante bezeichnet. Es wird vorausgesetzt, daß die Beziehung (1) in der Tat mindestens eine der Größen p und q enthält.

Wir betrachten ferner die Beziehung:

$$(2) \quad z = \omega(x, y, a, b, c)$$

wo a, b zwei weitere voneinander und von c unabhängige willkürliche Konstanten bezeichnen und wir setzen voraus, daß diese Beziehung bei beliebigem Werte von c eine vollständige Lösung der

¹⁾ Archiv der Mathematik und Physik. III Reihe. Band XI. S. 197—205.

Differentialgleichung (1) ist. Der Kürze halber werden wir jede solche Beziehung (2) als Lösung L der Gleichung (1) bezeichnen. Diese Lösung bestimmt ∞^3 Flächen im Raume und wir wollen zwei Lösungen L dann und nur dann als voneinander verschieden betrachten, falls sie zwei voneinander verschiedene Scharen von ∞^3 Flächen definieren. Es sind also die Lösungen (2) und

$$(3) \quad z = \omega'(x, y, a', b', c)$$

dann und nur dann miteinander identisch, wenn man a' und b' in solcher Weise als Funktionen von a, b, c bestimmen kann, daß die Beziehung (2) in die Beziehung (3) übergeht.

Es sei jetzt eine bestimmte Beziehung (2) vorgelegt, die eine Lösung L der Gleichung (1) definiert. Für diese Lösung L können aus (2) die Größen p, q, r, s, t als Funktionen von x, y und a, b, c bestimmt werden. Die Beziehung (2) und die Ausdrücke für p und q , welche auf diese Weise erhalten werden, erlauben ihrerseits a, b, c als Funktionen von x, y, z, p, q zu bestimmen, und wenn man diese letztere Funktionen in die früheren Ausdrücke für r, s, t einsetzt, erhält man für r, s, t bestimmte Funktionen von x, y, z, p, q . Diese Funktionen hängen offenbar von der Wahl der Lösung L ab, sind aber von der Art, in welcher die willkürlichen Konstanten a, b in (2) auftreten, unabhängig. Wenn man ferner die Bezeichnungen:

$$(4) \quad \begin{aligned} P(f) &= \frac{\partial f}{\partial x} + p \frac{\partial f}{\partial z} + r \frac{\partial f}{\partial p} + s \frac{\partial f}{\partial q}, \\ Q(f) &= \frac{\partial f}{\partial y} + q \frac{\partial f}{\partial z} + s \frac{\partial f}{\partial p} + t \frac{\partial f}{\partial q} \end{aligned}$$

einführt, so wird man leicht einsehen, daß die erhaltenen Funktionen für r, s, t die Beziehungen:

$$(5) \quad \begin{aligned} P(F) &= 0, & Q(F) &= 0, \\ P(s) &= Q(r), & P(t) &= Q(s) \end{aligned}$$

befriedigen. Es sind also für eine vorgelegte Lösung L die Differentialquotienten r, s, t bestimmte Funktionen von x, y, z, p, q , welche den Beziehungen (5) genügen.

Es ist nun andererseits leicht einzusehen, daß wenn man für r, s, t bestimmte Funktionen von x, y, z, p, q wählt, die den Be-

dingungen (5) genügen, die zugehörigen Integralfächen der Schar von Differentialgleichungen (1) eine bestimmte Lösung L bilden. In der Tat müssen die genannten Integralfächen das System:

$$(6) \quad \begin{aligned} dz &= p dx + q dy, \\ dp &= r dx + s dy, \\ dq &= s dx + t dy \end{aligned}$$

befriedigen. Dasselbe ist infolge der Beziehungen (5) unbeschränkt integrierbar und ein Integral desselben ist F . Das System von Integralgleichungen des Systems (6) kann in der Form:

$$(7) \quad \begin{aligned} \Phi(x, y, z, p, q) &= a, \\ \Psi(x, y, z, p, q) &= b, \\ F(x, y, z, p, q) &= c, \end{aligned}$$

geschrieben werden, wo die Funktionen Φ , Ψ , F in bezug auf z , p , q unabhängig sind. Aus den Gleichungen (7) folgt eine Beziehung:

$$z = \omega(x, y, a, b, c),$$

welche eine Schar von ∞^3 Flächen definiert. Die Art, in welcher die willkürlichen Konstanten a , b hier auftreten, hängt von der Wahl der Integrale Φ und Ψ ab, die Flächenschar jedoch, d. h. die Lösung L ist von der Wahl dieser Integrale unabhängig. Es gehört also zu den vorgelegten Funktionen r , s , t von x , y , z , p , q , die den Beziehungen (5) genügen, eine bestimmte Lösung L der Schar von Differentialgleichungen (1).

In den soeben betrachteten Sätzen ist eine gegenseitige Zuordnung der Lösungen L der Gleichung (1) und der Funktionen r , s , t von x , y , z , p , q , welche die Beziehungen (5) befriedigen, erörtert worden. Wir beabsichtigen nun aus dieser Zuordnung eine andere abzuleiten, in welcher an Stelle r , s , t eine Größe auftritt, die eine unmittelbare geometrische Bedeutung besitzt. Die Umgestaltung der betreffenden Bedingungsgleichungen bildet nämlich den Zweck der vorliegenden Abhandlung.

2. Wir setzen jetzt voraus, daß die Charakteristiken der Differentialgleichungen (1) im allgemeinen keine Minimalkurven sind und wenden alle Bezeichnungen der früher erwähnten Abhandlung an. Wir werden in der Folge die Formeln dieser Abhandlung in

der Weise zitieren, daß wir der betreffenden Zahl den Buchstaben A hinzufügen.

Wenn die Kurvenscharen 1 und 2 der erwähnten Abhandlung Scharen der Krümmungslinien sind, so sind n_1 und n_2 Hauptnormalkrümmungen, die wir h_1 und h_2 nennen wollen. Bei der angenommenen Bezeichnungsweise befriedigen diese Hauptnormalkrümmungen die Gleichung zweiten Grades:

$$H^4 h^2 + [(1 + q^2)r - 2pq s + (1 + p^2)t] H h + r t - s^2 = 0,$$

man hat folglich:

$$h_1 + h_2 = -\frac{1}{H^3} [(1 + q^2)r - 2pq s + (1 + p^2)t],$$

$$h_1 h_2 = \frac{1}{H^4} (r t - s^2).$$

Es ist aber bekanntlich:

$$n_1 + n_2 = h_1 + h_2, \quad n_1 n_2 - m^2 = h_1 h_2,$$

es folgen also die Beziehungen:

$$(1 + q^2)r - 2pq s + (1 + p^2)t + H^3(n_1 + n_2) = 0. \quad (8)$$

$$r t - s^2 = H^4(n_1 n_2 - m^2). \quad (9)$$

Diese Beziehungen könnten wir auf Grund der Formeln unserer früheren Abhandlung aufstellen, ohne uns auf die benützten flächentheoretischen Relationen zu berufen; darauf gehen wir aber nicht näher ein.

Man betrachte nun das System von drei Gleichungen von denen eine die Relation (8) ist und die beiden anderen die zwei ersten der Bedingungen (5) sind, d. h. man betrachte das System:

$$\left. \begin{aligned} F_p r + F_q s &+ F_x + p F_z = 0, \\ F_p s + F_q t &+ F_y + q F_z = 0, \\ (1 + q^2)r - 2pq s + (1 + p^2)t + H^3(n_1 + n_2) &= 0. \end{aligned} \right\} (10)$$

Für eine gegebene Funktion F sind alle hier vorkommenden Größen mit Ausnahme von r, s, t, n_2 vollständig bestimmte Funktionen von x, y, z, p, q . Nimmt man nun für r, s, t solche Funktionen von x, y, z, p, q an, welche die zwei ersten Gleichungen dieses

Systems befriedigen, so bekommt man für n_2 eine vollständig bestimmte Funktion von x, y, z, p, q . Wenn anderseits n_2 eine vorgelegte Funktion von x, y, z, p, q ist, so können aus dem Systeme (10) für r, s, t vollständig bestimmte Funktionen von x, y, z, p, q erhalten werden, da die Determinante:

$$\begin{vmatrix} F_p & F_q & 0 \\ 0 & F_p & F_q \\ 1 + q^2 & -2pq & 1 + p^2 \end{vmatrix} = R^2$$

nicht identisch gleich Null ist. Daraus folgt, daß in der Zuordnung, die unter 1 betrachtet wurde, an Stelle von r, s, t , die die zwei ersten Gleichungen des Systems (10) befriedigen, die Normalkrümmung n_2 eingeführt werden kann. Die Funktionen r, s, t mußten dabei die zwei letzten der Bedingungen (5) erfüllen. Es fragt sich also, wodurch diese letzten Bedingungen bei Einführung von n_2 zu ersetzen sind.

Diese Frage läßt sich leicht beantworten. Man führe nämlich an den Relationen (10) die Operationen Pf und Qf aus; es folgen die Beziehungen:

$$(11) \quad \begin{cases} F_p P(r) + F_q P(s) & + P_1 = 0, \\ F_p P(s) + F_q P(t) & + P_2 = 0, \\ (1 + q^2) P(r) - 2pq P(s) + (1 + p^2) P(t) + P_3 = 0, \\ F_p Q(r) + F_q Q(s) & + Q_1 = 0, \\ F_p Q(s) + F_q Q(t) & + Q_2 = 0, \\ (1 + q^2) Q(r) - 2pq Q(s) + (1 + p^2) Q(t) + Q_3 = 0, \end{cases}$$

wo P und Q mit verschiedenen Indices folgende Größen bezeichnen:

$$\begin{aligned} P_1 &= P(F_x + pF_z) + P(F_p)r + P(F_q)s, \\ P_2 &= P(F_y + qF_z) + P(F_p)s + P(F_q)t, \\ P_3 &= P(H^3(n_1 + n_2)) + 2p(rt - s^2), \\ Q_1 &= Q(F_x + pF_z) + Q(F_p)r + Q(F_q)s, \\ Q_2 &= Q(F_y + qF_z) + Q(F_p)s + Q(F_q)t, \\ Q_3 &= Q(H^3(n_1 + n_2)) + 2q(rt - s^2). \end{aligned}$$

Aus der zweiten und der vierten von den Gleichungen (11) folgt:

$$(12) \quad F_p[P(s) - Q(r)] + F_q[P(t) - Q(s)] = 0,$$

da es leicht verifiziert werden kann, daß

$$P_2 - Q_1 = 0,$$

worauf wir nicht eingehen. Man multipliziere ferner die sechs Gleichungen (11) der Reihe nach mit folgenden Faktoren:

$$-(1 + q^2), \quad pq, \quad F_p, \quad pq, \quad -(1 + p^2), \quad F_q$$

und bilde die Summe der erhaltenen Relationen. Es ist leicht zu sehen, daß man auf diese Weise mit Hilfe der Bezeichnungen (5, A), in welchen a, b, c durch α, β, γ zu ersetzen sind, die Relation:

$$\begin{aligned} & -\beta [P(s) - Q(r)] + \alpha [P(t) - Q(s)] = \\ & = (1 + q^2)P_1 - pq(P_2 + Q_1) + (1 + p^2)Q_2 - \\ & \quad - (F_p P_2 + F_q Q_3) \end{aligned} \quad (13)$$

erhält. Da nun

$$\alpha F_p + \beta F_q = R^2$$

von Null verschieden ist, so folgt, daß den zwei letzten der Relationen (5) die Relation:

$$\begin{aligned} & (1 + q^2)P_1 - pq(P_2 + Q_1) + (1 + p^2)Q_2 \\ & - (F_p P_3 + F_q Q_3) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

äquivalent ist. Diese Relation ist eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung in bezug auf n_2 . Da nun für Integralflächen einer partiellen Differentialgleichung die Größe n_2 die Gleichung (19) der oben erwähnten Abhandlung befriedigen muß, so sieht man, daß sich diese Gleichung (14) auf die genannte Form (19) bringen läßt. Es scheint von Interesse zu sein, diese Umformung der Relation (14) durchzuführen, und damit beschäftigen wir uns in den folgenden Nummern des gegenwärtigen Aufsatzes.

3. Wir haben in den zwei ersten Nummern die Symbole $P(f)$ und $Q(f)$ gebraucht. Andererseits haben wir in der früher erwähnten Abhandlung mit den Symbolen $W_1(f)$ und $W_2(f)$ zu tun gehabt. Wir werden noch weiterhin die Bezeichnung:

$$(F, f) = F_q \frac{\partial f}{\partial p} - F_p \frac{\partial f}{\partial q}$$

gebrauchen und zuerst die Beziehungen ableiten, die zwischen diesen fünf Symbolen bestehen.

Auf Grund der Bezeichnungen (4) und unter Berücksichtigung der zwei ersten der Gleichungen (10) bekommt man:

$$F_p P(f) + F_q Q(f) = F_p \left(\frac{\partial f}{\partial x} + p \frac{\partial f}{\partial z} \right) + F_q \left(\frac{\partial f}{\partial y} + q \frac{\partial f}{\partial z} \right) - \\ - (F_x + p F_z) \frac{\partial f}{\partial p} - (F_y + q F_z) \frac{\partial f}{\partial q},$$

man erhält also die Beziehung:

$$(15) \quad F_p P(f) + F_q Q(f) = W_1(f).$$

Man bemerke ferner, daß

$$\frac{dp}{ds_2} = r \frac{dx}{ds_2} + s \frac{dy}{ds_2}, \\ \frac{dq}{ds_2} = s \frac{dx}{ds_2} + t \frac{dy}{ds_2},$$

daß demnach auf Grund der Formeln (6, A) und der Formeln (14, A) die Beziehungen:

$$(16) \quad a s - b r = H^2 (a m + H F_q n_2), \\ a t - b s = H^2 (b m - H F_p n_2)$$

sich ergeben. Es ist aber

$$b P(f) - a Q(f) = b \left(\frac{\partial f}{\partial x} + p \frac{\partial f}{\partial z} \right) - a \left(\frac{\partial f}{\partial y} + q \frac{\partial f}{\partial z} \right) - \\ - (a s - b r) \frac{\partial f}{\partial p} - (a t - b s) \frac{\partial f}{\partial q}$$

und wenn man berücksichtigt, daß

$$a q - b p = c,$$

und die Beziehungen (16) ausnützt, so kommt man leicht auf die Beziehung:

$$(17) \quad b P(f) - a Q(f) = W_2(f) - H^3 n_2(F, f)$$

Wenn man die Relationen (15) und (17) in bezug auf $P(f)$ und $Q(f)$ auflöst, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 P(f) &= \frac{1}{R^2} \{a W_1(f) + F_q [W_2(f) - H^3 n_2(F, f)], \\
 Q(f) &= \frac{1}{R^2} \{b W_1(f) - F_p [W_2(f) - H^3 n_2(F, f)].
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Außer den hier benützten Symbolen scheint es für die Durchführung der Rechnungen vorteilhaft zu sein, noch zwei weitere Symbole einzuführen. Wir wollen nämlich die Bezeichnungen:

$$\begin{aligned}
 U(f) &= (1 + p^2) Q(f) - pq P(f), \\
 V(f) &= (1 + q^2) P(f) - pq Q(f)
 \end{aligned}$$

gebrauchen und diese neuen Symbole mit $W_1(f)$, $W_2(f)$ und (F, f) in Verbindung setzen. Man sieht leicht ein, daß die Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 (1 + p^2) b - pq a &= H^2 F_q, \\
 (1 + q^2) a - pq b &= H^2 F_p
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

stattfinden und man kommt mit Hilfe derselben auf Grund der Formeln (18) auf die Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
 U(f) &= \frac{1}{R^2} \{H^2 F_q W_1(f) - a [W_2(f) - H^3 n_2(F, f)], \\
 V(f) &= \frac{1}{R^2} \{H^2 F_p W_1(f) + b [W_2(f) - H^3 n_2(F, f)].
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Die unter 2. abgeleitete Bedingung (14) läßt sich mit Benützung der Symbole $U(f)$, $V(f)$ und $W_1(f)$ folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned}
 &V(F_x + p F_z) + U(F_y + q F_z) + \\
 &+ r V(F_p) + s V(F_q) + s U(F_p) + t U(F_q) - \\
 &- W_1 [H^3 (n_1 + n_2)] - 2(p F_p + q F_q)(r t - s^2) = 0.
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

Wir wollen unsere Aufgabe der Umformung dieser Bedingung in der Weise genauer formulieren, daß wir diese Bedingung wemöglich durch Anwendung der Größen n_1 , m , n_2 und der Symbole $W_1(f)$, $W(f)$, $F(f)$ darzustellen suchen.

4. Man wende sich zuerst zu den Formeln (9, A) und (10, A). Es folgen aus ihnen durch Auflösung die Werte:

$$\begin{aligned}
 F_x + p F_z &= H(a n_1 + H F_q m), \\
 F_y + q F_z &= H(b n_1 - H F_p m).
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

Man führe ferner die folgenden neuen Bezeichnungen ein:

$$\begin{aligned}
 p F_p + q F_q &= h, \\
 F_q W_1(F_p) - F_p W_1(F_q) &= u_1, \quad F_q W_2(F_p) - F_p W_2(F_q) = u_2, \\
 a W_1(F_p) + b W_1(F_q) &= v_1, \quad a W_2(F_p) + b W_2(F_q) = v_2, \\
 F_q^2 F_{pp} - 2 F_p F_q F_{pq} + F_p^2 F_{qq} &= \\
 &= F_q(F, F_p) - F_p(F, F_q) = \Omega.
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser und der früheren Formeln soll jetzt die Umgestaltung der Summe:

$$(23) \quad V(F_x + p F_z) + U(F_y + q F_z)$$

unternommen werden. Setzt man in dieselbe die Werte (22) ein, so gelangt man zu dem Ausdrucke:

$$\begin{aligned}
 [a V(H) + b U(H)] n_1 + 2 H [F_q V(H) - F_p U(H)] m + \\
 + H [V(\cdot) + U(\cdot)] n_1 + H^2 [V(F_q) - U(F_p)] m + \\
 + H [a V(n_1) + b U(n_1)] + H^2 [F_q V(m) - F_p U(m)].
 \end{aligned}$$

Auf Grund der Beziehungen, welche unter 3. angegeben waren und mit Hilfe der eingeführten Bezeichnungen können die sämtlichen eckigen Klammern des letzten Ausdruckes in einer anderen Form dargestellt werden. Man gelangt nämlich mit Leichtigkeit zu folgenden Formeln:

$$\begin{aligned}
 a V(H) + b U(H) &= H^2 W_1(H), \\
 F_q V(H) - F_p U(H) &= W_2(H) + H^2 c n_2, \\
 V(a) + U(\cdot) &= \frac{H^2}{R^2} [F_p W_1(a) + F_q W_1(b)] + \frac{1}{R^2} [b W_2(a) - \\
 &\quad - a W_2(b)] - \frac{H^3}{R^2} [b(F, a) - a(F, b)] n_2, \\
 V(F_q) - U(F_p) &= \frac{1}{R^2} v_2 - \frac{H^2}{R^2} u_1 - \frac{H^3}{R^2} [a(F, F_p) + b(F, F_q)] n_2, \\
 a V(n_1) + b U(n_1) &= H^2 W_1(n_1), \\
 F_q V(m) - F_p U(m) &= W_2(m) - H^3(F, m) n_2.
 \end{aligned}$$

Wir wollen die drei ersten derselben anders darstellen. Man bekommt leicht die Formel:

$$W_1(H) = -\frac{1}{H} [p(F_x + p F_z) + q(F_y + q F_z)]$$

und wenn man in dieselbe die Werte (22) einsetzt und berücksichtigt, daß

$$a p + b q = h H^2,$$

so wird:

$$W_1(H) = H(c m - h H n_1); \quad (24)$$

wir erhalten daher die Formel:

$$a V(H) + b U(H) = H^3(c m - h H n_1).$$

Es leuchtet ferner ein, daß

$$W_2(H) = -h H^3 m,$$

und man gelangt zu der Formel:

$$F_q V(H) - F_p U(H) = H^2(c n_2 - h H m).$$

Nunmehr betrachten wir den Ausdruck, den wir für $V(a) + U(b)$ erhalten haben. Wir erhalten zunächst die Formeln:

$$\begin{aligned} W_1(a) &= (1 + p^2) W_1(F_p) + p q W_1(F_q) - \\ &\quad - (2 p F_p + q F_q)(F_x + p F_z) - p F_q(F_y + q F_z), \\ W_1(b) &= p q W_1(F_p) + (1 + q^2) W_1(F_q) - \\ &\quad - q F_p(F_x + p F_z) - (p F_p + 2 q F_q)(F_y + q F_z) \end{aligned}$$

und wenn wir die Formel (9, A) benutzen, so ergibt sich:

$$F_p W_1(a) + F_q W_1(b) = v_1 - 2 h H R^2 n_1. \quad (25)$$

Man erhält ferner mit Leichtigkeit die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} W_2(a) &= (1 + p^2) W_2(F_p) + p q W_2(F_q) - \\ &\quad - H^2 m [2 p a F_p + (a q + b p) F_q], \\ W_2(b) &= p q W_2(F_p) + (1 + q^2) W_2(F_q) - \\ &\quad - H^2 m [2 q b F_q + (a q + b p) F_p] \end{aligned}$$

und wenn man einerseits die Relation:

$$a F_p + b F_q = R^2$$

und andererseits die Relationen (19) beachtet, so kommt man leicht zu der Formel:

$$b W_2(a) - a W_2(b) = H^2 u_2 + H^2 R^2 m c. \quad (26)$$

Es sei noch bemerkt, daß die Formeln:

$$\begin{aligned}(F, a) &= (1 + p^2)(F, F_p) + p q (F, F_q) + h F_q, \\(F, b) &= p q (F, F_p) + (1 + q^2)(F, F_q) - h F_p\end{aligned}$$

stattfinden und daß man auf Grund derselben mit Hilfe der Relationen (19) zu der Formel:

$$(27) \quad b(F, a) - a(F, b) = h R^2 + H^2 \Omega$$

gelangt. Auf Grund der erhaltenen Formeln (25), (26) und (27) ergibt sich jetzt:

$$\begin{aligned}V(a) + U(b) &= \frac{H^2}{R^2}(v_1 + u_2) - 2 h H^3 n_1 + H^2 c m - \\&\quad - \frac{H^3}{R^2}(h R^2 + H^2 \Omega) n_2.\end{aligned}$$

Die sämtlichen erhaltenen Resultate ermöglichen uns einen Ausdruck für die Summe (23) zu gewinnen. Und zwar ergibt sich:

$$\begin{aligned}& V(F_x + p F_x) + U(F_y + q F_y) = 2 H^3 c m (n_1 + n_2) + \\& + \frac{H^3}{R^2}(v_1 + u_2) n_1 - h H^4 (3 n_1^2 + 2 m^2 + n_1 n_2) - \frac{H^6}{R^2} \Omega n_1 n_2 + \\& + \frac{H^2}{R^2} [v_2 - H^2 u_1 - H^3 (a(F, F_p) + b(F, F_q)) n_2] m + \\(28) \quad & + H^2 [H W_1(n_1) + W_2(m) - H^3 (F, m) n_2].\end{aligned}$$

Auf Grund dieser Formel und einiger weiterer Rechnungen gewinnt man ohne Schwierigkeit die gewünschte Form der Relation (21).

5. Wir wenden uns jetzt zur Berechnung der Summe:

$$r V(F_p) + s U(F_p) + s V(F_q) + t U(F_q).$$

Auf Grund der Formeln (20) kann man diese Summe folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned}& \frac{H^2}{R^2} (r F_p + s F_q) W_1(F_p) + \frac{H^2}{R^2} (s F_p + t F_q) W_1(F_q) + \\& + \frac{1}{R^2} (b r - a s) [W_2(F_p) - H^3 n_2(F, F_p)] + \\(33) \quad & + \frac{1}{R^2} (b s - a t) [W_2(F_q) - H^3 n_2(F, F_q)].\end{aligned}$$

Es ergibt sich somit mit Hilfe der Relationen (10) und (16) die folgende Formel:

$$\begin{aligned} r V(F_p) + s U(F_p) + s V(F_q) + t U(F_q) &= \\ &= \frac{H^6}{R^2} \Omega n_2^2 - \frac{H^3}{R^2} (v_1 n_1 + u_2 n_2) - \\ &- \frac{H^2}{R^2} [v_2 + H^2 u_1 - H^3 (\alpha(F, F_p) + \beta(F, F_q)) n_2] m \end{aligned} \quad (29)$$

Zuletzt sollen noch jene Glieder umgestaltet werden, die in der dritten Zeile der Bedingung (21) stehen. Mit Hilfe der Formeln (24) und (9) ergibt sich:

$$\begin{aligned} W_1 [H^3 (n_1 + n_2)] + 2 (p F_p + q F_q) (r t - s^2) &= \\ &= H^3 W_1 (n_1 + n_2) + 3 H^3 c m (n_1 + n_2) - \\ &- h H^4 (3 n_1^2 + 2 m^2 + n_1 n_2) \end{aligned} \quad (30)$$

Die Formeln (28), (29) und (30) erlauben nun der Relation (14) die gewünschte Form zu geben. Wir erhalten die Beziehung:

$$\begin{aligned} H W_1 (n_2) - W_2 (m) - \frac{H}{R^2} u_2 n_1 + 2 \frac{H^2}{R^2} u_1 m + \\ + H c m n_1 + [H^3 (F, m) + \frac{H}{R^2} u_2 + \frac{H^4}{R^2} \Omega n_1 + \\ + H c m] n_2 - \frac{H^4}{R^2} \Omega n_2^2 = 0. \end{aligned} \quad (31)$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß diese Relation mit der Relation (19, A) tatsächlich übereinstimmt. Mit Hilfe der Bezeichnungen der gegenwärtigen Note erhält man nämlich für die in der oben citierten Abhandlung angeführten Größen α , β , γ , δ die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{R^3} u_2 + \frac{c}{R} m, \quad \beta = -\frac{H^3}{R^3} \Omega, \\ \gamma &= \frac{H^2}{R} (F, m) + \frac{1}{R^3} u_2 + \frac{H^3}{R^3} \Omega n_1 + \frac{c m}{R}, \\ \delta &= -\frac{1}{H R} W_2 (m) - \frac{1}{R^3} u_2 n_1 + 2 \frac{H}{R^3} u_1 m + \frac{c n_1 m}{R}, \end{aligned}$$

aus welchen folgt, daß die Relation (14) in der Form:

$$(32) \quad \frac{1}{R} W_1(n_2) + \beta n_2^2 + \gamma n_2 + \delta = 0$$

dargestellt werden kann, d. h. daß sie in der Tat mit der Relation (19, A) übereinstimmt.

Nun kehren wir noch zu den Betrachtungen zurück, die unter 1. und 2. angeführt waren. In der oben erörterten Zuordnung einer Lösung L zu einem Systeme von Funktionen r, s, t , welche die Bedingungen (5) erfüllen, können diese Funktionen r, s, t durch die Normalkrümmung n_2 ersetzt werden, die der Gleichung (32) genüge leistet. Man kann somit sagen, daß jeder Lösung L eine Normalkrümmung n_2 entspricht, welche eine bestimmte Funktion von x, y, z, p, q ist, die der Gleichung (32) genüge leistet und umgekehrt, daß jeder Normalkrümmung n_2 , die eine bestimmte Funktion von x, y, z, p, q ist und die Gleichung (32) befriedigt, eine bestimmte Lösung L angehört.

58. M. W. SIERPIŃSKI. O rozwinięciu wyrażenia $\sqrt[m]{a}$ na iloczyn nieskończony. (*Sur le développement de l'expression $\sqrt[m]{a}$ en un produit infini*). Mémoire présenté par M. S. Zaremba m. c.

Théorème. Soit a un entier, supérieur à l'unité et x un nombre réel vérifiant la condition: $x < 1$.

Nous aurons:

$$(1) \quad a^x = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 + \frac{\tau(a, k) \cdot x}{k - x} \right)$$

en désignant par $\tau(a, k)$ une fonction numérique des deux variables a et k , égale à $1 - a$ ou à l'unité, suivant que l'entier k est divisible par a ou ne l'est pas.

Démonstration.

Nous avons, comme on sait (Euler, Gauss), pour toute valeur réelle et supérieure à -1 de z

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n}{(1+z)(2+z) \dots (n+z)} \cdot n^z = \Gamma(1+z).$$

Donc, en posant:

$$f(n, x) = \frac{1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n}{(1-x)(2-x)\dots(n-x)} n^{-x}, \quad (2)$$

nous aurons pour $x < 1$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f(n, x) = \Gamma(1-x) \neq 0$$

et

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f(an, x) = \Gamma(1-x),$$

d'où:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f(an, x)}{f(n, x)} = 1. \quad (3)$$

Mais, en vertu de (2) on a:

$$f(n, x) = n^{-x} \prod_{i=1}^n \frac{i}{i-x}; \quad a^x f(an, x) = n^{-x} \prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x}.$$

En divisant membre à membre la seconde de ces égalités par la première, il vient:

$$a^x \frac{f(an, x)}{f(n, x)} = \prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{i-x}{i}$$

d'où:

$$a^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{i-x}{i} \quad (4)$$

à cause de la relation (3).

Dans l'expression

$$\prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{i-x}{i}$$

nous avons $an + n$ facteurs. Groupons-les comme il suit: après chaque système de a facteurs consécutifs du premier produit, écrivons un facteur du second. Dans le produit obtenu de cette façon, tout facteur de la forme $\frac{aj}{aj-x}$ sera suivi par un facteur de la forme $\frac{j-x}{j}$, pour $j = 1, 2, \dots, n$. Remplaçons, dans l'expression con-

sidérée, chaque couple de deux facteurs de la forme précédente par leur produit et remarquons que

$$\frac{aj}{aj-x} \cdot \frac{j-x}{j} = 1 + \frac{(1-a)x}{aj-x}.$$

Nous obtiendrons un produit de an facteurs. En désignant le facteur de rang k par $1 + u_k$, nous aurons $u_k = \frac{(1-a)x}{k-x}$ ou $u_k = \frac{x}{k-x}$ suivant que k sera divisible par a ou ne le sera pas. Par conséquent, en désignant par $\tau(a, k)$ une fonction numérique définie par les conditions suivantes:

$$\begin{aligned} \tau(a, k) &= 1 && \text{pour } k \not\equiv 0 \pmod{a}, \\ \tau(a, k) &= 1 - a && \text{pour } k \equiv 0 \pmod{a}, \end{aligned}$$

nous pourrons écrire:

$$(5) \quad \prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{i-x}{i} = \prod_{k=1}^{an} \left(1 + \frac{\tau(a, k) \cdot x}{k-x} \right)$$

d'où, en vertu de (4):

$$(6) \quad a^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^{an} \left(1 + \frac{\tau(a, k) \cdot x}{k-x} \right).$$

Avec un peu d'attention, on s'assurera aisément que l'égalité (6) entraîne l'égalité (1) qu'il s'agissait précisément d'établir.

Il y a intérêt à faire remarquer que pour x rationnel, la formule (1) peut être démontrée d'une manière tout à fait élémentaire.

Nous allons le faire voir en supposant que l'on ait: $x = \frac{1}{m}$, où m est un nombre entier supérieur à l'unité.

La formule (1) donne alors:

$$(7) \quad \sqrt[m]{a} = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 + \frac{\tau(a, k)}{mk-1} \right).$$

En vertu de (5) nous avons:

$$\prod_{k=1}^{an} \left(1 + \frac{\tau(a, k)}{mk-1} \right) = \prod_{k=n+1}^{an} \frac{mk}{mk-1}.$$

En posant

$$p_n = \prod_{k=1}^n \left(1 + \frac{\tau(a, k)}{mk - 1} \right) \quad (8)$$

nous en concluons:

$$p_{an}^m = \prod_{k=n+1}^n \left(\frac{mk}{mk - 1} \right)^m. \quad (9)$$

D'autre part on a:

$$a \prod_{k=n+1}^{an} \left(1 - \frac{1}{k} \right) = 1.$$

Donc, en vertu de (9), nous aurons:

$$p_{an}^m = \prod_{k=n+1}^{an} \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{mk} \right)^m} = a \prod_{k=n+1}^{an} \frac{1 - \frac{1}{k}}{\left(1 - \frac{1}{mk} \right)^m}.$$

Or

$$\left(1 - \frac{1}{mk} \right)^m > 1 - \frac{m}{mk},$$

ou bien

$$\left(1 - \frac{1}{mk} \right) > 1 - \frac{1}{k}, \quad \left(\text{pour } \begin{matrix} m > 1, \\ k \geq 1 \end{matrix} \right);$$

nous aurons donc

$$p_{an}^m < a \quad \text{et} \quad p_{an} < \sqrt[m]{a}.$$

Moyennant l'identité

$$\prod_{k=n+1}^{an} \left(1 + \frac{m}{mk - 1} \right) = \frac{man + m - 1}{mn + m - 1},$$

il résulte de (9):

$$p_{an}^m = \prod_{k=n+1}^{an} \left(1 + \frac{1}{mk - 1} \right)^m = \frac{man + m - 1}{mn + m - 1} \prod_{k=n+1}^{an} \frac{\left(1 + \frac{1}{mk - 1} \right)^m}{1 + \frac{m}{mk - 1}},$$

d'où, en tenant compte de l'inégalité

$$\left(1 + \frac{1}{mk-1}\right)^m > 1 + \frac{m}{mk-1},$$

$$p_{an}^m > \frac{man + m - 1}{mn + m - 1} > \frac{mn}{mn + m - 1} a > \left(\frac{mn}{mn + m - 1}\right)^m a,$$

ce qui donne:

$$p_{an} > \frac{mn}{mn + m - 1} \sqrt[m]{a}.$$

En résumé nous avons:

$$\sqrt[m]{a} > p_{an} > \frac{mn}{mn + m - 1} \sqrt[m]{a},$$

d'où

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_{an} = \sqrt[m]{a}.$$

On reconnaîtra sans peine que cette égalité entraîne la suivante:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_n = \sqrt[m]{a},$$

c'est à dire la formule (7) que nous voulions précisément établir.

Comme un des cas particuliers les plus curieux de la formule (7), signalons celle qui s'en déduit en posant $a = 2$; on trouve:

$$\sqrt[m]{2} = \left(1 + \frac{1}{m-1}\right) \left(1 - \frac{1}{2m-1}\right) \left(1 + \frac{1}{3m-1}\right) \left(1 - \frac{1}{4m-1}\right) \dots$$

Pour $m = 2$ cette formule donne

$$\sqrt{2} = \left(1 + \frac{1}{1}\right) \left(1 - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{1}{5}\right) \left(1 - \frac{1}{7}\right) \dots,$$

formule qui sous une forme un peu différente a déjà été donnée par Euler ¹⁾.

Un second cas particulier intéressant est celui où, dans la formule (1), on pose

$$x = \frac{1}{2}.$$

Avec quelque attention on trouve alors:

$$\sqrt{a} = \prod_k \left(1 + \frac{(-1)^{E\left(\frac{k}{a}\right)}}{k}\right)$$

¹⁾ Introductio in Analysis inf., Lausannae 1748, page 147.

où le symbole $E\left(\frac{k}{a}\right)$ représente la partie entière du quotient $k : a$ et où le produit doit être étendu à toutes les valeurs impaires et non divisibles par a de k . Pour $a = 3$, la formule précédente donne:

$$\frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{4 \cdot 8}{5 \cdot 7} \cdot \frac{10 \cdot 14}{11 \cdot 13} \cdot \frac{16 \cdot 20}{17 \cdot 19} \dots,$$

formule, donnée par Stern ¹⁾.

59. M. M. SMOLUCHOWSKI. Kinetyczna teoria opalescency gazów w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych. (*Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs*)²⁾. Mémoire présenté par M. Lad. Natanson m. t.

§ 1. La différence fondamentale entre les deux méthodes employées dans la Physique des phénomènes matériels apparaît surtout en ceci: la Thermodynamique se sert de notions comme la densité, la pression, la température dérivées de l'observation macroscopique et idéalisées à l'aide de l'hypothèse de la continuité parfaite de ces quantités dans l'espace et dans le temps, tandis que la Théorie Moléculaire, reposant sur l'hypothèse de la hétérogénéité moléculaire de la matière, les remplace par des concepts de Statistique qui sont liés intimement à des notions de probabilité.

A juger d'après les discussions nombreuses qui ont eu lieu sur cette question, on pourrait affirmer qu'il n'existerait aucune contradiction entre les résultats de ces deux méthodes si l'état réel et l'état le plus vraisemblable des corps étaient toujours identiques ou (ce qui revient au même) si la plus petite particule encore accessible à notre observation contenait un nombre infini de molécules. En effet, en vertu de la grandeur de ce nombre, les deux manières de voir dont il vient d'être question aboutissent d'ordinaire aux mêmes conclusions, au moins en ce qui concerne les expériences réalisables en pratique.

Un problème intéressant s'impose toutefois: peut-on aborder l'analyse des écarts auxquels il faut s'attendre d'après la Théorie Cinétique entre l'état actuel, accidentel, et l'état le plus vraisemblable?

¹⁾ Lehrbuch der Algebr. Analysis. Leipzig 1860, page 375.

²⁾ Une partie de ce travail a été communiquée en résumé au X Congrès Polonais des Sciences Naturelles et Médicales réuni à Lemberg en Juillet 1907.

ble, conforme à la Thermodynamique? Il s'agit surtout d'examiner s'il n'y a pas de cas où ces écarts pourraient être constatés par l'observation directe.

L'importance d'une telle recherche consiste surtout en ceci: des phénomènes de ce genre permettraient de trancher la question de la valeur relative de la Thermodynamique et de la Théorie Cinétique. L'analyse de quelques cas appartenant à cette catégorie fait l'objet du présent mémoire.

§ 2. Un phénomène très caractéristique est constitué par les mouvements dont de petites particules suspendues dans un liquide ou dans un gaz devraient être animées par suite de l'agitation moléculaire. D'après l'opinion généralement reçue, une telle particule devrait se tenir immobile (en supposant le cas d'équilibre parfait); d'après la Théorie Cinétique au contraire, son centre de gravité serait animé d'une telle vitesse que son énergie cinétique serait égale en moyenne à l'énergie du mouvement de translation d'une molécule. C'est en vain que l'on essaierait de réaliser ce mouvement avec des corps relativement grands, à cause de la petitesse de leur parcours libre; mais on pourrait réussir avec des particules microscopiques puisque les élongations devraient augmenter en raison inverse de la racine carrée des dimensions.

Dans un mémoire précédent¹⁾ nous avons exposé des arguments importants en faveur de l'hypothèse que le mouvement ainsi prévu par la Théorie est le mouvement Brownien bien connu aux microscopistes; nous avons démontré que les valeurs théoriques sont d'accord avec les déterminations expérimentales de M. F. Exner. Cette théorie a trouvé un nouvel appui dans les recherches ultramicroscopiques de M. Th. Svedberg²⁾ qui a vérifié quelques résultats théoriques (ordre de grandeur des élongations, leur dépendance de la viscosité) dans des conditions expérimentales tout à fait différentes de celles de M. F. Exner. Nous citerons encore un travail de M. Ehrenhaft³⁾ qui a vé-

¹⁾ Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1906, p. 577.

²⁾ Zeitschr. Elektrochem., 12, p. 853, p. 909 (1906), Zeitschr. phys. Chem., 59, p. 451 (1907) et surtout son ouvrage: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen, Upsala 1907.

³⁾ Wien. Akad. Sitzber. 116, p. 1175 (1907). M. R. Zsigmondy a bien voulu m'informer que, en 1902, il avait observé de tels mouvements dans les gaz, d'une façon qualitative à l'aide de l'ultramicroscope. (Voir: Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905. p. 152). Dans le même ouvrage p. 108 nous trouvons une éva-

rifié les conclusions que nous avons formulées (loc. cit.) quant à la possibilité et la grandeur de ce mouvement dans les gaz. Il semble donc que le mouvement Brownien est bien un phénomène qui démontre d'une manière évidente la justesse des raisonnements cinétiques et en même temps l'inexactitude des notions de la Thermodynamique, en tant qu'il s'agit du mouvement ou du repos dans des éléments de volume de grandeur microscopique. Un tel corps qui, à l'origine, serait immobile gagnerait de l'énergie cinétique aux dépens de la chaleur du milieu ambiant dont la température est égale à la sienne.

§ 3. Examinons à présent d'une manière plus détaillée une autre question de ce genre; cherchons à évaluer les inégalités de densité que la Théorie Cinétique nous fait prévoir dans les gaz et les liquides. Cette question a été abordée dans un travail antérieur publié dans la Boltzmann-Festschrift, p. 626, 1904. Nous y avons prouvé que les molécules d'un gaz ne se répartissent pas de manière à rendre la densité tout à fait constante; leur groupement, réglé par les lois du hasard, sera plus dense en certains endroits, plus épars dans d'autres. En vue des applications ultérieures, notons la loi qui définit la probabilité d'un excès accidentel de densité dans un gaz parfait. Lorsque grâce au hasard il se trouve n molécules dans un espace qui devrait en contenir un nombre ν en cas de distribution régulière, le rapport $\frac{n}{\nu} - 1 = \delta$ sera appelé la condensation accidentelle. Or la probabilité d'une condensation accidentelle définie par les valeurs δ .. $\delta + d\delta$ est (lorsque ν est grand):

$$W(\delta)d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} d\delta \quad (1)$$

la valeur moyenne de l'excès de densité (positif ou négatif) est¹⁾:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu\pi}} \quad (2)$$

Pour des volumes renfermant un nombre ν pas trop grand il

luation du mouvement des particules d'une solution colloïdale d'or (diamètre 0.006 μ) qui démontre l'applicabilité de notre formule théorique à des particules plus de cent fois plus petites que celles de M. Exner.

¹⁾ Dans le mémoire cité, le facteur 2 se trouve dans le dénominateur; cette erreur est rectifiée plus haut.

résulte de ces formules une contradiction sensible avec la Thermodynamique qui exige une homogénéité parfaite en cas d'équilibre; on pourrait construire un *perpetuum mobile* (de „seconde espèce“) s'il existait des soupapes à section de l'ordre de $[1 \mu]^2$ et de masse négligeable. Pour des gaz dont les molécules ont une grandeur finie et où agissent des forces intramoléculaires attractives, la forme de ces lois évidemment doit être modifiée.

Ces irrégularités de la densité peuvent avoir une influence sur l'équation caractéristique du gaz en question. Nous avons indiqué que la déduction de l'équation de M. Van der Waals est défectueuse par suite de la supposition d'une homogénéité parfaite.

§ 4. Examinons à présent la probabilité de condensations accidentelles d'un gaz ou d'un liquide quelconque, d'une manière plus générale, à l'aide du $e^{-h\chi}$ théorème de Boltzmann dont la forme spéciale, employée par Einstein¹⁾, se prête particulièrement au but que nous poursuivons ici.

Imaginons un vase cylindrique, à section q , fermé d'un bout, communiquant avec un grand réservoir de gaz de l'autre. Un piston mobile, perméable à la chaleur, y est inséré de telle façon qu'il y enferme une certaine quantité de gaz, soit q grammes. A l'état normal, par conséquent, quand la température T_0 , la pression p_0 et la densité du gaz des deux côtés sont égales, le piston se trouve à une distance $x = v_0$ du bout fermé du cylindre [v_0 signifiant ici le volume spécifique correspondant à T_0, p_0]. A un déplacement de cette position normale, p. ex. à une diminution de x , s'opposerait un excès de pression du gaz enfermé agissant sur le piston. Mais, si nous y appliquons une force extérieure $F = q(p - p_0)$, pour annuler d'une part la pression constante p_0 du gaz dans le réservoir, d'autre part la pression p du gaz enfermé et comprimé de manière isothermique à volume spécifique $x = v$, le piston sera en équilibre dans une position quelconque. Par suite des impulsions irrégulières des molécules, il occupera donc toutes ces positions, dans les limites du vase, avec le même degré de probabilité. La probabilité d'une valeur $v \dots v + dv$ du volume spécifique sera:

$$(3) \quad W(v) dv = a dv$$

a désignant une constante.

¹⁾ Ann. d. Phys. 19, p. 373 (1906), équation (I).

Considérons le système à l'état initial, avant l'application de la force F . Comme l'anéantissement de cette force équivaut à l'introduction d'une autre force $-F$, dérivée d'un potentiel

$$\Phi = -q \int_{v_0}^v (p - p_0) dv,$$

on aura dans ce cas, d'après le théorème de Boltzmann-Einstein,

$$W(v) dv = b e^{-h\Phi} dv. \quad (4)$$

Par h nous désignons ici le rapport $\frac{N}{\rho RT}$, N étant le nombre de molécules contenues dans 1 cm³ d'un gaz à l'état normal ($=4 \cdot 10^{19}$) et R désignant la constante de la loi Boyle-Charles (pour l'air $2 \cdot 87 \cdot 10^6$). Comme $\frac{Nq}{\rho}$ est le nombre total de molécules du gaz enfermé v , nous aurons:

$$W(v) dv = b \frac{v}{RT_0} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv. \quad (5)$$

Cette loi définit la probabilité de ce qu'une partie du gaz, contenant v molécules, occupe un volume correspondant au volume spécifique v , le volume spécifique normal étant v_0 , la pression normale p_0 .

§ 5. L'intégrale dans l'exposant est le travail de compression donné par l'aire contenue entre les coordonnées v , p_0 et l'isotherme T_0 dans le plan des p , v . Si l'on se borne à examiner les écarts très petits de l'état normal, on peut développer cette intégrale dans une série de Taylor:

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \frac{(v - v_0)^2}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 + \frac{(v - v_0)^3}{2 \cdot 3} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_0 + \quad (6)$$

$$+ \frac{(v - v_0)^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_0 + \dots$$

et l'on obtient, pour une compression contenue entre $\delta \dots \delta + d\delta$, la loi approximative:

$$\left. \begin{aligned} W(\delta) d\delta &= b e^{-\alpha \delta^2} d\delta \\ \alpha &= - \frac{v v_0^2}{2 R T_0} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 = \frac{v}{2 R T_0 \rho_0 \beta} = \frac{V}{2 \omega p \beta} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

β désignant le coefficient de compressibilité, V le volume occupé par la quantité donnée de substance, ω son volume moléculaire à l'état gazeux sous la pression p .

En substituant la loi Boyle-Charles on revient à la formule (1) que nous avons déduite auparavant à l'aide d'une méthode directe.

Le coefficient b est défini par la condition:

$$(8) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} W(\delta) d\delta = 1$$

et la valeur moyenne des déviations de la densité normale est

$$(9) \quad \bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}} = \sqrt{\frac{2 R T_0 \varrho_0 \beta}{v \pi}} = \sqrt{\frac{2 \omega p \beta}{V \pi}}.$$

Ces déviations seront plus grandes, évidemment, pour un nombre v petit et pour une inclinaison petite de l'isotherme $\frac{\partial p}{\partial v}$. Pour un p

maximum ou minimum, ou pour $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, l'état du gaz dépasse les limites de stabilité. On trouve ainsi les limites extrêmes possibles de la sursaturation ou du surchauffement.

§ 6. Examinons la possibilité de déviations plus considérables de l'état normal. Pour des valeurs p_0, v_0 données (et une température correspondante) on obtient les valeurs maxima et minima de probabilité à l'aide de la condition que l'exposant dans l'expression (5) soit minimum ou maximum, c'est-à-dire:

$$\frac{\partial}{\partial v} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv = 0 \quad \text{ou} \quad p = p_0.$$

Dans le domaine où l'équation caractéristique indique l'existence de trois volumes pour une p_0 donnée, deux d'entre eux v_0, v' , sont des états de probabilité maxima, la valeur intermédiaire v'' est un état de probabilité minima. On peut se rendre compte de la distribution des densités dans les différentes parties d'un tel gaz au moyen d'une surface de probabilité en construisant W d'après (5) en fonction des coordonnées p_0 et v , pour une T_0 donnée (fig. 1).

(8) Les points $W_{\max.}$ et $W_{\min.}$, c'est-à-dire les élévations et les dépressions extrêmes, définissent une courbe correspondant à l'iso-

therme normale. Considérons d'abord l'état gazeux normal défini par le point A . Lorsque la pression normale augmente, le système atteint le point B où la substance peut exister également à l'état liquide B' , quoique la probabilité d'un tel état soit ici très petite. Mais lorsque la pression p_0 augmente, la probabilité de l'état gazeux (correspondant à l'aire de la section B) diminue et la proba-

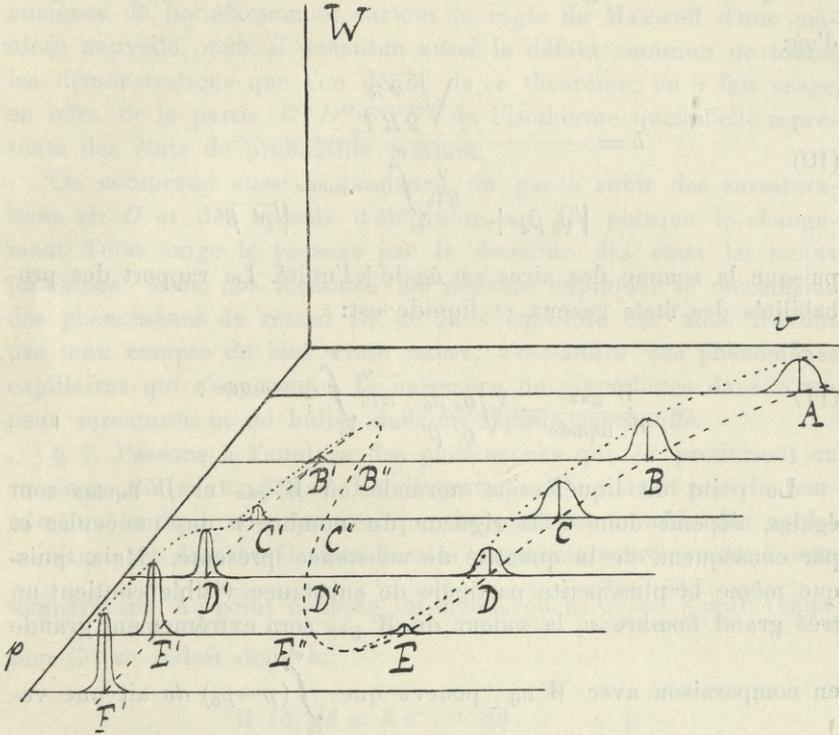


Fig. 1.

bilité de l'état liquide (section B') augmente. Pour évaluer les aires de ces sections, remarquons que, à cause du maximum secondaire en B' , on peut écrire :

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv + \frac{(v - v')^2}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)' + \dots$$

la courbe de section est donc assimilable à une courbe de Laplace non seulement en B mais aussi en B' . Par conséquent on a, d'après (7) et (8) :

$$9) \left\{ \begin{array}{l} W_{\text{gaz}} = \int_B W dv = b \sqrt{\frac{2 R T_0 \varrho_0 \beta}{\nu \pi}} \\ W_{\text{liquide}} = \int_{B'} W dv = b e^{\frac{\nu}{RT_0} \int_{v_0}^{v'} (p-p_0) dv} \sqrt{\frac{2 R T_0 \varrho' \beta'}{\nu \pi}} \end{array} \right.$$

d'où:

$$10) \quad b = \frac{\sqrt{\frac{\nu \pi}{2 R T_0}}}{\sqrt{\varrho_0 \beta_0} + e^{\frac{\nu}{RT_0} \int_{v_0}^{v'} (p-p_0) dv} \sqrt{\varrho' \beta'}}$$

puisque la somme des aires est égale à l'unité. Le rapport des probabilités des états gazeux et liquide est:

$$11) \quad \frac{W_{\text{gaz}}}{W_{\text{liquide}}} = \sqrt{\frac{\varrho_0 \beta_0}{\varrho' \beta'}} e^{-\frac{\nu}{RT_0} \int_{v_0}^{v'} (p-p_0) dv}.$$

Le point de liquéfaction normale où W_{gaz} et W_{liquide} sont égales, dépend donc à la rigueur du nombre ν des molécules et par conséquent, de la quantité de substance présente. Mais, puisque même la plus petite particule de substance visible contient un très grand nombre ν , la valeur de W_{gaz} sera extrêmement grande en comparaison avec $W_{\text{liq.}}$, pourvu que $\int_{v_0}^{v'} (p-p_0) dv$ ait une valeur négative appréciable; l'état liquide sera extrêmement probable, au contraire, si cette intégrale a une valeur positive appréciable. Le changement d'état d'aggrégation sera défini, à un haut degré d'approximation, par la condition:

$$12) \quad \int_{v_0}^{v'} p dv = p_0 (v' - v_0)$$

qui est la règle posée par Maxwell.

Lorsqu'il s'agit d'une quantité de substance comprenant un nombre considérable de molécules, il faut donc imaginer les élévations

$ABCD$, $D'E'F'$, dans la figure, extrêmement hautes et escarpées, l'élévation des parties DE , $B'C'D'$ à peine perceptible. Par exemple, il est 10^{40} fois plus probable que $[0.2 \mu]^3$ de vapeur d'eau à une température de 100.01° et à une pression de 760 mm. se trouve à l'état gazeux qu'à l'état liquide.

Le diagramme de probabilité W sert à élucider ainsi les phénomènes de liquéfaction et surtout la règle de Maxwell d'une manière nouvelle, mais il accentue aussi le défaut commun de toutes les démonstrations que l'on donne de ce théorème; on y fait usage, en effet, de la partie $E''D''C''B''$ de l'isotherme quoiqu'elle représente des états de probabilité minima.

On comprend aussi la tendance du gaz à subir des sursaturations en D et des retards d'ébullition en D' , puisque le changement d'état exige le passage par le domaine des états les moins probables. Mais nos formules ne peuvent expliquer le mécanisme des phénomènes de retard ou de faux équilibre car nous n'avons pas tenu compte de leur vraie cause, c'est-à-dire des phénomènes capillaires qui s'opposent à la naissance de gouttelettes dans la vapeur sursaturée et de bulles dans un liquide surchauffé.

§ 7. Passons à l'analyse des phénomènes qui se produisent au voisinage du point critique. Le diagramme W construit pour la température critique nous prouve que la tendance à subir des agglomérations et des raréfactions locales augmente extrêmement à cette température. Au point critique lui-même, on a: $\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$; l'équation (5) se réduit donc à:

$$\left. \begin{aligned} W(\delta) d\delta &= b e^{-\gamma \delta^4} d\delta \\ \gamma &= -\frac{\nu}{RT_c} \frac{v_k^4}{4!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_k \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

et la valeur moyenne de la condensation locale positive ou négative est:

$$\bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt[4]{\gamma}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{4})} = \frac{0.489}{\sqrt[4]{\gamma}}. \quad (14)$$

Admettons par exemple l'équation de Van der Waals. On a alors, au point critique:

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_k = -\frac{a}{81 b^5} = -\frac{27}{8} \frac{R T_k}{v_k^4},$$

$$\gamma = \frac{9\nu}{64}$$

la condensation moyenne est donc:

$$(15) \quad \bar{\delta} = \frac{1.13}{\sqrt[4]{\nu}}$$

Notons que cette valeur est indépendante de la nature du gaz et ne dépend que du nombre de molécules ν . Le nombre de molécules d'un gaz qui se trouvent dans un cube de dimensions égales à la longueur d'onde de la lumière jaune [0.6μ]³ est d'après Jeans ¹⁾, $9 \cdot 10^6$, et la déviation moyenne de la densité normale y sera d'après (2): $\bar{\delta} = 2.7 \cdot 10^{-4}$. Le même volume rempli d'éther à l'état critique contient $5.4 \cdot 10^8$ molécules d'éther, on y aurait donc d'après (15): $\bar{\delta} = 7.2 \cdot 10^{-3}$. Par conséquent, il peut exister des différences d'un centième dans les densités des différents éléments de volume d'un gaz à l'état critique.

§ 8. Mais une telle hétérogénéité de structure devrait s'accuser par l'apparition des phénomènes caractéristiques pour les milieux troubles: l'opalescence et le phénomène de Tyndall. Imaginons avec Lord Rayleigh ²⁾ un milieu contenant en suspension de petites particules, en nombre N par unité de volume. Supposons que chaque particule occupe un volume T et possède un indice de réfraction plus grand que celui du milieu ambiant en raison de $(1 + \epsilon):1$. Un milieu ainsi constitué affaiblit un rayon de lumière incidente et son coefficient d'extinction se trouve égal à:

$$(16) \quad h = \frac{32}{3} \frac{\pi^3 N T^2 \epsilon^2}{\lambda^4}$$

Le milieu distribue l'énergie absorbée dans toutes les directions sous forme de lumière diffuse (opalescence). L'indice de réfraction apparente d'une pareille substance est plus grand que l'indice du milieu pur en raison de $(1 + N T \epsilon):1$. On voit que les excès po-

¹⁾ Phil. Mag. 8, p. 692 (1904).

²⁾ Phil. Mag. 41, p. 167 (1871), 47, p. 375 (1899), Papers IV, p. 400.

itifs et négatifs de densité qui sont proportionnels aux quantités ε n'influent point sur l'indice de réfraction normal, en première approximation du moins.

Dans la formule (16), au contraire, ils entrent avec le même signe et ils y produisent un accroissement énorme du coefficient h qui détermine les phénomènes d'absorption et d'opalescence, au voisinage de l'état critique. Ainsi, en posant, pour l'éther à l'état critique, approximativement $\varepsilon = (n_k - 1) \delta = 0.1 \delta$, on obtiendrait [avec $T = \lambda^3$, $N = \frac{1}{T}$] $h = 2.7$; l'intensité d'un rayon lumineux serait diminuée de moitié par suite du passage d'une couche d'éther d'épaisseur 0.26 cm. La formule (16) appliquée à l'air dans des conditions normales ne donne que $h = 3 \cdot 10^{-8}$ ce qui veut dire que le passage d'une couche de l'épaisseur de l'atmosphère terrestre tout entière ne produirait qu'une diminution de 2^o/₁₀.

Il est vrai que ce calcul n'est pas exact puisque les formules de Lord Rayleigh s'appliquent à des particules intérieurement homogènes et petites par rapport à la longueur des ondes lumineuses; mais s'il ne s'agit que d'une indication qualitative concernant ces phénomènes¹⁾ on peut se fier au résultat obtenu.

§ 9. Dans le voisinage de l'état critique des phénomènes d'opalescence se produisent en effet. MM. Altschul et Wesendonck les ont signalé et MM. Travers, F. Usher et S. Young les ont examinés plus en détail²⁾. On sait que l'opalescence est un signe très caractéristique de l'état critique; il n'apparaît que dans un intervalle de quelques dixièmes de degré au-dessus et au-dessous de la température critique. Avant la disparition du ménisque, il est visible dans le liquide et dans le gaz; après la disparition, dans la phase homogène tout entière. Les brouillards bruns observés maintes fois dans

¹⁾ Lord Rayleigh considère l'air comme un milieu trouble composé de vide et de molécules gazeuses; la diffraction produite par ces molécules serait la cause de la couleur bleue du ciel et de l'extinction de la lumière dans l'atmosphère. Le coefficient h , évalué d'après Lord Rayleigh, avec $N = 4 \cdot 10^{19}$, est $7 \cdot 10^{-8}$. Dans ces phénomènes les agglomérations locales, examinées plus haut, participeraient aussi d'une manière appréciable. Mais il faudrait changer de fond le calcul de Rayleigh dans le but de tenir compte d'une manière exacte de ces agglomérations.

²⁾ Altschul: *Zeitschr. phys. Chem.*, **11**, p. 578 (1893); Wesendonck: *Naturw. Rdschau*, **22**, p. 145 (1907); Travers et Usher: *Zeitschr. phys. Chem.*, **57**, p. 365 (1906); S. Young, *Proc. Roy. Soc.*, **78**, p. 262 (1906); *Chem. News*, **94**, p. 149 (1906).

ces expériences constituent vraisemblablement un phénomène du même ordre dû à la couleur du milieu trouble dans la lumière transmise.

Pour expliquer ces phénomènes, quelques-uns des savants susmentionnés acceptent l'hypothèse, proposée par Donnan¹⁾, d'après laquelle la tension capillaire serait nulle à l'état critique pour des surfaces planes et conserverait des valeurs finies pour des rayons de courbure très petits; par conséquent, des petites gouttelettes liquides pourraient exister (en suspension) au-dessus de la température critique. Cette hypothèse nous paraît incompréhensible. Il ne s'agit pas ici de deux substances différentes, mais d'une seule substance dont les deux phases deviennent identiques au point critique. Quelles sont donc les deux phases, gazeuse et liquide, au-dessus de la température critique, qu'imagine cette théorie? Et pourquoi l'opalescence apparaît-elle de même au-dessous de cette température? D'après l'opinion généralement admise sur la nature des forces capillaires, la tension superficielle ne devrait-elle pas être plutôt moindre pour un petit rayon de courbure que pour une surface plane?

Mais nous n'entrerons pas dans une discussion de ces objections; l'hypothèse elle-même devient superflue, en vertu de l'explication simple de ces phénomènes que fournit la Théorie Cinétique.

Notre théorie se rapproche un peu de la théorie des molécules liquidogènes et gazogènes de Traube²⁾; on pourrait appeler ainsi les parties $BCDE$, et $B'C'D'E'$ de la substance ou, en général, les parties comprimées et rarifiées. Mais il faut remarquer qu'elles ne constituent ni des molécules proprement dites ni des petites gouttelettes mais bien des agglomérations diffuses de grandeur indéfinie, car pour chaque nombre ν il existe une valeur δ correspondante. D'ailleurs, en cas d'équilibre thermique, leur état est tout à fait défini par la pression p_0 et la température T_0 , donc la théorie classique des phénomènes critiques reste intacte, à moins que des phénomènes de retard ne se produisent; il faut remarquer à cet égard que l'établissement de l'équilibre mécanique et thermique au point critique s'accomplit avec une lenteur extrême.

¹⁾ Chem. News, **20**, p. 139 (1904); Rep. Brit. Ass. 1904, p. 504.

²⁾ Ann. d. Phys., **8**, p. 267 (1902), Zeitsch. phys. Chem., **58**, p. 475 (1907); voir aussi Teichner, Ann. d. Phys. **13**, p. 595 (1904).

Nos raisonnements ne donnent pas de moyen d'évaluer la durée des agglomérations individuelles. Dans un gaz à l'état normal, la grandeur δ qui appartient à une certaine partie de la substance subira des changements très rapides, étant comprise dans des limites positives et négatives. Mais il ne serait pas impossible que la durée de telles agglomérations soit plus considérable à l'état critique.

§ 10. Des phénomènes d'opalescence tout à fait analogues constituent le signe caractéristique bien connu d'un autre état critique, notamment du point critique de solubilité au sein des mélanges binaires. On sait que le mélange de certains liquides (p. ex. d'eau et d'acide isobutylique), à des températures basses, donne deux couches liquides coexistant avec la vapeur, de concentrations différentes x, x_1 . Lorsque la température s'élève, la différence des concentrations diminue jusqu'au point x_k, T_k (température critique de solubilité) où les deux phases liquides sont identiques ce qui fait disparaître la tension capillaire à la surface de séparation¹⁾. A des températures plus élevées, il n'existe qu'une seule phase liquide pour chaque concentration. Lorsqu'on refroidit un mélange dont la température initiale est $T > T_k$ et dont la concentration est proche de x_k , une opalescence apparaît qui croît à mesure que l'on approche de T_k et qui se termine par l'apparition d'un brouillard blanc et par la séparation du liquide en deux couches.

Si la concentration employée diffère de x_k , ces phénomènes apparaissent à la température qui correspond à la concentration x employée, mais leur intensité décroît rapidement lorsque la différence $x - x_k$ grandit; c'est ce qui découle clairement des mesures du coefficient d'extinction exécutées par M. Friedländer²⁾ pour des concentrations et des températures diverses. Le même auteur a prouvé que ces phénomènes sont indépendants du temps et par conséquent qu'ils indiquent des états stables.

§ 11. C'est cette stabilité apparente qui, d'après M. Rothmund³⁾ et M. Friedländer, rend une explication encore plus difficile puisque la suspension de petites gouttelettes que l'on pourrait supposer ne serait pas stable, les grandes gouttes augmentant d'après Lord Kelvin aux dépens des petites. M. Konowalów⁴⁾ attribue ces phénomènes à la

²⁾ Voir Antonow, Journ. chim. phys., **5**, p. 363 (1907).

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem., **38**, p. 385 (1901).

²⁾ Zeitschr. phys. Chem., **26**, p. 433 (1898).

³⁾ Ann. d. Phys., **10**, p. 360 (1903).

présence de poussières dans le liquide. D'après sa théorie, elles jouent le rôle de centres d'attraction plus grande pour l'une des deux substances mélangées et, par conséquent, elles se couvrent d'une couche de concentration différente; l'épaisseur de cette couche est d'autant plus grande que le travail nécessaire pour un changement de concentration est plus petit. Ce travail est nul au point critique, ce qui résulte de la forme des courbes de tension de la vapeur; c'est pourquoi le phénomène y est le plus nettement prononcé.

Parmi les objections que soulève cette théorie, signalons d'abord que l'hypothèse concernant l'action des poussières n'est nullement prouvée; en effet, leur rôle quasi-catalytique en présence des vapeurs sursaturées est bien différent. Il ne peut-être question de sur-saturation dans ces phénomènes. L'hypothèse qui considère l'opalescence comme un phénomène accidentel et en réalité instable est difficile à concilier avec la généralité de ces effets et l'inefficacité des forces électriques (M. Friedländer) qui suffisent à précipiter instantanément des suspensions colloïdales de résine.

§ 12. L'objection la plus importante (qui concernerait aussi l'hypothèse de Donnan si l'on voulait l'appliquer dans ce cas) est que l'hypothèse de M. Konowalow est superflue. Il n'est pas nécessaire d'invoquer l'action hypothétique des poussières puisqu'on peut expliquer aisément les faits par analogie avec les phénomènes considérés aux §§ 7—9.

Nous n'essayerons pas de donner une évaluation numérique; il nous suffira de rappeler les conditions $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0$ qui sont remplies au point critique; d'où il résulte une tendance exagérée à subir des irrégularités de concentration x , analogues aux irrégularités de volume spécifique v considérées aux §§ 7—9. On peut construire des diagrammes de probabilité de concentration, tout à fait semblables à la fig. 1 avec W en fonction de p , x . Remarquons enfin que l'apparition du brouillard blanc opaque signale le moment d'apparition des gouttelettes distinctes, de diamètre comparable avec la longueur des ondes lumineuses; par conséquent, elle est bien le signe de la séparation en deux phases.

§ 13. Il est évident qu'il y aura des irrégularités de concentration quoique en général beaucoup plus petites, non seulement à l'état critique de solubilité, mais dans chaque dissolution. Considérons maintenant une solution diluée et appliquons-y un raisonne-

ment tout à fait analogue à celui du § 4, en substituant au piston une paroi semi-perméable mobile et sujette à une pression osmotique d'après les lois de M. Van'tHoff. Nous obtenons encore la formule (2):

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu \pi}}$$

mais δ signifie à présent l'excès de concentration moyenne et ν désigne le nombre des molécules de la substance dissoute qui sont contenues dans le volume donné. Par conséquent, les irrégularités de concentration augmentent en raison de la racine carrée de leur poids moléculaire, elles s'accroîtront donc surtout dans les solutions colloïdales.

Pour évaluer le pouvoir d'opalescence, revenons à (16) et considérons qu'un changement de concentration en raison de $1:(1 + \delta)$ entraîne un changement de l'indice de réfraction:

$$dn = \frac{\partial n}{\partial c} c \delta; \text{ donc } \varepsilon = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} c \delta.$$

Il en résulte:

$$h = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{\mu c}{\rho} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (17)$$

où μ désigne le poids moléculaire de la substance, ρ la densité de la solution, c sa concentration (rapport des masses). En appliquant cette formule à des solutions aqueuses supposons $\rho = 1, \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} = 0.2$ (sel gemme, mastic); il résulte une opalescence appréciable pour les solutions colloïdales de poids moléculaire de l'ordre 10^4 . En effet, l'opalescence est un phénomène bien connu dans les solutions colloïdales; on en pourrait expliquer l'origine de la manière indiquée tout à l'heure. Mais il me semble que dans ce cas la diffraction de la lumière causée par les molécules elles-mêmes joue un rôle important, peut-être même prépondérant, puisque la formule (16) qui s'applique avec plus d'exactitude à l'effet des molécules mêmes (en posant $T =$ volume d'une molécule) détermine l'action de cet effet à l'aide d'un coefficient du même ordre de grandeur que (17). Par conséquent, l'opinion de M. Konowalow qui considère ces phénomènes comme analogues aux phénomènes étudiés aux §§ 10–12,

ne me paraît pas fondée. Ce qu'il y a d'analogue, dans l'hypothèse de M. Konowalow et la nôtre, c'est la petitesse du travail nécessaire à la production d'une différence de concentration dans les deux cas.

§ 14. Une question qui s'impose en vue de tous ces phénomènes est de savoir s'il est possible de démontrer les irrégularités de la densité et de la concentration à l'aide de mesures directes de la longueur optique du chemin l parcouru par un rayon lumineux. Afin de faciliter le raisonnement, remplaçons chaque molécule par un cylindre parallèle au rayon lumineux, de diamètre et de hauteur égales au diamètre moléculaire σ (fig. 2). Ceci est permis puisqu'il s'agit ici d'un calcul approximatif, d'autant plus que la

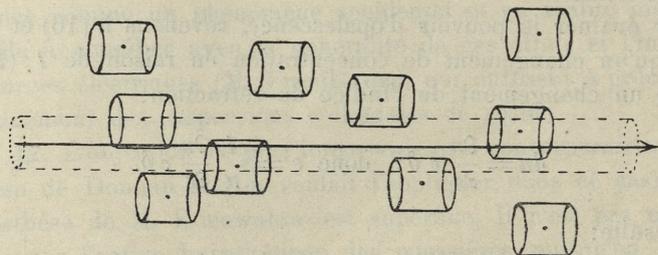


Fig. 2.

structure intérieure des molécules nous est totalement inconnue. On voit que le rayon lumineux traverse toutes les molécules dont le centre se trouve à une distance plus petite que $\frac{\sigma}{2}$, et décrit un chemin égal dans chacune d'elles. En cas de distribution homogène, leur nombre est:

$$(18) \quad \nu = \frac{\pi \sigma^2 l N}{4},$$

où N désigne leur nombre par cmc. Mais les irrégularités accidentelles auront pour effet d'augmenter ou de diminuer ce nombre en moyenne en raison du rapport $(1 + \delta): 1$. Donc, ce nombre étant proportionnel au pouvoir réfractif du gaz, la longueur du chemin optique changera de: $k = \frac{2\pi}{\lambda}(n-1) l \delta$. Pour un gaz parfait nous aurons, d'après (2):

$$k = (n - 1) \frac{4\sqrt{2}}{\sigma} \sqrt{\frac{l}{N}} \quad (19)$$

Pour l'air, avec $\sigma = 2.9 \cdot 10^{-8}$ cm, nous aurons $k = 3 \cdot 10^{-2} \sqrt{l}$ ce qui signifie qu'un parcours de 100 cm y entraînerait une différence de phase $\frac{\pi}{2}$. Comme cette différence est tantôt positive tantôt négative, on pourrait être tenté de conclure qu'un rayon lumineux perdrait la faculté d'interférence après un tel parcours. Il me semble que cette conclusion ne serait pas justifiée. D'abord, on ne peut jamais isoler „un rayon lumineux“; la valeur moyenne pour un faisceau de rayons diminue en proportion inverse de son diamètre; pour une section de $[0.2 \mu]^2$ elle n'est qu'un millième de la valeur trouvée plus haut. Considérons d'ailleurs qu'il n'y a pas de moyen pour constater une différence instantanée de phase; on mesure les effets lumineux en général en se servant de phénomènes analogues à la résonance dans lesquels il s'agit de l'effet composé d'une série d'ondes ce qui entraîne nécessairement un nivellement de différences individuelles. Les mêmes objections s'élèvent contre les conclusions qu'on serait tenté de tirer de nos calculs, concernant l'apparition de phénomènes analogues à la scintillation. Un essai de constatation de ces phénomènes aurait plus de chance de réussite dans les cas des §§ 7, 10, 13, mais il serait téméraire d'affirmer quoi que ce soit à cet égard.

§ 15. Considérons les conséquences des résultats trouvés dans les chapitres précédents, dans le cas où le milieu employé a la propriété de donner lieu au phénomène de polarisation rotatoire. Imaginons un faisceau de rayons parallèles polarisés passant par un tel milieu et qui tombe ensuite sur le plan de l'analyseur. Chaque rayon passe par une couche de densité un peu différente; par conséquent, les directions des oscillations lumineuses seront un peu différentes. On ajustera l'analyseur conformément à la direction moyenne de ces oscillations, mais la somme des composantes dans cette direction sera plus petite que l'oscillation primitive; en revanche, il y aura des oscillations composantes irrégulières dans une direction perpendiculaire.

¹⁾ $= (n - 1) \sqrt{\frac{32\sqrt{2} \pi l}{1.25 \lambda}}$ où λ désigne le parcours libre (Jeans, Phil. Mag., 8, p. 692, 1904).

Une dépolarisation partielle en sera le résultat. une partie de la lumière se transformera en lumière naturelle. L'évaluation théorique de cet effet peut être faite de manière analogue au calcul du § 14; on démontre ainsi que l'effet en question ne peut être en général que très petit et qu'il ne peut s'accuser que dans des cas très exceptionnels, si le pouvoir rotatoire est extrêmement grand, ou peut-être dans un des cas des §§ 7, 10, 13 (où cependant l'opalescence introduirait des complications). Au point de vue théorique il est intéressant de constater que de telles mesures donneraient un moyen, tout à fait différent des méthodes usuelles, d'évaluer le diamètre des molécules, en s'appuyant sur la formule (19).

§ 16. Dans les paragraphes précédents nous avons établi certaines conclusions qui sont conformes à la Théorie Cinétique mais qui se trouvent en contradiction avec la Thermodynamique classique; elles concernent les notions du mouvement, de la densité et de la concentration; on pourrait analyser chaque quantité qui se rapporte à des corps matériels de manière analogue et on en pourrait faire usage pour construire des mécanismes théoriques capables d'agir en contradiction avec le théorème de Carnot¹⁾.

Nous n'avons pas l'intention de discuter des cas qui ne semblent pas être réalisables; aussi nous n'ajouterons qu'un seul exemple aux précédents.

M. Bakker a démontré qu'il n'y a pas de surface de séparation (au sens exact du mot) entre un liquide et sa vapeur, mais bien une couche de transition graduelle²⁾. En outre, il faut considérer que les surfaces de niveau ne seront pas toutes planes; il y aura des déformations irrégulières, accidentelles et qui changeront sans cesse, par suite des irrégularités du mouvement moléculaire et surtout des irrégularités locales de la densité et par conséquent aussi de la tension capillaire. Ces déformations seront d'autant plus grandes que la tension de la surface aura été plus petite. Elles s'accroîtront donc à mesure que l'on approche de l'état critique, ou du point critique de solubilité s'il s'agit de la surface de séparation de deux

¹⁾ Voir Lippmann: Rapports du Congrès intern. de Physique, réuni à Paris en 1900, I, p. 546. Cet auteur considère de tels exemples comme des objections à la Théorie Cinétique; nous sommes de l'avis contraire; nous croyons qu'ils démontrent les limites de l'exactitude des lois de la Thermodynamique.

²⁾ Ann. d. Phys., 15, p. 543 (1904).

liquides; en effet, la tension capillaire y disparaît et les irrégularités de densité et de concentration sont à leur maximum.

Cette rugosité croissante de la surface devrait s'accuser par une tendance à produire la dispersion diffuse de la lumière; la surface deviendrait „blanche“ au voisinage du point critique. La condition nécessaire pour que cela arrive est que l'épaisseur de la couche de transition de M. Bakker (qui augmente indéfiniment au point critique) ne soit pas plus grande que la longueur des ondes lumineuses; il n'y a point de réflexion si cette limite est dépassée¹⁾.

Nous nous bornons à ces remarques, en nous réservant le sujet pour une étude expérimentale. Un calcul plus détaillé paraît impossible à cause des incertitudes concernant les forces élémentaires d'origine capillaire.

-
60. M. H. MERCZYNG. *Podręcznik matematyczny szkół polskich za Zygmunta III. (Ein mathematisches Lehrbuch für polnische Schulen unter Sigismundus III). (Joachimi Stegmani Institutionum mathematicarum libri II, Racoviae 1630)*. Mémoire présenté par M. L. Birkenmajer m. c.

Polen bildete im XVI. u. XVII. Jahrhundert ein ebenbürtiges Glied im Kreise der europäischen Nationen, die an der Renaissance der exakten Wissenschaften teilnahmen. Im XVI. Jahrh. bürgt uns dafür der Name des Kopernikus; aber auch noch in der ersten Hälfte des XVII. Jahrh. können wir Namen wie Broscius verzeichnen, der wegen seiner Verdienste den ersten Gelehrten seiner Zeit würdig zur Seite gestellt werden kann. Doch nicht nur im selbständigen Schaffen nimmt Polen einen ehrenhaften Platz ein. In manchen polnischen Schulen wurde schon im XVII. Jahrh. ein so reichhaltiger mathematischer Unterricht erteilt, wie wir ihn kaum in vielen westeuropäischen finden. Man kann dies freilich nicht von allen Schulen behaupten, aber das mathematische Lehrbuch von Stegman, das 1630 zu Raków im Sandomirischen gedruckt und für die berühmte Rakower Schule bestimmt war, gibt uns davon, wenigstens für die besagte Schule, ein Zeugniß. Die Rakower Schule, ein fünfklassiges Gymnasium, von polnischen Unitariern oder Antitrinitariern gegründet, aber auch von vielen Ka-

¹⁾ Rayleigh, Proc. Lond. Math. Soc., **11**, p. 51 (1880), Papers, I, p. 461.

tholiken und Protestanten besucht, zählte bis 1000 Schüler und existierte von 1602 bis 1638. Der Autor unseres Lehrbuches Joach. Stegman war während einiger Jahre um 1630 Rektor der Schule und Professor der Mathematik. Ein Deutscher von Geburt, evange-

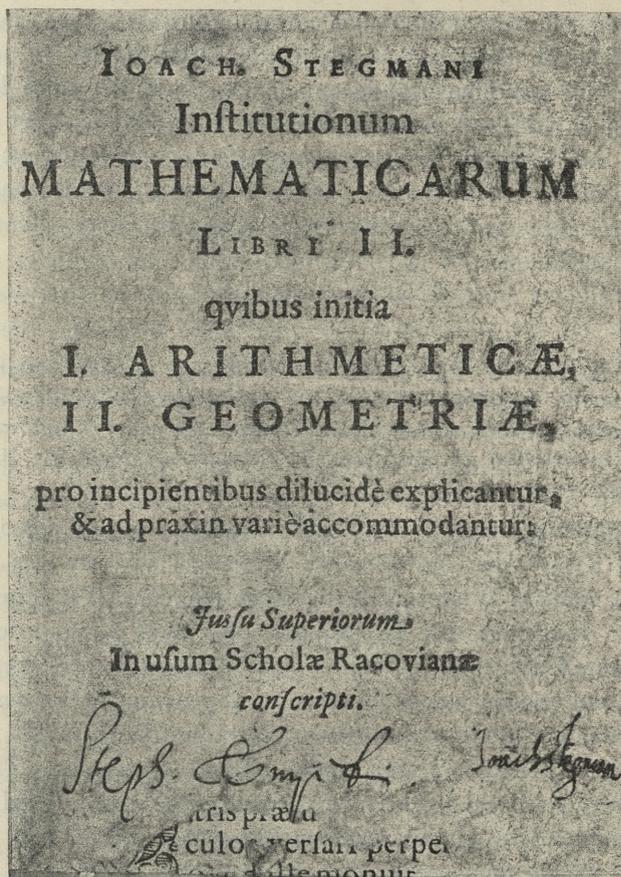


Fig. 1.

lischer Prediger aus Brandenburg, gab er seinen Berut und den alten Glauben auf und kam als Antitrinitarier nach Polen, wo damals diese Sekte sich voller Duldung erfreute. Nach einigen Jahren ging er dann weiter nach Siebenbürgen zu den dortigen Antitrinitariern, wo er auch in Klausenburg um 1633 starb.

Das von ihm für die Rakower Schule verfaßte und in Raków gedruckte Lehrbuch ist deshalb als Maßstab für den mathematischen Unterricht in polnischen Schulen unter Sigismund III. höchst interessant. Das Buch umfaßt zwei Teile, von denen der erste der

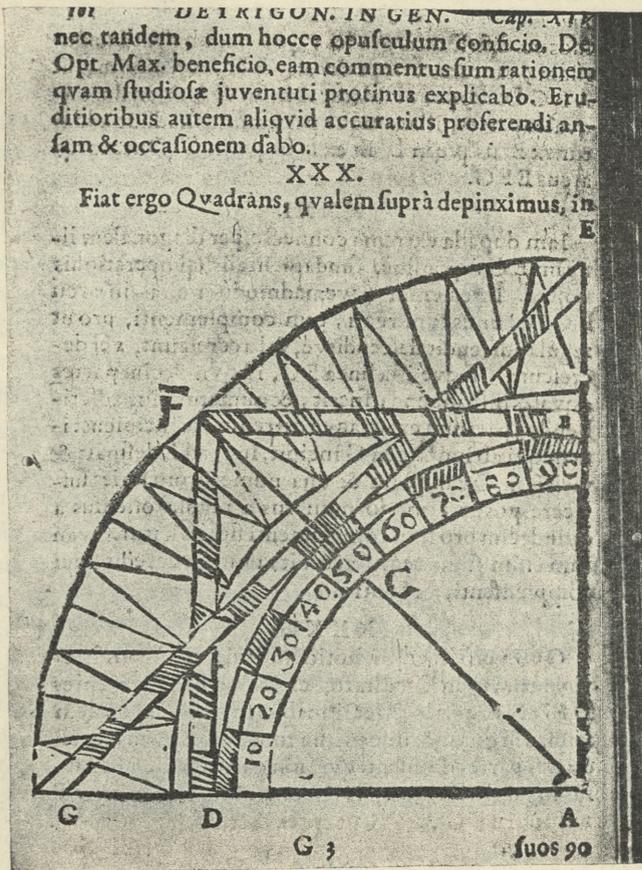


Fig. 2.

Arithmetik, der zweite der Geometrie gewidmet ist. Jeder Teil hat besondere Widmungen an Schüler von angesehenen Familien. In diesen Widmungen, von denen die erste an die Söhne des Lubliner Wojewoden Tarlo, die zweite an die des Kämmerers Niemirycz gerichtet ist, erzählt uns der Verfasser von der hohen Wichtigkeit der

mathematischen Wissenschaft, im besonderen für die Erforschung der Natur und für die Praxis. Auf diese Weise sehen wir in Stegman einen ebenbürtigen Zeitgenossen der Bewegung, die von Galilei und Descartes ausgehend, später in Newton gipfelte. Der Autor

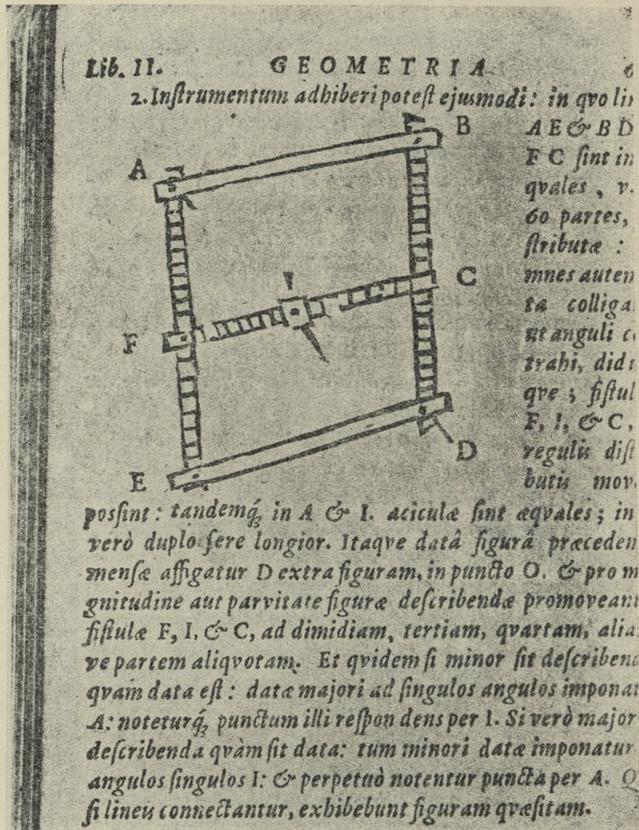


Fig. 3.

zeigt uns, daß ihm das Allerneueste in der Wissenschaft bekannt ist. Die Werke von Kepler, Galilei, Napier, sogar die logarithmischen Tafeln von Vlacq, die erst im Jahre 1628 erschienen waren, werden in einem Werke zitiert, das in Polen im J. 1629 geschrieben ist. Wenn wir den Zustand des damaligen Postwesens bedenken, so müssen wir über dieses *up to date* staunen. Der Vortrag der Arithmetik bewegt sich ganz in den Grenzen, die wir in

dieser Disziplin noch jetzt innehalten. Neu für die damalige Zeit waren die Dezimalbrüche, die zwar, analog den Sexagesimalbrüchen, schon von Stevin 1585 vorgeschlagen wurden, und dann von Bürgi in jetziger Gestalt (mit Halbkreis statt mit Komma) geschrieben wurden, bei denen jedoch Stegman noch eine weitere Vereinfachung — Linie statt Halbkreis — (übrigens auch diesen) vorschlägt. Dieser Teil der Arithmetik wird von ihm zum ersten Mal in Polen vorgetragen.

Die Geometrie bildet hauptsächlich die Grundlage für die praktische Meßkunde. Die geometrischen Formeln und Ausdrücke werden überall für praktische Anwendung gebraucht. Die Geometrie umfaßt auch die Trigonometrie. Dabei schlägt der Autor vor, statt trigonometrische oder trigonometrisch-logarithmische Tafeln zu gebrauchen, die trigonometrischen Funktionen vermittelt eines von ihm konstruierten *Quadrans resolutus* (siehe Zeichnung) mechanisch zu bestimmen, da er ganz richtig meint, für die Meßkunde genüge ein solcher Apparat, ohne daß man mit den vielen Ziffern der Tafeln manipulieren müsse.

Der Verfasser gibt auch eine Beschreibung eines Pantographen in seinem Buche. Da, so viel bis jetzt bekannt, der Pantograph zum ersten Mal 1631 vom Jesuiten-Pater Scheiner beschrieben worden ist, so hat also unser Autor die wissenschaftliche Priorität in dieser Hinsicht, da sein Buch schon 1629 fertig vorlag und 1630 gedruckt war. Auf diese Weise ist dieses Instrument zuerst in Polen bekannt geworden.

Überhaupt ist das Buch eine schöne Gabe des Verfassers an das Land, das ihn gastfreundlich aufgenommen hat und ein bededtes Zeugniß von dem hohen Stande des mathematischen Unterrichtes in einer polnischen Schule in der ersten Hälfte des XVII. Jahrhunderts.

-
61. M. HUGO ZAPĄŁOWICZ m. c. **Krytyczny przegląd roślinności Galicyi, część XI.** (*Revue critique de la flore de la Galicie, XI partie.*)

Dans la partie présente comprenant la fin des Chenopodiaceae et les Amarantaceae, l'auteur communique en outre la découverte de l'espèce suivante qui est nouvelle:

Atriplex polonicum m. Caulis adscendes, 55—85 cm altus, a basi patule ramosus vel ramosissimus, rarius erectus altior et minus ramosus ad 1.07 m altus; folia valde tenuia, subtus paululo lepidota, laete pro parte magis prasino viridia, in petioliis 2.5—3.5 cm rarius ad 4—5 cm longis, late triangulari subsagittato hastata, acuta vel acuminata, inferiora 7—10.5 cm longa 6—9 cm lata, nonnulla ad 11 cm longa ad 9.5 cm lata, inaequaliter grosse sinuato dentata, basi subsagittato (sinuato sagittato) hastata in petiolum subito contracta, lobi basilares elongati ad 2—2.5 cm longi, partim horizontales vel sursum arcuati partim plus minusve reversi, margine inferiore saepissime dente manifesto reverso instructi, folia suprema lanceolata hastata parce dentata vel integra; inflorescentia in statu maturo diffusa, florum glomeruli in spicas spurias elongatas ramosas rarius simplices, tenues laxas erectiusculas inferne vel supra medium foliolatas, dispositi; flores feminei omnes bracteati, bractee basi connatae, exacte rhombeae, fructiferae 2.5—3.5—4 mm longae 1.3—1.5—2 mm latae, in exemplis a Kloeber lectis nonnullae elongatae ad 5.5 mm longae 3 mm latae, bractee acuminatae, supra basin manifeste cuneatam denticulo instructae obsolete hastatae de cetero integrae aut integerrimae, disco magis sparse lepidotae, viridulae, obsolete venosae, appendicibus viridulis dentiformibus longiusculis tectae (muricatae); pericarpium membranaceum, semina verticalia 1.2—1.8 mm ad 2 mm longa; perigonia mascula viridi flavescentia, 5-fida, 1—1.2 mm longa, laciniae acutiusculae minore e parte obtusiusculae, stamina 5 basi annulato connata.

Cetera ut in *A. microspermo* Waldst. et Kit. — a quo foliis maioribus, subsagittato hastatis, semper dentatis, tenuibus, dilutioribus, longius petiolatis, bracteis exacte rhombis angustioribus acuminatis integris aut integerrimis etc. et loco natali distinguitur. De cetero propius videtur *A. calotheco* (Rafn.) Fries, a quo imprimis bracteis integris rhombis differt.

Brody, ad fossas cum aqua stagnanti in terra humida pingui herbida uno loco frequens, rarius in hortis locis umbrosis herbidis.

62. M. M. P. RUDZKI m. c. **Uwaga do rozprawy mojej pod tytułem „La gravité etc...”** [Bulletin Acad. des Sc. Crac., Octobre 1907, pp. 937—958]. (*Remarque au sujet de mon mémoire „La gravité à Cracovie, S. Francisco etc.” ...* [Ce Bulletin, Octobre 1907, pp. 937—958]).

M. F. R. Helmert m'a fait observer qu'en rapprochant les citations à la page 937 et à la page 956 du dit mémoire l'on pourrait croire que les remarques se trouvant aux pages 956 et 957 se rapportent à sa méthode dite de „condensation“. Je tiens à souligner qu'une pareille supposition serait entièrement erronée. Les remarques que j'ai faites aux pages 956—957 se rapportent exclusivement aux valeurs de la gravité tirées du Rapport présenté par M. Helmert en 1901 à la Commission Geodésique Internationale, cité d'ailleurs au bas de la page 956. Ces valeurs, il est vrai, ont été réduites par M. Helmert mais non d'après sa méthode de condensation; elles ont été réduites à l'aide d'un procédé semblable au procédé autrefois proposé par Bouguer et qui ne constitue que le premier pas vers la réduction de condensation.

Table des matières par noms d'auteurs

contenues dans le Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie.
(Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles).

Année 1907.

Le nombre inscrit à la suite de chaque Mémoire indique la page.

- Boland (A).** Sur la réaction du gaïac et de l'oxyhémoglobine 196.
— Sur la réaction d'aloïne avec l'oxyhémoglobine 441.
- Bruner (L).** Sur la conductibilité électrique du brome et de l'iode en solution nitrobenzénique 731.
— et **Tołoczko (St).** Sur la vitesse de dissolution des corps solides, II partie 672.
— et **Dłuska (J).** Sur la dynamique chimique de la bromuration du toluène 691.
- Czajkowski (J).** Sur la préparation artificielle des sérums thérapeutiques 127.
- Dąbrowski (S).** Sur la nature chimique de la matière colorante fondamentale des urines 777.
- Dłuska (J).** v. Bruner (L).
- Dziewulski (W).** Perturbations séculaires dans le mouvement de certaines petites planètes causées par la planète Mars 651.
- Goldfinger (G).** Sur le développement des sacs lymphatiques dans les membres postérieurs de la Grenouille 259.
- Grabowski (L).** Sur les erreurs physiologiques dans les mesures astronomiques faites au moyen de micromètres d'occultation 278.
- Grzybowski (J).** Borysław. Une monographie géologique 87.
- Humnicki (V).** Sur la condensation de l'acétoguanamine avec des aldéhydes aromatiques 16.
- Jentys (E).** Sur la nature chimique et la structure de l'amidon 203.
- Karpiński (A).** et **Niklewski (B).** De l'influence de la matière organique sur la nitrification dans les cultures impures 596.
- Kling (K).** Sur l'aldéhyde para-tolylacétique et ses dérivés 448.
- Konopacki (M).** Sur la respiration des lombrics 357.
- Korczyński (A).** et **Marchlewski (L).** Études sur les matières colorantes des racines de *Datisca Cannabina*, II, 124.
- Korn (A).** Solution générale du problème biharmonique dans l'espace 837.
- Kowalewski (M).** Études helminthologiques, X partie. Contribution à l'étude de deux Cestodes d'oiseaux 774.
- Koźniewski (T).** et **Marchlewski (L).** Études sur la chlorophylle 616.
- Krzemieniewski (S).** Études physiologiques sur l'*Azotobacter chroococcum* Beij. 746.

Kudelka (W). Anatomie comparée des organes végétatifs des Groseilliers (Ribes) 24.
Kuleczyński (VI). Fragmenta arachnologica, V, 570.

Laub (J). Sur les rayons cathodiques secondaires 61.

Lewiński (L). Les dépôts jurassiques de la „chaîne de Sulejów“ 1026.

Łoziński (W). L'origine des cavités lacustres pléistocènes de la Basse-Galicie 738.

Marchlewski (L). Nouvelle preuve de la parenté chimique entre la matière colorante du sang et la chlorophylle 57.

— et **Robel (J).** Etudes sur les chlorophylles 1037.

— v. **Korczyński (A).**

— v. **Koźniowski (T).**

Merczyng (H). Sur le mouvement des liquides à grande vitesse par des conduites très larges 431.

— **Joachimi Stegmani Institutionum mathematicarum libri II. Racoviae 1630, 1075.**

Merunowicz (J.) et **Zaleski (J).** Études sur les hémines 633.

Morozewicz (J). Sur la composition chimique de la néphéline 958.

Natanson (L). Sur la théorie électro-magnétique de la dispersion et de l'extinction dans les corps gazeux 316.

Niementowski (St). Sur la condensation de l'acide anthranilique avec l'éther benzoylacétique. II-e partie 895.

Niklewski (B). v. **Karpiński (A)**

Nowak (J). La flore fossile sénonienne de Potylicz 45.

Piasecki (E). Contribution à l'étude des lois du travail musculaire volontaire 292.

Raciborski (M). Sur la croissance des cellules à pas 898.

Robel (J). v. **Marchlewski (L)**

Rosenhauch (E). Sur le développement embryonnaire de la cellule mucipare 529.

Rudzki (M. P.) Sur la profondeur du foyer du tremblement de terre de la Calabre du 8. Sept. 1905. 40.

— La gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehra-Dun, réduite à l'aide d'une nouvelle méthode 937.

— Remarque au sujet de mon mémoire „La gravité à Cracovie, S. Francisco etc. . . .“ 1081.

Sadzewicz (M). Sur l'ainsi dite fatigue photo-électrique des plaques métalliques 497.

Saski (St). Sur les microbes anaérobies dans les tissus normaux 255.

Siedlecki (M). Étude de la structure et du cycle évolutif de *Caryotropha Mæsnilii* 453.

Sierpiński (W). Sur le développement de l'expression $\sqrt[m]{a}$ en un produit infini 1052.

Smoluchowski (M). Contribution à la théorie du mouvement des liquides visqueux; en particulier des problèmes en deux dimensions 1.

— Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs 1057.

Thullie (Z). Sur les phénomènes du diamagnétisme et la théorie des électrons 749.
Tolloczko (St). v. Bruner (L).

Welecki (S). Sur l'action physiologique de la glande surrénale et de l'adrénaline 768.

Wójcik (K). Blocs exotiques dans le fysz de Krubel Wielki près de Przemyśl 499.

Wóycicki (Z). Les noyaux dans les cellules des appendices du suspenseur de la capucine 550.

— Structure du sac embryonnaire de la capucine 557.

Zakrzewski (C). Sur un analyseur elliptique à pénombre 1016.

Zaleski (J). Applications de la méthode des combustions élémentaires de M. Dennstedt aux analyses des dérivés de la matière colorante du sang 646.

— v. Merunowicz (J).

Zapałowicz (H). Revue critique de la flore de la Galicie, VIII partie, 59.

— Revue critique de la flore de la Galicie, IX partie, 253.

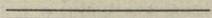
— Revue critique de la flore de la Galicie, X partie, 631.

— Revue critique de la flore de la Galicie, XI partie, 1079.

Zaremba (S). L'équation biharmonique et une classe remarquable de fonctions fondamentales harmoniques 147.

Żlobicki (L). L'influence du radium sur la conduction électrolytique des solutions colloïdales 1009.

Żorawski (K). Sur une relation concernant les équations aux dérivées partielles du premier ordre 1040.



Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Władysława Natansona.

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

28 Grudnia 1907.



PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE

1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

Philologie.— Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie, Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochanovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k.
Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 k. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta mediae aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokołowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654 — 1668 ed. Seredyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus profesaes S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokołowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XIV, Stanisłai Teuberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes, — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wislocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallic) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanislai Hosii epistolae 1525—1538 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventum particularem terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wislocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) n 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Heleel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumenta Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k.

Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII), 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III, VI—XXXIII), 67 planches, vol. I. II. IV. V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

»Świętek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historja piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo, 1893. — 5 k. 20 h. »Historja jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historii polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo, 1889. — 4 k.