

77.

H. F. n. f. 167.
(t. 11, 13)

SUR LES

VARIATIONS DE VOLUME

QUI PRÉCÈDENT, ACCOMPAGNENT ET SUIVENT

LE PREMIER CHANGEMENT D'ÉTAT.

THÈSE DE CHIMIE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Par **M. FÉLIX BILLET,**

Professeur des Sciences physiques au Collège royal de Marseille.

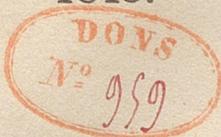


PARIS,

IMPRIMERIE DE BACHELIER,

RUE DU JARDINET, 12.

1845.



ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM. DUMAS, doyen,
BIOT,
FRANCOEUR,
MIRBEL,
PONCELET,
POUILLET,
LIBRI,
STURM,
DELAFOSSÉ,
LEFÉBURE DE FOURCY,
DE BLAINVILLE,
CONSTANT PREVOST,
AUGUSTE SAINT-HILAIRE,
DESPRETZ,
BALARD,
MILNE EDWARDS.

DUHAMEL,
VIEILLE,
MASSON,
PELIGOT,
DE JUSSIEU,

} agrégés.



SOMMAIRE.

Ce travail devait comprendre les résultats de l'étude de vingt et un nouveaux appareils construits et étudiés depuis notre retour des vacances. Mais, quoique les lectures soient très-nombreuses et les transcriptions très-avancées, il nous a été impossible de terminer les calculs si longs et si minutieux de nos observations : il nous faudra, sans exagération, leur consacrer au moins six semaines, et sans les circonstances que j'ai l'honneur d'exposer à M. le doyen, dans ma lettre d'envoi, j'aurais attendu le mois d'août afin de pouvoir produire, devant la Faculté, un travail moins indigne de son suffrage.

Voici la liste des appareils dont l'étude expérimentale se trouve ou à peu près terminée, ou au moins fort avancée :

	1	appareil avec brome pur.
	2	<i>id.</i> avec brome et SO^3HO .
	1	<i>id.</i> avec iode et SO^3_2HO .
	1	<i>id.</i> avec soufre et SO^3_2HO .
	1	<i>id.</i> avec soufre et SO^3_3HO .
	1	<i>id.</i> avec soufre seul.
	3	<i>id.</i> avec potassium et naphte.
	1	<i>id.</i> avec sodium et naphte.
21	1	<i>id.</i> avec sodium et essence de térébenthine.
	1	<i>id.</i> avec étain et huile d'olive.
	1	<i>id.</i> avec bismuth et huile d'olive.
	1	<i>id.</i> avec eau et naphte.
	1	<i>id.</i> avec SO^3_2HO .
	1	<i>id.</i> avec SO^3_3HO .
	1	<i>id.</i> avec naphte.
	1	<i>id.</i> avec essence de térébenthine.
	1	<i>id.</i> avec huile d'olive.
	1	<i>id.</i> avec huile de lin.

THÈSE DE CHIMIE.

SUR LES VARIATIONS DE VOLUME

*Qui précèdent, accompagnent et suivent le premier
changement d'état.*

PREMIÈRE PARTIE.

EXPOSITION DU SUJET.

L'idée première de ce travail nous est venue en lisant un Mémoire de M. Longchamps (*) sur les différences que présentent les volumes des corps solubles avant et après dissolution.

Le point de vue expérimental nous parut extrêmement intéressant, mais nous fûmes moins satisfait quand nous vîmes l'auteur déduire de ses expériences, dont le caractère dominant est évidemment chimique, cette loi de physique pure : « Tout corps, en se solidifiant, » augmente de volume. »

Est-il juste, en effet, quand on a constaté que le volume d'une dissolution est moindre que la somme des volumes des constituants, de reporter sur l'un d'eux toute la contraction observée? N'accorde-t-on pas ainsi toute l'activité chimique au corps qui se dissout, faisant du menstrue un corps inerte qui supporte le phénomène sans y concou-

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. VI, p. 21.

rir? Ne doit-on pas, au contraire, introduire dans l'idée de dissolution ce principe d'antagonisme et de dualité accepté généralement aujourd'hui pour les combinaisons, et admettre, jusqu'à preuve formelle du contraire, que chacun des deux corps, aussi bien le menstrue que le corps dissous, concourt à engendrer les modifications quelconques, de volume par exemple, qui accompagnent la dissolution?

Il nous semblait même qu'il n'était pas autrement impossible de décider, par la voie de l'expérience, si la précipitation d'un solide, d'une liqueur que l'abaissement de température sursature, est un phénomène purement physique, assimilable à la solidification d'un liquide homogène qui se gèle, ou si plutôt il n'y a pas là des conditions de régénération compliquées, dont l'étude, loin de pouvoir jeter du jour sur la question simple des solidifications, doit s'appuyer, au contraire, sur une connaissance intime des particularités qui accompagnent ce changement d'état.

Il suffirait, en effet, d'étudier, non plus en bloc, la variation totale de volume subie par la dissolution refroidie et privée d'une partie du solide dissous; mais, disséquant le phénomène, de déterminer de proche en proche les variations de volume dues à la précipitation successive de portions égales du solide dissous.

Car, si, comme il est probable, dans les dissolutions, combinaisons à proportions indéfinies, la force mise en jeu s'altère à mesure qu'elle est satisfaite, on peut s'attendre à voir les contractions ou expansions attribuées au solide régénéré dépendre de la quantité qui reste dissoute, ce qui ne saurait guère arriver quand il s'agit d'une solidification proprement dite, phénomène essentiellement homogène et semblable à lui-même dans toutes les phases de son développement.

Il y aurait donc lieu, tout en se conformant à la marche suivie par M. Longchamps, de reprendre, en les fractionnant, ses expériences; mais même avec ces précautions qui doivent rendre extrêmement laborieux un travail déjà long et minutieux, il ne faut pas se méprendre sur le caractère de la loi que l'on pourra ainsi fonder ou détruire; ce ne saurait être la loi physique, non encore formulée, des variations de volume qui accompagnent le premier changement d'état, mais bien la

loi chimique énoncée, peut-être prématurément, d'après un certain nombre de résultats incontestables sans doute, mais trop peu nombreux et surtout trop peu variés, qui attribue une contraction à toute combinaison.

Remarquons d'ailleurs que, si l'on veut être sûr de pouvoir déduire de telles expériences toutes les conséquences qu'elles pourront admettre, il importe de connaître d'avance les modifications que la fusion calorifique imprime au volume des solides employés dans ces recherches; à cette condition seule on peut espérer, sinon résoudre toutes les questions, aussi nombreuses que compliquées, qui concernent le phénomène chimique de la dissolution, trouver au moins, entre les variations qu'elle imprime au volume des constituants, et les variations correspondantes que produirait l'action seule de la chaleur, des relations qui constitueraient déjà par elles-mêmes des lois d'un très-grand intérêt.

» Or, en consultant les travaux déjà faits sur la fusion, on est surpris du petit nombre de résultats de ce genre connus sur ce changement d'état : on sait que l'eau, la fonte augmentent de volume en se solidifiant; que le contraire a lieu pour le mercure, le soufre et quelques autres corps; mais nulle part on ne trouve de mesures précises de ces variations, et quoiqu'on connaisse les densités de l'eau et de la glace à 0 degré, cependant, même pour ce corps si étudié, ce point intéressant n'a pas été l'objet de travaux ni aussi variés, ni surtout aussi précis que le comporte l'état actuel de la science.

Il existe bien un travail du physicien Muncke (*) dans lequel, asservissant à des formules empiriques les volumes divers offerts par une douzaine de liquides, pour une série nombreuse et étendue de températures, il a pu déduire indirectement, des allures de leur dilatation, les particularités relatives à leur solidification; établir, par exemple, que l'alcool soit anhydre, soit étendu d'un peu d'eau, que l'éther et le pétrole ont un maximum de densité et augmentent de volume en se solidifiant; le contraire arrivant pour le carbure de soufre

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXIV.

et l'huile d'amandes amères, les dissolutions d'ammoniaque et d'acides chlorhydrique et azotique monohydraté. Je suis loin de méconnaître le mérite de pareilles prévisions dont la valeur est rehaussée, dans le cas actuel, par l'extrême précision des expériences ; mais cependant, jusqu'à ce que des expériences directes, que les nouveaux travaux de M. Faraday rendront heureusement faciles, en aient vérifié l'exactitude, ce qui me paraît ressortir incontestablement du travail précédent ne saurait être l'adjonction définitive d'une dizaine de corps à ceux dont la solidification est quelque peu étudiée, mais bien l'acquisition pour la science d'excellentes tables de dilatation rivalisant de précision avec celle si précise de l'eau, et une discussion très-persuasive sur l'importance de substituer, dans la mesure des basses températures, à l'alcool comme liquide thermométrique, le pétrole, ou mieux encore le carbure de soufre. D'ailleurs Muncke ne donne aucune mesure de la contraction ni de l'expansion, se contentant de prévoir le caractère du phénomène et d'indiquer, dans le cas de contraction, la température du maximum de densité, ainsi que le point de congélation qu'il place un peu arbitrairement à 3 ou 4 degrés au-dessous du précédent.

Cet oubli, dans lequel on a ainsi laissé l'étude quantitative de ces phénomènes, nous paraît venir de ce que les physiciens ne se sont longtemps attachés qu'aux résultats doués d'une certaine généralité, renvoyant à d'autres sciences les phénomènes dont la manifestation leur paraissait variable chez les divers corps.

Mais aujourd'hui l'exemple de progrès remarquables faits récemment dans d'autres parties de la chaleur ne permet plus aux physiciens de se contenter, à l'égard de la fusion, des cinq généralités qui composent tout ce qu'elle apprend sur ce phénomène capital : il convient de reprendre, avec toute la précision des expériences contemporaines, ainsi que deux physiciens habiles (*) viennent de nous en donner l'exemple, les mesures qui se rattachent à ces cinq gé-

(*) DE LA PROVOSTAYE ET DESAINS : Nouvelle détermination du calorique latent de liquéfaction de la glace. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. VIII, p. 5.)

néralités, et aussi de préparer, par l'étude minutieuse des phénomènes variables, la voie aux travaux théoriques qui nous diront d'une manière précise ce qui se passe dans la fusion et quelles différences surviennent brusquement dans l'exercice des forces moléculaires, quand un solide succède à un liquide.

Les quelques tentatives faites jusqu'ici dans ce sens ont été assurément prématurées. Ces hautes conceptions, sur la cause première des phénomènes, sur le mécanisme même de leur génération, n'ont, par suite de leur caractère essentiellement contingent, quelque chance de succès, je dirai plus, ne deviennent possibles qu'autant que la science expérimentale offre aux puissants génies (*) auxquels leur élaboration transcendante est réservée, comme point de départ ou comme moyen de rectification incessante d'une idée spontanément éclosée, un ensemble nombreux et surtout varié des phénomènes de tout genre qui, de loin ou de près, se rattachent à la théorie qu'il s'agit de fonder.

S'agit-il, par exemple, du premier changement d'état auquel nous nous proposons d'apporter, par ce travail, le tribut de quelques observations; il nous semble qu'une explication minutieuse de cette transformation ne sera suffisamment préparée que le jour où de grands progrès auront été faits, non-seulement dans l'étude des questions partielles que comporte implicitement le phénomène, mais encore dans l'étude des nombreux phénomènes qui, comme les changements d'état, sont dans une connexion intime avec les forces moléculaires.

Quoi qu'il en soit, nous comprenons, d'après les développements précédents, comment les phénomènes particuliers, rejetés de la physique tant qu'elle n'est qu'expérimentale, y rentrent inévitablement quand elle aspire à devenir théorique, le disputant souvent alors en importance aux phénomènes les plus généraux.

Voilà comment nous avons été amené à nous occuper de la mesure des changements de volume qu'un corps éprouve, soit pendant

(*) Fresnel et son admirable série de travaux.

sa fusion, soit pendant les changements de température qui précèdent ou suivent immédiatement cette fusion.

Sans avoir un caractère purement chimique, ce travail intéressera cependant, nous l'espérons, les chimistes; car, aujourd'hui que les grandes questions d'isomorphisme, de dimorphisme et de substitution ont ajouté encore à l'importance qu'on a toujours accordée en chimie aux variations de volume, on peut dire que toute étude qui jettera du jour sur la cohésion si voisine de l'affinité devient en quelque sorte une étude chimique: d'ailleurs, ce travail n'était pour nous, dans le principe, que préparatoire à un travail de chimie pure auquel nous sommes loin d'avoir renoncé. Après avoir étudié les variations de volume du soufre et du phosphore, etc., livrés à l'action de la chaleur, nous nous proposons de les comparer aux variations de volume éprouvées par les mêmes corps engagés dans des dissolutions opérées par des dissolvants convenables, tels que le carbure de soufre par exemple.

Enfin, quoique nous ne soyons pas en mesure de produire, dans une nouvelle direction que nous allons signaler, des résultats précis, nous dirons que nous avons trouvé, pour l'étude des variations de volume dans les précipitations chimiques, un point de vue distinct de celui de M. Longchamps, et qui nous semble lui être préférable par l'homogénéité que présentent, aux diverses phases de leur développement, les phénomènes qu'il embrasse.

Qu'on se figure, en effet (*fig. 1*), deux réservoirs unis par un tube court et étroit, auxquels succède supérieurement une tige graduée, dont le volume, ainsi que ceux des deux réservoirs, ait été déterminé avec soin; qu'ayant fait choix de deux substances solubles dont les dissolutions déterminent, quand on les mêle, par échange réciproque de leurs éléments, la précipitation d'un ou même de deux corps insolubles, et qu'ayant pris la densité de deux pareils liquides qui se correspondent atomiquement, on les introduise successivement, après ébullition désaérante, de manière que la plus dense occupe le réservoir inférieur, et la moins dense, le supérieur; qu'on ajuste, par addition d'eau dans le réservoir supérieur, maintenu à cet effet un peu

plus grand, le niveau de manière à ce qu'il arrive dans la tige graduée en lieu convenable, et qu'enfin, par des retournements favorisés par un peu de mercure introduit d'avance à cet effet, on détermine le mélange et la double précipitation; si l'on connaît les densités des dissolutions et des corps dissous, de la dissolution finale et des corps précipités, on pourra tirer du résultat, curieux déjà par lui-même, des conséquences encore plus curieuses.

Nous avons une dizaine d'appareils de ce genre tout jaugés, et une dizaine de sels convenables parfaitement purifiés; mais le désir d'employer des dissolutions riches en sels nous a fait reporter les expériences à la saison d'été, et nous devons nous contenter de dire que, quand on emploie une dissolution de chlorure de barium et une autre d'un sulfate, il y a augmentation considérable du volume.

DEUXIÈME PARTIE.

EXPOSITION DE LA MÉTHODE.

Nos observations ont porté sur dix corps simples; quatre métalloïdes: soufre, phosphore, iode et brome; et six métaux: potassium, sodium, étain, bismuth, plomb et mercure, pour chacun desquels nous donnerons les variations de volume qui ont lieu soit pendant la solidification, soit pendant les variations de température plus ou moins étendues qui précèdent ou suivent le changement d'état.

Comme le retard de congélation, si connu pour l'eau et pour quelques autres corps, se retrouve chez la plupart des corps qui précèdent; qu'ainsi, par exemple, nous avons observé le soufre liquide à moins de 70 degrés, et le phosphore à moins de 22 degrés, nos tables de dilatation, ou les courbes équivalentes, contiendront les variations de volume que le même corps reçoit de mêmes variations de température, sous les deux états liquide et solide.

Le soufre se distinguant par sa double fusion et la viscosité qu'il

prend vers 200 degrés, nous avons, pour ce corps, étendu jusqu'à plus de 300 degrés la détermination des dilatations produites par les températures croissantes : pour le plomb, l'étain et le bismuth, au contraire, qui ont leur point de fusion si élevé, il nous sera possible, sans grande complication, d'étendre bien au-dessous du point de fusion les limites entre lesquelles les dilatations ont été observées.

Enfin, nous avons appliqué à l'eau la méthode qui nous a servi pour l'étude de la solidification chez les corps précités ; il en est résulté une détermination de l'expansion due à la formation de la glace par un mode distinct de celui employé ordinairement ; et, en supposant que ce mode ne comporte pas plus de précision que la détermination pure et simple des densités, il nous aura fourni du moins un moyen simple d'improviser dans les cours, de la manière la plus pittoresque, l'expérience de la congélation tardive et spontanée de l'eau, reléguée jusqu'ici dans les ouvrages. Il suffit, en effet, de plonger, pendant un temps convenable, la boule remplie d'eau associée à du naphte (*fig. 2*), dans un mélange réfrigérant, puis de faire rendre un son à la tige en la frottant longitudinalement avec un drap mouillé. M. Despretz, pendant son beau travail sur le maximum de densité de l'eau et de diverses dissolutions salines, avait associé dans le même but l'eau à l'essence de térébentine, et montré son appareil, dont il n'a pas publié la description, à plusieurs physiciens.

Pour obtenir les variations de volume pendant la solidification ou la fusion inverse, nous avons formé, avec la substance et un liquide auxiliaire convenablement choisi, des thermomètres à tige. Le poids de chaque substance introduite était déterminé, la plupart du temps, directement, soit pendant l'introduction, par des pesées successives, soit finalement après la destruction des appareils et la séparation des deux corps. Quelquefois cependant quand le corps, ainsi que cela arrive pour le phosphore et le potassium, ne se prêtait guère à une pesée isolée, on déduisait de la somme des poids et de la somme des volumes des deux substances, faciles à déterminer toutes deux, à l'aide de deux équations très-simples, les quantités respectives de chacune des deux substances.

Quand on avait ainsi recours à l'algèbre pour déterminer indirectement le poids des deux substances associées, le volume du réservoir était un élément indispensable qu'on déterminait avec un soin extrême. Ce volume, qu'on aurait pu, dans les autres cas, déduire de la connaissance des poids et des densités des deux corps associés, n'en était pas moins alors déterminé directement; on se ménageait ainsi une vérification toujours utile, et de plus, en appliquant dans ces cas, à la détermination des poids connus d'avance, la solution algébrique, on reconnaissait ainsi l'étendue des erreurs auxquelles exposait cette détermination détournée.

Cette méthode rappelle, on le voit, celle qui a été employée par Dulong et Petit dans leur grand travail sur la dilatation pour atteindre les coefficients moyens de dilatation de quelques corps solides, le fer et le platine par exemple; mais ces illustres physiciens ont préféré et ont dû préférer le thermomètre à poids, tandis que la nature des liquides qu'il nous était donné d'employer nous rendait plus avantageuse la forme ordinaire des thermomètres.

Le corps mis en fusion d'abord, puis le liquide, ou, quand on y était obligé, le liquide d'abord, puis le corps fondu, étaient introduits ordinairement dans l'appareil par un très-petit tube ménagé au bas du réservoir, que l'on fermait après l'introduction, à l'aide du chalumeau, sans que le volume du réservoir en fût modifié sensiblement. Il nous est arrivé quelquefois cependant, avec l'iode par exemple, d'introduire, comme Dulong et Petit, le solide, soit avant l'adaptation du tube au réservoir, soit avant d'avoir époincé la partie inférieure de ce réservoir, ce qui nous obligeait de reporter à la fin des observations la détermination du volume du réservoir.

En général, nos tubes restaient ouverts à la partie supérieure; on avait ainsi l'avantage et de pouvoir aider par un fil de platine le départ des bulles gazeuses qui venaient souvent entraver les expériences, et de pouvoir modifier la quantité de liquide, ainsi que le pratiquait Muncke dans ses expériences. On s'assurait, par des pesées initiales et finales, que le poids ne variait pas sensiblement; et quand, après une température élevée qui avait amené le liquide

chaud aux limites supérieures du tube, on observait, par hasard, quelque variation légère de poids, on la notait pour en tenir compte dans le raccordement des diverses lectures, comme cela avait lieu régulièrement quand il y avait eu, d'une série expérimentale à la suivante, modification volontaire dans la quantité du liquide. Quant aux liquides avides d'eau, comme l'acide sulfurique, on les protégeait contre l'action de l'air humide par un petit tube dessiccateur.

Il fallait donc connaître les dilatations des liquides associés à nos solides; or, les liquides que nous imposaient les propriétés des corps en expérience n'ayant pas tous été étudiés, ou bien, dans le cas où ils l'avaient été, quelque portion dissoute du corps en expérience pouvant faire craindre une altération introduite dans les dilatations connues du liquide pur, il nous a fallu nous occuper épisodiquement d'un assez grand nombre de déterminations de ce genre. Nous possédons des tables de dilatation de l'acide sulfurique monohydraté, bihydraté et trihydraté, de l'acide sulfurique monohydraté saturé d'iode, des huiles de lin et d'olive, du naphte et de l'essence de térébenthine. Si dans cette liste on trouve le naphte et l'acide sulfurique monohydraté si bien étudiés par Muncke, c'est uniquement afin de pouvoir, en confrontant nos résultats avec les siens, contrôler l'exactitude générale de nos observations.

Quand il s'agissait des variations de volume du corps à l'état liquide, on pouvait cesser quelquefois de lui associer un liquide, le soufre par exemple: il n'y avait aucun danger quand, ainsi que cela arrive dans ce cas, le corps diminue de volume en se solidifiant. Mais il fallait, quand on reprenait avec un de ces appareils refroidi, une nouvelle série d'expériences, déjouer, par une précaution bien simple, une fracture qui, sans cette précaution, avait inévitablement lieu avant la fusion complète. Nous avons même perdu ainsi, dans le principe, pendant la phase d'échauffement, plusieurs appareils dans lesquels le soufre était cependant associé à un liquide.

Nous avons eu recours, pour chauffer nos appareils, aux précautions que l'on sait assurer aux températures de la fixité. Pour les hautes températures, un bain d'huile monté sur un fourneau dont les

ouvertures pouvaient se fermer hermétiquement ; au-dessous de 100 degrés un bain d'eau qui, chauffé par une, deux, trois ou quatre lampes à niveau constant, pouvait se constituer dans des états stationnaires variés. Ces deux bains étaient munis d'agitateurs, que l'on manœuvrait avant chaque lecture, et entourés de plastrons en coton qui ralentissaient leur refroidissement. On ne négligeait pas, d'ailleurs, l'emploi de l'appareil d'ébullition de l'eau, qui ne donne, il est vrai, qu'une température, mais qui la donne avec une extrême fixité.

Quelques faits observés sur l'iode nous ayant fait désirer de pouvoir maintenir pendant des heures entières nos appareils à des températures fixes distinctes de 100 degrés, nous avons fait construire un appareil semblable à celui dont s'est servi notre camarade Regnault dans ses derniers travaux sur la vapeur d'eau ; mais nous n'avons pu encore nous servir de cet appareil, qui vient seulement d'être terminé et que nous n'avons même pas reçu.

Nous nous sommes, autant que nous l'avons pu, conformé, dans nos expériences, aux précautions dont le concours a donné aux expériences contemporaines une précision extrême, et nous a fait assister, depuis dix ans, en physique aussi bien qu'en chimie, à la conquête d'une décimale. Nous avons, avec chaque appareil, fait de nombreuses séries d'observations, les unes ascendantes, les autres descendantes ; fait dans chaque série de nombreuses lectures ; et enfin, non content d'étudier le même corps dans divers appareils dont on variait la grandeur, ou dans lesquels on introduisait des liquides auxiliaires différents, nous avons fait quelquefois concourir à l'établissement des mêmes résultats, avec notre méthode thermométrique du liquide auxiliaire, les autres méthodes plus usitées. Cette multiplicité des séries expérimentales, faites avec un même appareil, nous a fait rencontrer, dans des conditions nouvelles et quelquefois avec des particularités de détail, des faits connus sans doute, mais qui nous ont paru offrir encore assez d'intérêt pour que nous les ayons cités dans la troisième partie de ce travail.

Nos tiges n'étaient pas toutes cylindriques, mais une étude minutieuse des positions successives de bulles de mercure grandes et pe-

tites, faite avant de constituer l'appareil et reprise quand on le détruisait, nous a permis de tirer parti des tiges non cylindriques que nous avons divisées nous-même en déterminant par le calcul leur table de graduations. Souvent même, afin d'éviter des tiges trop longues, nous ménagions dans le tube une ou plusieurs olives dont la capacité, moindre que le volume de la plus grande somme des divisions conservées sans discontinuité, pouvait être déterminée avec une grande exactitude.

Malgré ces précautions de tout genre que nous avons prises, nous ne croyons pas que nos résultats aient toujours cette extrême précision qui a été récemment donnée à des travaux analogues; cela tient à ce que cette extrême précision n'est presque jamais communiquée de prime abord aux résultats d'expériences nouvelles, l'imprévu déjouant souvent sur un terrain inexploré les tentatives les mieux organisées; cela tient aussi à la difficulté d'avoir de la fixité dans les hautes températures, ou, à défaut d'une fixité parfaite et malgré la précaution quelquefois prise de placer nos thermomètres dans des réservoirs remplis de la substance étudiée, d'avoir la même dégradation de température pour ces instruments et pour les appareils dont ils indiquaient la température; cela tient enfin à ce que les thermomètres dont nous avons pu disposer, dans le principe surtout, n'avaient pas une sensibilité très-grande.

Cependant nos diverses séries conduisent à des courbes en général concordantes, mais cette concordance réside plutôt dans la relation de parallélisme que dans celle d'identité. Nous nous proposons de profiter de l'appareil à températures fixes quelconques destiné à éclaircir une bizarrerie offerte par l'iode, pour reprendre, avec chacun des corps que nous avons étudiés, une série modèle qui nous permettra de fixer la quantité absolue de ces variations de volume, dont la succession seule se retrouve fidèlement dans les diverses courbes.

D'ailleurs, à l'égard de ce défaut de coïncidence des diverses courbes relatives à un même corps, nous dirons que nous avons retrouvé dans les volumes de nos corps, rétablis dans l'état solide après diverses fusions intermédiaires, cette inconstance que M. Beudant

signala le premier dans son beau travail sur la densité envisagée comme caractère spécifique en minéralogie. De sorte qu'il nous a fallu, ou renoncer à prendre, ainsi que nous le faisons d'abord, pour densité fondamentale, dans la résolution des deux équations qui donnaient les poids des deux corps associés, la densité du corps à l'état solide, et lui préférer la densité du corps liquide, quand elle était connue, ou qu'elle pouvait être déterminée d'une manière indépendante de nos appareils; ou, à défaut de cet élément essentiel, nous exposer aux incorrections que pouvait jeter dans les valeurs des deux inconnues l'emploi d'une densité différente de celle que revêtait le corps dans cette circonstance. Ce cas se présentait pour le phosphore; aussi avons-nous cherché à atténuer, par l'exagération du volume et du diamètre de nos réservoirs, sinon les vides intérieurs, au moins les vides plus artificiels que nous jugions, d'après le simple aspect, se former entre le verre et ce corps.

Le désir que nous avons de reprendre, pour chaque corps, une série définitive d'expériences entourée de toutes les précautions dont nous avons pu reconnaître, chemin faisant, l'utilité, et aussi le défaut de temps nous ont fait naturellement reporter à la fin de ce travail, qui nous occupera encore quelques mois, la recherche des formules empiriques qui contiendront, sous la forme la plus compréhensive, les résultats confiés, dans ce travail, à des tableaux et à des courbes.

TROISIÈME PARTIE.

EXPOSITION DES RÉSULTATS.

PHOSPHORE.

Nous nous sommes servi pour nos expériences de phosphore distillé dix fois et deux fois, et enfin, de phosphore du commerce parfaitement limpide et tellement diaphane, qu'en en remplissant un prisme, il nous a été facile d'en prendre l'indice de réfraction, même à l'état solide; nous n'avons pas trouvé, entre les variations de volume de ces divers phosphores, de différences appréciables. Le liquide auxiliaire a toujours été l'eau. Jusqu'à 100 degrés, limite supérieure de nos expériences, nous avons reconnu que le phosphore ne donnait pas de bulles gazeuses, si on avait eu le soin de le débarrasser de la pellicule opaque qui s'y forme aisément, par un passage à travers la peau de chamois exécuté à l'instant même de remplir l'appareil.

Que sont ces bulles? Leur petitesse et leur rareté ne nous ont pas permis d'en recueillir assez, dans un essai où nous avons enfermé à dessein, sous l'eau, un phosphore extrêmement impur, pour décider ce point, sur lequel nous comptons cependant nous satisfaire.

Le phosphore a été, en général, introduit par aspiration dans les tubes; le volume des réservoirs a varié entre 3, 5 et 74 cent. cubes, leur diamètre a atteint 3 centimètres, et ils ont contenu depuis 5^{gr},955 de phosphore associés à 0^{gr},154 d'eau, jusqu'à 105 grammes associés à 17 grammes. On a employé huit appareils thermométriques, deux remplis avec du phosphore distillé dix fois, deux avec du phosphore distillé deux fois, et les quatre autres avec le phosphore du commerce. Quatre fois on a déterminé directement à la fin des expériences le poids du phosphore, mais seulement à titre de contrôle, qui fut, de fait, toujours assez satisfaisant. Les poids dont on a usé pour le

calcul des résultats étaient donc déduits des équations

$$x + y = p,$$

$$\frac{x}{D_p} + \frac{y}{D_e} = v;$$

et, pour déterminer D_p , on avait présumé à l'étude des appareils thermométriques par des déterminations de densité du phosphore solide, soit par le principe d'Archimède, soit par la méthode du flacon.

Le dépouillement de nos premières expériences, faites par le principe d'Archimède, nous ayant fait craindre que la densité du phosphore solide, prise sur de gros morceaux, ne fût variable, nous crûmes utile d'ajouter aux déterminations directes précédentes de densité deux autres séries d'expérience; la première, sur du phosphore réduit en grains très-petits, lequel, d'après les résultats obtenus par M. Beudant sur les petits cristaux, devait offrir moins de cavités accidentelles et une constitution normale; mais, comme nous ne pouvions sécher ces granules, afin d'en prendre directement le poids dans l'air, il nous fallait, après les avoir pesés dans le flacon à densité et plein d'eau, chasser l'eau par un courant surabondant d'un liquide plus dense que l'eau, dissolution de sel marin par exemple, ou mieux de sulfate de zinc. Il va sans dire qu'on déterminait après coup, la densité du liquide qui restait associé aux granules que l'on fondait pour rendre la solution saline plus homogène, à l'aide d'un flacon à densités plus petit: cette méthode des densités, à l'aide de deux liquides auxiliaires, nous paraît susceptible d'autres applications; elle a pour formule d'interprétation brute

$$z - 1 = \frac{(p'' - p')(k - 1)}{(p' - p)(k - 1) - (p''' - p'')} (*);$$

(*) z , densité brute;

p , poids du flacon vide;

p' , poids du flacon plein d'eau distillée;

p'' , poids du flacon après l'introduction des granules;

p''' , poids du flacon après la substitution de la solution saline à l'eau;

$k = \frac{\text{densité du liquide}}{\text{densité de l'eau}}$.

et pour formule de correction de l'air,

$$\zeta = z - (z - 1)^2 \frac{p' - p}{p'' - p'} \alpha \text{ (*)}.$$

Avant de quitter ces granules, nous dirons que nous avons eu la patience d'en introduire 53 grammes dans un de nos appareils thermométriques, afin d'obtenir une série normale des dilatations de ce corps à l'état solide : nous verrons, en parlant du bismuth, comment cet emploi de granules peut devenir indispensable pour déterminer la variation de volume lors de la fusion.

La dernière série préliminaire d'expériences propres à déterminer D fut faite, comme la précédente, à l'aide d'un flacon et de deux liquides auxiliaires, mais sur le phosphore liquide. Nous voulions offrir ainsi à un calcul des deux équations en x et y une valeur de D_p incontestable, et appuyer cette détermination indirecte si importante des poids de nos deux substances sur une donnée invariable.

Nous avons bien reconnu, en faisant ces diverses expériences, que les flacons à densité à bouchon percé n'avaient pas un volume rigoureusement invariable, et nous avons même songé à leur substituer les thermomètres à poids ordinaires, auxquels nous aurions bien vite reconnu, dans ce genre de recherches, de graves inconvénients. Notre ami Regnault, qui a toujours reconnu notre ancienne confraternité de collège, par une libérale initiation aux ressources expérimentales de tout genre, qu'il fait tourner si avantageusement au profit de la science, nous ayant montré en septembre dernier les thermomètres à poids qu'il a substitués depuis longtemps aux flacons à densité, nous n'en avons plus eu d'autres depuis cette époque.

Avant de citer les diverses densités du phosphore solide et liquide qui résultent de ces expériences préliminaires, nous ne pouvons passer sous silence un joli phénomène qui, pendant ces études, nous a agréablement surpris. Notre flacon, rempli du phosphore fondu et

(*) z , densité brute du phosphore ;
 ζ , densité corrigée du phosphore ;
 α , densité actuelle de l'air.

d'un liquide auxiliaire, avait été exposé sous la cloche de la machine pneumatique, ainsi que nous le pratiquions habituellement pour chasser les bulles d'air adhérentes et dissoutes; la température n'était que de 22 degrés, ce qui n'empêchait pas, vu les circonstances éminemment favorables, ce corps de garder depuis longtemps l'état liquide, quand, tout d'un coup, une circonstance insignifiante étant venue détruire cet équilibre instable, le phosphore se prit en masse, offrant sur sa surface libre une légère proéminence exactement circulaire, parfaitement lisse, et entourée de rayons concentriques formant autour de la proéminence une auréole extrêmement régulière. Nous nous sommes de suite rappelé les figures des plaques vibrantes, et n'avons pu nous défendre de croire que le passage d'un état à l'autre s'était fait à l'aide d'un mouvement vibratoire parfaitement régulier. Nous aurons, au reste, bientôt l'occasion de rappeler une intervention d'une autre sorte, et non moins curieuse, quoique connue depuis longtemps, des mouvements vibratoires dans l'acte de la solidification.

Densités prises par le principe d'Archimède.

Degrés de tempér.	Densités	
$t = 3^{\circ}$	$D = 1,8336$	} Phosphore du commerce, solide.
11	1,8284	
15	1,8254	
18	1,8152?	
19	1,8205	
19	1,8224	
28	1,8156	

Densités par la méthode du flacon avec pesée directe du phosphore.

$t = 22^{\circ}$	$D = 1,8076$	} 1,8085	} Phosphore distillé dix fois, solide.
22	1,8094		
23	1,8124	} 1,8161	
23	1,8159		
23	1,8201		

Densités par la méthode des deux liquides.

$t = 20^{\circ}$	$D = 1,8094$	} Phosphore solide distillé dix fois, réduit en petits grains.
20	1,8151	
20	1,8224	
20	1,8304	
Moyenne.....	1,8121	
$t = 23$	1,8010	} Le phosphore solide précédent réduit en un seul morceau par la fusion.

Densité du phosphore liquide distillé dix fois, le poids du phosphore étant pris directement.

$t = 30^{\circ}$	$D = 1,757,$
30	1,754,
35	1,754.

Densité du phosphore liquide distillé dix fois, le poids du phosphore employé résultant indirectement de l'emploi des deux liquides.

$t = 30^{\circ}$	$D = 1,757,$
30	1,752.

APPAREILS THERMOMÉTRIQUES.

Nous exposerons d'abord minutieusement la manière dont nous conduisons les calculs numériques nécessaires pour féconder nos résultats d'expériences, puis les remarques diverses qui se sont présentées soit pendant les expériences, soit à la suite de la formation de nos tableaux définitifs et des courbes équivalentes.

Sans avoir recours aux formules de raccordement, très-exactes d'ailleurs, que donne Muncke dans son Mémoire, nous commençons 1^o par calculer, en résolvant le système des deux équations en x et y , les poids du phosphore et de l'eau auxiliaire; 2^o il fallait ensuite ramener à la même quantité de liquide, la quantité minima par exemple, les expériences qui avaient eu lieu après enlèvement d'eau: la quantité d'eau enlevée était attestée par la balance; le contrôle d'observations faites

avec deux quantités de liquides successives pour une même température n'avait rien de sûr quand il s'agissait du corps à l'état solide ; 3° le nombre des lectures étant toujours très-considérable, on réduisait, en englobant dans des moyennes les lectures voisines, le nombre des résultats qui devaient servir à la continuation des calculs ; 4° il fallait enfin calculer pour chacune des moyennes conservées la valeur de l'expression

$$(V_0 + n\nu) (1 + 0,000\ 026t) - \nu_e \nu_t (*),$$

qui représente en fonction des éléments de l'expérience immédiats ou déjà calculés, le volume du phosphore à la température t , calcul qui s'exécutait en quatre ou cinq fois avec la précaution, qui nous rendit faciles la découverte et la rectification des erreurs de calculs, de garder, dans nos tableaux, les résultats successifs qui nous acheminaient vers le volume du phosphore. Enfin, si l'on voulait construire la courbe des densités, il restait à diviser chacun des volumes connus par le poids du phosphore employé.

Telle est la marche que nous avons toujours suivie tant qu'il s'agissait d'expériences relatives aux divers volumes des corps phosphore, soufre ou iode, etc., à l'état liquide. Mais, quand il fallait calculer les volumes et les densités diverses des corps à l'état solide, nous dérogeons, en un point, au programme précédent, comme nous allons l'expliquer.

Il était rare alors, dans diverses séries de lecture séparées par une fusion intermédiaire, de voir se rétablir à une même température le

(*) V_0 , volume du réservoir à 0 degré jusqu'au 0 de l'échelle vrai ou fictif ;

n , numéro de la division auquel s'arrêtait l'eau ;

ν , volume d'une division ;

t , température à laquelle on a obtenu n ;

ν_e , volume à 4 degrés de l'eau associée déduit de son poids ;

ν_t , coefficient emprunté aux Tables de dilatation de l'eau ;

0,000 026 coefficient de notre verre déterminé directement sur quelques appareils ; nous avons trouvé

0,000 0266,

0,000 0260.

même volume. La formation de cavités internes ou de vides entre le verre et le solide, dissemblables à chaque solidification, nous obligeait de ne pas mêler les lectures des diverses séries. Il arrivait bien quelquefois, et alors les lectures de cette série ne pouvaient plus servir, que, durant les observations, il y avait affaissement, changement de ces espaces étrangers aux corps. Mais, en général, cela n'avait pas lieu, et on le reconnaissait aisément au parallélisme des diverses séries et à la reproduction, dans toutes, des mêmes variations absolues de volume. On devait évidemment choisir et employer exclusivement la série des volumes minima comme représentant, non pas sans doute les véritables volumes imposés au corps solide par les diverses températures, mais une série de volumes semblables, un peu plus grands, et les plus rapprochés possible de ceux qu'on désirait obtenir.

Nos résultats, qui doivent contredire souvent la loi de M. Longchamps, accordent au phosphore, quand il se solidifie, une contraction considérable; elles confirment d'ailleurs, ainsi que toutes nos expériences sur les métalloïdes, cette variabilité du point de congélation dont M. Despretz, le premier, a fait une loi qui doit remplacer la notion contraire d'un point de solidification normal, identique avec le point de fusion.

Entre 0 et 44 degrés, point de fusion du phosphore, la dilatation est sensiblement proportionnelle à la température et s'élève à 0,000365 par degré.

Même proportionnalité approximative entre 30 et 100 degrés pour les dilatations éprouvées par ce corps fondu.

Mais le coefficient moyen de dilatation du phosphore liquide surpasse notablement celui du phosphore solide, car il s'élève à 0,000524; de sorte qu'entre 30 et 43 degrés, température commune aux deux états, la chaleur, par suite de la différence dans l'exercice des forces moléculaires, produit des écarts plus grands sur le phosphore fondu (*).

(*) Le retard considérable de congélation nous a permis d'obtenir, l'été, une mesure de la compressibilité du phosphore liquide; mais les incertitudes que nous pré-

Résultats donnés par l'un des appareils.

Poids du phosphore employé, 52^{gr},438.

	Températ.	Volumes obtenus.	Densités correspon- dantes.	Vol. en fonction du vol. liquide, à 43 deg. centig.
Période de solidité.	1° ,8	28 ^{c.c.} ,617	1,833	0,9514
	15° ,5	28 ,769	1,823	0,9564
	25° ,8	28 ,888	1,815	0,9604
	35° ,7	28 ,998	1,808	0,9641
	43° ,0 par le calcul	»	»	0,9668
Période de liquidité.	32° ,2	29 ,908	1,753	0,9943
	38° ,6	30 ,002	1,748	0,9974
	43° ,0 calculé	30 ,080	»	1,0000
	46° ,6	30 ,135	1,740	1,0018
	57° ,9	30 ,323	1,729	1,0081
	66° ,8	30 ,458	1,722	1,0126
	79° ,0	30 ,663	1,710	1,0195
	89° ,3	30 ,812	1,702	1,0243
100° ,0	30 ,999	1,691	1,0305	

En prenant les moyennes des résultats très-concordants donnés par les huit appareils, nous concluons que

Le coefficient moyen de dilatation du phosphore solide est pour 1 degré centigrade.	0,000 365
Le coefficient moyen de dilatation du phosphore liquide est pour 1 degré centigrade.	0,000 521
Le coefficient de liquéfaction.	0,0322

ces trois coefficients étant rapportés au volume du phosphore liquide à 43 degrés.

A côté de ces résultats quantitatifs, nous signalerons les résultats qualitatifs suivants, qui reproduisent sur le phosphore des faits observés déjà dans d'autres liquides.

Même dans des tubes larges (de 3 centimètres de diamètre), le

sentaient les déterminations analogues, faites à la même température sur le phosphore solide, nous ont empêché de poursuivre, pour le moment, cette recherche, dont on voit la connexion avec notre travail principal.

phosphore offre une résistance considérable à la congélation. L'agitation ordinaire est presque toujours inefficace pour détruire l'équilibre instable d'un phosphore refroidi bien au-dessous de 44 degrés. Alors que l'agitation n'avait rien produit, il nous est arrivé, non pas sur le phosphore, mais sur le brome, d'obtenir une coagulation paradoxale par immersion dans de l'eau chaude. Le moyen le plus efficace de geler le phosphore aussi bien que les autres corps que nous avons étudiés, consiste, par des frictions longitudinales exercées sur la tige du thermomètre, à faire rendre à l'appareil un son convenable. Le phosphore et l'eau surtout présentent, en pareil cas, une surface capricieusement ondulée et gardant la trace de la phase dans laquelle se trouvait la vibration de la masse liquide à l'instant où la solidification l'a surprise. Outre ces accidents curieux de surface, le phosphore offre, au voisinage du vase, cette série de rides parallèles que l'on voit à la démarcation de l'eau et de la terre sur les cartes géographiques.

Quelquefois, à l'instant où la fusion commence, on observe un abaissement brusque et souvent considérable dans la colonne, qui bientôt regagne et dépasse le point où elle s'arrêtait. Cette singularité, que nous avons d'abord attribuée à des causes spécieuses et plus scientifiques, nous a paru, après une étude attentive, se rattacher à la formation accidentelle des vides.

Un résultat qui nous a beaucoup intrigué, et qui paraît se rattacher à la même cause perturbatrice, est l'inconstance qu'a présentée une fois le volume de nos 105 grammes de phosphore enfermés dans notre plus grand appareil. On venait de déterminer, en solidifiant le phosphore par vibrations, un volume extrêmement petit; on fut très-surpris de voir les jours suivants, soit spontanément, soit sous l'influence de variations de température extrêmement modérées, le volume grandir outre mesure, de manière à dépasser les plus grands volumes obtenus dans d'autres solidifications. Mais ces volumes exagérés n'avaient rien de permanent, ils disparaissaient soit d'eux-mêmes, soit à l'aide de légers chocs, et le phosphore se trouvait rétabli dans ce plus petit volume dans lequel il nous a été donné de l'emprison-

ner. Nous allions organiser quelques expériences qui devaient nous apprendre si la cause soupçonnée du phénomène était ou non fondée, quand le phosphore qui, se trouvant dans un volume si petit, réagissait sans doute énergiquement sur les parois, brisa son enveloppe.

SOUFRE.

Le soufre dont nous nous sommes servi provenait du soufre distillé ordinaire soumis à plusieurs cristallisations successives : à chaque opération, on recueillait les cristaux que la décantation mettait en évidence pour les soumettre, dans un plus petit creuset, à une nouvelle cristallisation ; brûlé dans un creuset, ce soufre n'a laissé aucun résidu.

Le liquide associé a été le plus ordinairement l'acide sulfurique monohydraté ; mais, comme avant 200 degrés il y a entre ces deux corps une réaction qui produit des bulles de gaz sulfureux, nous avons voulu voir si un acide moins concentré ne permettrait pas de pousser les expériences à de plus hautes températures ; le désir de donner un intérêt plus grand aux déterminations obligées des dilatations des acides plus dilués que nous voulions employer, nous a fait choisir les acides sulfurique bi- et trihydraté ; ce dernier donne des gaz plutôt que l'acide anglais, mais il nous a paru que l'acide bihydraté résistait au moins aussi bien que le précédent : à 200 degrés, les bulles n'étaient ni assez nombreuses ni assez fortes pour vicier radicalement l'observation. Nous nous proposons de continuer cette étude à part, en dehors de nos appareils, et de fixer, autant qu'un pareil point pourra l'être, l'instant précis de la décomposition de chacun de ces trois acides par l'action du soufre, et de voir surtout si le produit de la décomposition des acides dilués est toujours le gaz sulfureux.

Nos cinq premiers appareils ayant été construits en même temps que nos appareils à phosphore, nous n'avons pas songé de suite à la facilité qu'il y avait d'introduire le soufre seul et d'en prendre le poids rigoureusement ; et dans ces expériences, nous avons déterminé le poids du soufre à l'aide des deux équations, nous contentant d'une

vérification finale à laquelle le soufre mouillé d'acide se prêtait assez mal, et qui nous a manqué même pour quelques appareils brisés (*), par l'expansion du soufre, dans sa fusion. Les légères incorrections que comporte cette méthode indirecte sont sans doute cause du défaut de superposition des courbes qui représentent les diverses densités du soufre liquide, lesquelles, ainsi que celles du soufre solide, n'ont que la relation de parallélisme sensible. Le calcul de nos nouvelles observations nous dira si cette explication est fondée.

Nous avons fait également précéder l'étude de nos appareils thermométriques de déterminations directes de la densité du soufre solide, placé, autant que possible, dans les conditions de nos appareils, c'est-à-dire prise en morceaux un peu gros, et en évitant les petits fragments qu'il faudrait, au contraire, préférer, s'il s'agissait de déterminer la densité normale du soufre. Nous avons reconnu dans ces essais ce que nous avons ensuite surabondamment retrouvé dans nos appareils thermométriques, que cette densité, ainsi que celle du phosphore, n'avait pas une constance parfaite. Ainsi, nous avons trouvé

2,0255 par le principe d'Archimède ;

et 2,0537 par le flacon à large ouverture et à obturateur.

Aussi prendrons-nous pour base des calculs de nos nouvelles expériences la densité invariable du soufre fondu, dont la température sera donnée avec une précision extrême par un appareil d'ébullition.

Nous avons mêlé à ces études de densité l'étude des variations de volume du soufre mou qui revient à la forme jaunâtre et reprend sa consistance friable. Le 13 septembre 1844, du soufre bouillant fut versé

(*) En donnant à nos réservoirs beaucoup d'épaisseur et une forme évasée, ou bien en fondant à la lampe à alcool le soufre, de haut en bas, quand le bain d'huile approchait de 110 degrés, nous avons, depuis, constamment évité ces fractures, qui proviennent de ce que, dans nos bains d'huile, la température étant un peu plus grande en bas, la partie inférieure du soufre fond la première, et se trouve gênée dans son expansion par la partie supérieure encore solide.

dans l'eau; on choisit, parmi les filaments, ceux qui étaient limpides, homogènes et bien isolés, on en mit dans un vase d'eau distillée une certaine quantité, que l'on débarrassa des bulles d'air adhérentes, par le vide; puis ayant équilibré ce soufre, dont le poids s'est trouvé d'environ 20 grammes, nous avons chaque jour, et même au début chaque six heures, équilibré ce soufre qui restait immergé; le poids s'est accru progressivement de 0^{sr},545 jusqu'au 21 septembre, jour où nous avons mis fin à cette expérience, attendu que l'augmentation de poids n'ayant été, depuis le 20, que de 1 milligramme, la transformation paraissait complète; un oubli nous a empêché d'obtenir les densités absolues successives de ce soufre.

Dans ces études de densité, le désir que nous avons, et de nous rendre indépendant de données que nous n'aurions pas déterminées nous-même, et aussi de contrôler, par la recherche de résultats connus, notre exactitude expérimentale, nous a porté à prendre avec le plus grand soin, à l'aide d'un thermomètre à poids ordinaire à pointe bien effilée, la densité du mercure. Nous nous rappelions qu'il y a longtemps, notre ancien professeur, M. Babinet, nous avait catégoriquement montré que les densités données dans les Traités de minéralogie avec 4 décimales étaient souvent inexacts jusque dans la seconde décimale, par suite de l'omission de la correction de l'air, si influente quand le corps est très-dense. Nous étions curieux de voir si la densité du mercure dont nous devions faire un usage si fréquent était viciée de cette omission qui, d'après la formule de correction

Δ $D = D - (D - 1) \alpha$, devait altérer la seconde décimale. L'identité des chiffres que nous avons obtenus à 0 et 15, quand nous ne les corrigions pas de l'influence de l'air, avec ceux que donnent les ouvrages, nous a démontré que la densité tabulaire du mercure était inexacte, et nous a fait abaisser à 13,5857 la densité de ce corps à 0 degré, portée, dans les Tables de densité, à 13,5978. Un calcul très-simple montre d'ailleurs que, dans les jaugeages au mercure par pesées, l'emploi de cette densité corrigée donne des résultats plus exacts que celui de la densité brute.

Nous donnerons, comme pour le phosphore, une série numérique

de résultats obtenus par la succession d'opérations déjà indiquée, à savoir : fusion dans des moyennes des observations voisines faites sur le soufre liquide à diverses reprises; choix de la série minima des volumes du soufre solide, après avoir constaté d'abord que cette série était bonne, en examinant si elle procédait par les différences offertes par les autres séries; et enfin calcul des diverses valeurs de l'expression

$$(V_0 + nv) (1 + 0,000\ 026t) - v_e v_t.$$

Nous avons profité, pour former nos moyennes, du calcul déjà fait des expériences de l'un de nos nouveaux appareils qui ne contient que du soufre.

Nos courbes, qui ne sont sérieusement discordantes que dans la période de transition, que pour les températures qui précèdent le point de fusion, nous montrent que le soufre, en fondant, augmente encore de volume (*), on entrevoit même un relèvement des courbes vers une époque où le soufre commence à prendre de la viscosité; mais ce point intéressant a besoin, pour être fixé, de nouvelles expériences poussées déjà par nous jusqu'à 220 degrés, et que nous continuerons au delà de 300 degrés.

Résultats que donne la série expérimentale qui semble la plus exacte.

Poids du soufre employé, 28^{gr},260.

L'étendue et la régularité de la courbe, ainsi que la présence, dans le tableau, de la densité assignée dans les ouvrages au soufre solide récemment fondu, tels sont les motifs qui ont fait préférer cette série.

(*) Quelques ouvrages indiquent une expansion du soufre par la solidification; c'est là sans doute une erreur de plume sur laquelle je ne m'arrêtrerais pas, si je n'avais vu un de mes amis, très-versé dans la chimie, se récrier sur mon résultat, et lui opposer, comme preuve indirecte de l'expansion dans la solidification, l'emploi du soufre dans le scellement.

	Températ.	Volumes obtenus.	Densités correspon- dantes.	Vol. rapportés au vol. liquide, à 108 degrés.
Période de solidité.	0°	11 ^{c.c.} ,487	2,0249	0,8858
	12°,5	11 ,505	2,0225	0,8869
	24°,1	11 ,530	2,0173	0,8891
	36°,8	11 ,558	2,0125	0,8913
	56°,0	11 ,603	2,0047	0,8948
	69°,2	11 ,636	1,9990	0,8973
	77°,2	11 ,645	1,9972	0,8981
	86°,3	11 ,658	1,9952	0,8990
	108°,0 solide (calculé)	»	»	0,9053
Période de liquidité.	80°,6	12 ,800	1,8172	0,9871
	90°,2	12 ,861	1,8085	0,9918
	100°,2	12 ,924	1,7993	0,9989
	110°,8	12 ,983	1,7915	1,0012
	120°,7	13 ,046	1,7831	1,0060
	156°,0	13 ,301	1,7488	1,0257

En prenant les moyennes des résultats donnés par les divers appareils, nous concluons que

Le coefficient moyen normal de dilatation du soufre solide est,

pour chaque degré centigrade. 0,000 170

Le coefficient de dilatation du soufre liquide vaut. 0,000 497 (*)

Le coefficient de liquéfaction. 0,0925

ces trois coefficients étant rapportés au volume du soufre liquide à 108 degrés.

Quant aux résultats qualitatifs, nous dirons qu'en général ils sont les mêmes qu'avec le phosphore; la seule remarque qui n'ait pu être faite pour le phosphore, et par laquelle nous allons terminer ce résumé de nos recherches sur le soufre, c'est que le retard de congélation est très-faible dans ceux de nos appareils où le soufre n'est associé à

(*) Nous venons de trouver quelques chiffres obtenus jadis par M. Despretz sur la dilatation du soufre liquide. D'une part, le coefficient que ce physicien si compétent assigne à ce corps décroît avec la température, comme nous en avons énoncé le soupçon dans cette Thèse; de l'autre, notre coefficient moyen 0,000 497, ressortant d'expériences dont quelques-unes atteignent 200 degrés, tombe entre les deux valeurs 0,000 582 et 0,000 454 trouvées par M. Despretz, la première entre 110 et 150 degrés, et la deuxième entre 110 et 200 degrés.

aucun liquide auxiliaire et où le contact a lieu entre l'air atmosphérique et la surface libre du corps fondu.

IODE.

Notre iode venait, ainsi que les autres corps dont il nous reste à parler, de chez M. Guérin, qui connaissait tout le prix que nous attachions à leur pureté. Le liquide auxiliaire a été, dans nos quatre premiers appareils, l'acide sulfurique monohydraté, et les poids respectifs des deux corps associés ont été demandés indirectement aux équations. Dans un dernier appareil, l'iode a été introduit le premier, et son poids a été pris directement; l'acide que nous lui avons alors associé est l'acide à deux équivalents. Comme ces acides, et surtout le second, dissolvent une quantité notable d'iode qui leur imprime une coloration assez forte, on a étudié ou l'on étudiera les dilatations de cet acide monohydraté et bihydraté, quand ils sont saturés d'iode. Ce travail, achevé pour l'acide monohydraté, nous a montré que l'influence de l'iode dissous y a été à peu près nulle.

Nous n'avons pas dépassé 165 degrés dans nos expériences; cependant, à en juger par le point d'ébullition de ce corps, et par le retard d'ébullition qui a lieu dans les vases pleins et fermés par un tube étroit dans lequel se termine le liquide, nous espérons atteindre 200 degrés; mais vers 160 degrés, et bien avant quand le liquide est l'acide bihydraté, il se forme des bulles d'un gaz dont nous n'avons pas étudié la nature, qui prennent, par la température et par l'admission de vapeur d'iode, un volume considérable, divisent la colonne et forcent à sortir les appareils du bain d'huile. Le refroidissement et la précipitation de la vapeur d'iode, qui en est la suite, atténuent tellement leur volume, que souvent ces bulles se dégagent alors d'elles-mêmes, ou qu'elles cèdent facilement à des chocs répétés, ou, s'il le faut, à l'action du fil de platine. Mais il n'en résulte pas moins des arrêts qui allongent outre mesure les études de ces appareils; ces précipitations, dans le tube, de l'iode qui saturait l'air, ont un autre inconvénient, celui de remplir le tube de très-petites paillettes dont l'aspect est plutôt celui du cuivre que celui de l'iode, lesquelles peuvent faire craindre qu'il n'y ait par

évaporation des pertes d'iode; nous avons donc le soin de prendre souvent le poids de nos appareils, et, en général, malgré le dégagement incontestable de vapeur attesté par les bouchons, nous n'avons eu que des pertes insignifiantes; une détermination de la densité de l'iode solide, effectuée par la méthode du flacon, a encore précédé l'étude des appareils thermométriques. Ces expériences sont soumises à des causes d'erreurs que nous n'avons pas probablement complètement évitées, puisque notre détermination 4,479 a été de beaucoup plus basse que la densité 4,948 donnée par M. Gay-Lussac, laquelle n'a été rencontrée par nous que dans un de nos appareils thermométriques; c'est un point qu'il faudra évidemment reprendre.

Outre les particularités déjà signalées, telles que retard de congélation, variation permanente ou instable du volume solide, l'iode nous en a offert une qui paraît jusqu'ici n'appartenir qu'à ce corps et sur laquelle nous allons nous arrêter.

Dans notre appareil d'ébullition, le volume du thermomètre, quand il ne contenait qu'un liquide, ou quand le solide qui y était renfermé était fondu, se fixait immédiatement; le résultat était le même quand nous y placions nos thermomètres à soufre solide: peut-être seulement le peu de conductibilité du soufre solide retardait-elle un peu l'instant où le volume cessait de croître. Mais avec les appareils à iode solide, nous avons observé, et toujours observé, que le volume augmentait incessamment, quoique nous ayons une fois maintenu l'ébullition plus de dix heures de suite.

Heures de la lecture.	Division à laquelle s'arrête le SO ³ HO qui surnage.
8 ^h du matin.	5,7
8 ^h 30 ^m	31,4
9 ^h	34,3
10 ^h 30 ^m	42,0
2 ^h du soir.	46,7
5 ^h	46,8
6 ^h 30 ^m	48,8

Chaque division était cependant la $\frac{1}{509}$ partie du volume du résér-

voir, et la $\frac{1}{360}$ partie du volume de l'iode qui, associé à 14^{gr},449 de sulfurique monohydraté, n'occupait qu'une partie du réservoir. Le volume du réservoir était de 18 centimètres cubes environ, et son diamètre dépassait 1 centimètre. La division obtenue par la fusion dans le bain d'huile à 110 degrés n'était que 60.

Il paraîtrait donc que pour l'iode, outre la fusion habituelle s'accomplissant brusquement, comme d'ordinaire, à une température à peu près déterminée, il y aurait comme une autre fusion s'accomplissant lentement à une température inférieure au point de fusion, et dans laquelle le temps deviendrait l'auxiliaire de la température; à moins cependant que l'iode ne s'acheminât, par ces expansions successives, vers une constitution différente d'une fusion, dans laquelle ce corps, quoique solide, aurait offert un volume analogue au volume que lui communique la fusion. Le défaut d'expériences suffisamment prolongées nous laisse indécis; toujours est-il qu'on doit voir là un exemple remarquable de ces mouvements des particules opérées chez les corps solides, et dont l'acoustique et la cristallographie avaient déjà signalé l'existence.

A quelle température cette expansion progressive de volume commence-t-elle chez l'iode? quel caractère revêt-elle quand la température stationnaire est plus rapprochée encore du point de fusion? l'état final permanent vers lequel conduisent ces expansions ne serait-il pas, dans ce dernier cas, plus accessible? C'est le désir et l'espoir de jeter du jour sur ces diverses questions qui nous a fait commander l'appareil à températures stationnaires auquel nous avons déjà fait allusion dans la deuxième partie de cette Thèse. Enfin nous avons cru remarquer dans la solidification de quelques-uns de nos appareils une autre singularité qui n'est peut-être pas sans relations avec la précédente, c'est que la congélation de l'iode ne s'improvise pas comme celle du phosphore et du soufre; une partie de l'excès de volume qu'avait produit la fusion exigerait ici, pour se dissiper, un temps assez long, et la descente rapide du liquide dans le tube, qui avait lieu surtout après un retard de congélation, ne s'exercerait que sur une partie de cette dilatation due à la fusion.

Nos courbes, ici plus encore que pour les deux corps précédents, ne présentent que la relation de parallélisme, et encore faut-il excepter les parties limites des courbes qui représentent les volumes que prend l'iode solide aux approches de son point de fusion. Entre les volumes de l'iode décidément liquide et de l'iode décidément solide, lesquels varient sensiblement d'une manière proportionnelle à la température, on trouve une période intermédiaire très-irrégulière, qui n'a jamais été rencontrée avec le phosphore, et ne l'a été que quelquefois pour le soufre.

Résultats donnés avec l'appareil dont les indications paraissent préférables.

Poids de l'iode employé, 50^{gr},5.

	Tempér.	Volumes obtenus.	Densités correspondantes.
Période de solidité.	40° ³	10 ^{c.c.} ,273	4,9173
	60° ⁰	10 ,336	4,886
	79° ⁶	10 ,398	4,857
	89° ⁸	10 ,432	4,841
	107° ⁰ solide	10 ,487	4,825 par le calcul
Période de liquidité.	107° ⁰ liquide	12 ,611	4,004 par le calcul
	111° ⁷	12 ,664	3,988
	124° ³	12 ,805	3,944
	133° ⁵	12 ,888	3,918
	151° ⁰	13 ,061	3,866
	170° ⁰	13 ,302	3,796

Densité à 17 degrés dérivant par le calcul de nos observations. 4,958

Densité à 17 degrés d'après M. Gay-Lussac. 4,948

Nous n'avons pas transcrit les chiffres variables qui répondent à la période de transition, laquelle, dans cet appareil, s'étendit de 89,8 à 111,7.

De ce tableau, combiné avec le tableau d'un autre appareil offrant la même dégradation des volumes, le parallélisme des courbes, et ne différant du précédent que par la grandeur absolue des résultats, nous concluons que

Le coefficient moyen normal de dilatation de l'iode solide est, pour 1 degré centigrade	0,000235
Le coefficient moyen de dilatation de l'iode liquide est, pour 1 degré centigrade	0,000856
Et que le coefficient de liquéfaction vaut	0,1682

ces trois fractions abstraites exprimant toujours des portions du volume fondamental de l'iode liquide à 107 degrés.

Et, remarque importante, surtout pour l'iode, nous ajoutons que cette variation de liquéfaction ne se produit pas nécessairement brusquement vers 107 degrés; elle peut s'étendre dans une portion plus ou moins grande des degrés inférieurs à 107 degrés de l'échelle thermométrique, de manière à dénaturer, dans cette portion (qui, dans l'appareil précédent, allait jusqu'à 90 degrés environ), les contractions de l'iode solide. C'est précisément parce que nous dépouillons, par le calcul, les volumes de l'iode solide de ces excès, qu'ils doivent, vers 107 degrés, à la proximité de la solidification, que nous avons mis l'épithète *normal* à côté des mots coefficient moyen de dilatation de l'iode solide.

BROME.

Le brome a été renfermé dans quatre appareils : dans deux il était associé à l'acide sulfurique monohydraté; dans les deux autres il se trouvait seul. Les premiers appareils étaient ouverts, une légère odeur de brome attestait bien que, par voie de dissolution, de proche en proche, un peu de brome se dissipait à travers les pores du liquide; mais la balance a montré l'insignifiance de ces pertes. L'un de ces appareils était très-sensible, et l'on a dû à plusieurs reprises enlever une partie du liquide auxiliaire pour observer les expansions produites par les températures de plus en plus élevées. Les deux derniers appareils étaient nécessairement fermés; quoique chez le moins sensible des deux, le rapport du réservoir à la capacité de tout le tube ne fût que 4,38', ce tube énorme n'a cependant pu suffire à toute l'étendue des variations de volume manifestées depuis — 20 degrés, température à laquelle nous l'avions aisément solide,

jusqu'à 100 degrés. Ces deux derniers tubes ont donc été ouverts, débarrassés d'une partie de leur liquide et soumis ensuite à une autre série; il va sans dire que l'on tenait compte du poids du verre enlevé lors de l'ouverture du tube. Après l'expulsion d'une partie du brome, la portion qui restait devait être un peu plus pure que d'abord, car elle se trouvait débarrassée d'une très-petite quantité d'eau qui s'était peu à peu rassemblée au haut de la colonne : nous serions tenté de croire que les nombreuses congélations et les nombreux dégels auxquels les premières quantités de brome avaient été soumises n'étaient pas étrangers à la séparation de ce peu d'eau dont nous ne soupçonnions pas d'abord l'existence. Toujours est-il que la congélation nous a paru des plus efficaces pour déloger des pores du liquide les dernières quantités d'air que l'ébullition avait pu y laisser.

Les appareils à brome pur convenaient moins que les autres pour la mesure exacte de la contraction opérée par la solidification; mais ils leur étaient préférables pour l'étude des dilatations du liquide à des températures élevées, 100 degrés par exemple. On avait soin, dans ce cas, pour éviter la distillation du brome vers les parties froides extérieures du tube, de plonger tout le thermomètre dans le bain d'eau.

Nos expériences, sur ces quatre appareils, sont terminées, mais nous n'avons pas fait les calculs.

Nous nous bornons au détail de quelques observations.

Après avoir introduit du brome pur dans un appareil, nous cherchions, par immersion dans l'eau chaude, à régler la quantité de brome, et à fermer au chalumeau la pointe effilée sans garder d'air; nous ne nous hâtons pas de fermer, quoique la température de l'eau, qu'une lampe chauffait, eût déjà dépassé la température d'ébullition du brome. Nous approchâmes ainsi très-près de l'ébullition de l'eau, et la température était supérieure à 90 degrés, quand, cet équilibre instable cessant, une partie du brome fut projetée au dehors de l'appareil. Muncke a observé, chez l'éther et le carbure de soufre, des retards d'ébullition pareils, mais bien moins prononcés; il les attribue au frottement du liquide contre les parois du tube capillaire. M. Donny, physicien belge, a obtenu récemment un retard ana-

logue avec l'eau qu'il a pu chauffer à 135 degrés : il attribue ce retard remarquable à l'absence complète d'air dans l'eau qui le présentait. Le tube de notre appareil à brome avait un assez large diamètre, plus de 2 millimètres, et se rapprochait plutôt des tubes larges de M. Donny que des tubes étroits de Muncke. En réfléchissant au fait de M. Donny, il nous a semblé dériver comme corollaire d'un des principes fondamentaux de la capillarité. (*Voir la Note finale.*)

Le brome diffère de l'iode par sa grande résistance à la congélation : c'est à cette résistance qu'il faut attribuer le désaccord qui existe sur le point de congélation du brome; ce corps n'ayant été observé qu'en petite masse, il est sûr que l'on ignore complètement son véritable point de congélation, celui qui coïnciderait, s'il y a lieu, avec le point de fusion. Nous avons cru un instant que, pour obtenir la congélation du brome, il nous faudrait recourir à des réfrigérants plus énergiques que le mélange si commode de sel et de glace. Mais ayant eu l'idée de faire rendre un son à nos tubes, cette congélation devint chose facile : à -18 degrés le brome gelait sans difficulté; les frictions nous ont même donné des congélations à -14 et même -13 degrés. Une fois il nous a été donné de ne voir commencer la fusion qu'à -9 degrés. Ce phénomène, auquel nous avons déjà fait allusion dans cette Thèse, serait de nature à faire douter de la fixité du point de fusion du brome.

Nous placerons ici quelques remarques sur la congélation des trois hydrates de l'acide sulfurique qui nous ont servi de liquides auxiliaires. Une seule fois, et c'était immédiatement après l'introduction du liquide dans son tube thermométrique dont le réservoir n'avait pas moins de 1 centimètre de diamètre, nous avons vu se geler le premier hydrate, la température n'étant que -12 degrés; il nous fut ensuite impossible de réobtenir, dans le même appareil, même à -20 degrés, et malgré le secours de vibrations, la congélation; en cherchant si cette singularité avait été déjà remarquée, nous avons trouvé que certains auteurs plaçaient le point de congélation à -34 et d'autres à -12 degrés. Le deuxième hydrate, coagulable à des températures si basses, nous offrit la même bizarrerie : la première fois la masse se prit spontanément, non pas à $+4$ degrés, il est vrai,

mais à -17 , et ensuite, quand le dégel eut dégagé quelques bulles d'air dissoutes, il nous fut impossible de réobtenir, même à -20 degrés, cette congélation; ce qui nous ramène, à l'égard du premier changement d'état, à cette influence que M. Donny assigne à la présence ou à l'absence d'air dissous sur le deuxième changement d'état. Nous n'avons pas trop osé frictionner notre tube, parce que les frictions produisaient quelquefois une fracture sans étoiles, une projection d'une petite partie du réservoir emportée comme par un projectile très-rapide; mais la lenteur du dégel de cet acide ne nous a point permis de douter que son point de fusion ne fût de beaucoup plus élevé que celui auquel nous en avons obtenu la congélation. Ces deux acides se rapprochent donc du brome par une grande résistance à la congélation. Le troisième hydrate n'a jamais pu être gelé dans le mélange de sel marin et de neige. Quoique nous ayons apporté tous les soins possibles à la préparation de ces trois hydrates, nous nous proposons, quand nous mettrons fin aux études sur leur dilatation, de confirmer par une analyse, ou au moins par le point d'ébullition, la composition que nous avons dû leur donner. La densité de notre deuxième hydrate se rapproche de celle assignée par Dalton, laquelle n'aurait pas été retrouvée par d'autres chimistes qui, depuis, se sont occupés de cette détermination.

POTASSIUM.

Le liquide auxiliaire a été le naphte; nous avons renoncé à prendre dans un de nos appareils, comme liquide auxiliaire, l'essence de térébenthine parfaitement rectifiée, et ramenée à ne plus contenir d'oxygène; car, à chaud, la densité du métal devient à peu près égale à celle de l'essence, et le potassium nageant sur le liquide, la manipulation nécessaire pour l'introduction devient difficile et dangereuse. Cette introduction se produisait par aspiration; on fermait ensuite la pointe au chalumeau. Nous avons été frappé de la facilité avec laquelle le potassium s'isole en globules, et de la difficulté (*) de

(*) La pression, ainsi que l'ont indiqué MM. Gay-Lussac et Thenard dans leurs recherches physico-chimiques, est le meilleur moyen de réunir divers globules.

réunir ces globules en un tout par la fusion; nous obtenions ainsi, pour une partie du métal, un état que nous avons dû donner à d'autres corps beaucoup plus péniblement.

Nous profiterons de la détermination, si bien faite par MM. Gay-Lussac et Thenard, de la densité du métal, et nous obtiendrons indirectement, à l'aide des deux équations, les poids respectifs de métal et de naphte associés. Le potassium paraît se fondre et se geler, à une température sensiblement la même, et quoique nous n'ayons pas commencé nos calculs, nous pouvons affirmer que, sous le rapport du volume dans sa congélation, il fait encore exception à la loi de M. Longchamps.

SODIUM.

Dans l'un des appareils, le sodium est associé au naphte, et dans l'autre, à l'essence de térébenthine parfaitement rectifiée : nous avons peu de lectures sur ces appareils, dont les résultats seront interprétés comme pour le potassium. Parmi nos séries de lectures, nous n'en avons qu'une où le métal ait été fondu; il nous a semblé qu'il y avait encore contraction dans la congélation.

PLOMB. — BISMUTH. — ÉTAİN. — MERCURE.

Quoique ces quatre métaux nous aient déjà pris assez de temps, nous avons plutôt préparé par des essais la voie à de bonnes expériences, qu'obtenu quelque détermination incontestable. Ainsi, nous avons reconnu que l'huile de lin ne pouvait être associée au plomb, et qu'il fallait avoir recours à l'huile d'olive qui nous servira également pour le bismuth et l'étain.

L'étain peut se mettre sans inconvénient dans des réservoirs cylindriques, ce qui indiquerait une solidification avec réduction de volume. Quant au bismuth, il faudra, ou prendre, comme pour l'eau, pour réservoir, un de ces petits ballons résistants si employés dans des laboratoires, ayant soin de ne le remplir de métal qu'un peu plus d'à moitié; ou bien, et c'est ce qui est déjà fait, globuliser le bismuth et remplir le réservoir cylindrique de petits grains de bismuth, qui soient à l'abri des énormes cavités que nous avons remarquées dans

les expériences d'essai; mais alors on ne pourra probablement faire avec un appareil qu'une fusion et qu'une série de lectures relatives au métal fondu.

Le plomb employé est le plomb pauvre; le bismuth est celui du commerce, purifié, ainsi que l'indique M. Dumas, par diverses fusions avec addition de nitre, et ramené à former de magnifiques cristaux colorés. Quoique nous ayons de l'étain de Banca, le plus pur du commerce, dans un de nos appareils nous avons introduit l'étain plus pur encore obtenu en transformant le précédent en acide stannique, lavant le dépôt blanc et le réduisant enfin par le flux noir.

Nous avons deux expériences déjà faites sur le mercure, mais à cause de la petitesse de nos appareils, elles n'ont pas toute la concordance désirable; nous espérons qu'une troisième expérience, dont la préparation est très-avancée et dans laquelle le mercure restera associé à l'alcool absolu, nous dira, d'une manière exacte, à combien s'élève la contraction de congélation du mercure, qui équivaldrait, d'après le résumé des expériences de Hutton, que l'on trouve dans le grand Traité de M. Biot, à l'expansion de dilatation due à 300 degrés.

N. B. — Nous venons de lire le Mémoire très-intéressant de M. Donny, où se trouve une explication de ces retards d'ébullition des liquides désaérés, dont la nôtre ne diffère pas au fond. Cependant la nôtre rentre mieux dans le rapprochement qui, ainsi que nous l'a fait connaître la citation de M. Donny, a été fait en deux mots par Laplace, entre l'action de la surface et la cohésion des liquides. Nous allons la présenter rapidement.

Depuis quelques années, dans mes Leçons sur la capillarité, je me demandais si l'on ne pourrait pas trouver une mesure absolue, en colonnes d'eau par exemple, de cette action rentrante de la surface d'un liquide, dont l'existence seule est établie, et dont on pressent en outre l'énormité, puisqu'elle dérive des forces moléculaires. Pourquoi, demandais-je à mes élèves, la main qu'on plonge dans un liquide ne ressent-elle pas cette action qui se produit dans la couche insensible superficielle, et se propageant de là dans tous les sens, semblerait devoir l'écraser? La réponse est facile; c'est qu'à la surface du liquide terminale, contiguë à la main, s'engendre une autre action rentrante, probablement (j'ignore si les Traités mathématiques de capillarité contiennent le calcul de cette nouvelle action) égale à celle de la surface libre. Les corps plongés échappant ainsi à cette pression, je n'avais pas vu d'autre phé-

nomène qui fût en relation quantitative avec cette action totale, quand, à la lecture de la Note par laquelle le journal *l'Institut* annonça le beau résultat de M. Donny, je vis de suite que, quand le liquide ne contenait pas de bulles d'air, la vapeur possible ne pouvait plus éluder cette action totale de la surface. Pourquoi la vapeur ne se formait-elle pas au contact des parois? C'était la seule difficulté qui me restait; elle s'est évanouie quand j'ai vu M. Donny, dans son Mémoire, établir que les expériences à l'aide desquelles on avait fixé très-bas la force d'adhérence des solides aux liquides n'étaient pas démonstratives.

Vu et approuvé,

Le 19 Mars 1845.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
DUMAS.

Permis d'imprimer,

L'INSPECTEUR GÉNÉRAL DES ÉTUDES,
*chargé de l'administration de l'Académie
de Paris,*

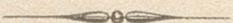
ROUSSELLE.

LÉGENDE DE LA PLANCHE.

Les volumes sont rapportés au volume que possède le corps liquide à la température de son point de fusion tabulaire.

L'échelle des températures est de 4 millimètres pour 3 degrés; celle des volumes est de 4 millimètres pour 2,5 millièmes du volume qui sert d'unité.

Dans ces conditions, les diverses courbes que donnent les divers appareils pour le corps liquide sont sensiblement coïncidentes, ce qui n'a plus lieu pour les courbes analogues du corps solide; c'est pourquoi on a construit les courbes de cette deuxième sorte, données par deux appareils distincts.



Courbes des Volumes successifs revêtus à diverses températures par le phosphore, le soufre et l'iode sous les 2 états solides et liquides.

