

N^o D'ORDRE

255.

H. F. n. f. 167 (8, 4)
THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR

OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. DÉSIRÉ GERNEZ,

Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé, Préparateur de Physique à l'École Normale.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DES LIQUIDES ACTIFS ET DE LEURS VAPEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DE CHIMIE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

**Soutenues le 19 avril 1864, devant la Commission
d'Examen.**

MM. P. DESAINS, *Président.*

J. JAMIN,

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1864.

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

DOYEN	MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie,..... Physiologie.
PROFESSEURS HONORAIRES }	PONCELET. LEFÉBURE DE FOURCY.
PROFESSEURS	DUMAS..... Chimie. DELAFOSSÉ..... Minéralogie. BALARD..... Chimie. CHASLES..... Géométrie supérieure LE VERRIER..... Astronomie. DUHAMEL..... Algèbre supérieure. LAMÉ..... Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique. DELAUNAY..... Mécanique physique. C. BERNARD..... Physiologie générale. P. DESAINS..... Physique. LIOUVILLE..... Mécanique rationnelle. HÉBERT..... Géologie. PUISEUX..... Astronomie. DUCHARTRE..... Botanique. P. GRATIOLET..... Anatomie, Physiologie compa- rée, Zoologie. JAMIN..... Physique. SERRET..... Calcul différentiel et intégral
AGRÉGÉS	{ BERTRAND..... } Sciences mathématiques. J. VIEILLE..... } { PELIGOT..... } Sciences physiques.
SECRETÉAIRE	E. PREZ-REYNIER.

A

MESSIEURS

PASTEUR ET VERDET.

HOMMAGE DE RECONNAISSANCE ET DE RESPECTUEUX DÉVOUEMENT.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LE POUVOIR ROTATOIRE DES LIQUIDES ACTIFS ET DE LEURS VAPEURS.

INTRODUCTION.

Lorsqu'un rayon de lumière homogène polarisé dans un plan déterminé traverse certaines substances, il en sort polarisé dans un plan qui fait avec le premier un certain angle; on dit que le plan de polarisation du rayon a tourné et que les substances dont il s'agit jouissent du pouvoir rotatoire. Une expérience fortuite faite par Arago (1) en 1811 sur une lame de quartz fut l'origine de cette importante découverte; Biot (2) établit les lois du phénomène avec une sagacité remarquable. On ne connaissait alors que le quartz, traversé par la lumière suivant la direction de l'axe du cristal, qui jouit du pouvoir rotatoire, lorsqu'en 1815 le hasard, « ce grand promoteur des nouveautés physiques, » comme dit Biot lui-même, le conduisit à reconnaître cette propriété d'abord dans l'essence de térébenthine, puis dans un grand nombre d'autres liquides et dans les dissolutions de certains corps solides.

Dès l'origine il avait constaté que la rotation du plan de polarisation est proportionnelle à l'épaisseur de la substance traversée par le rayon de lumière polarisée; il en conclut que la propriété dont il s'agit est propre aux molécules elles-mêmes. Se trouvant en possession d'une propriété qui lui permettait de pénétrer dans la structure intime des corps, il en fit ressortir toute l'importance et s'attacha à dé-

(1) *Mémoires de l'Institut*; 1811, p. 115.

(2) *Mémoires de l'Institut*; 1812, p. 218.

montrer qu'elle ne dépend en aucune manière de l'état d'agrégation accidentel et momentané des molécules, et qu'ainsi la rotation rapportée à l'unité de longueur et divisée par la densité est une constante moléculaire caractéristique de chaque substance, à laquelle il donna le nom de *pouvoir rotatoire moléculaire*. Pour établir ce fait il eut recours aux expériences les plus variées : ainsi il démontra que l'effet produit par les molécules liquides ne changeait pas quand, au lieu de les abandonner à elles-mêmes, on leur communiquait un mouvement continu le plus rapide qu'on pût produire. De plus, partant des idées généralement admises sur le phénomène de la dissolution, que l'on regardait comme l'expansion d'un corps dans un autre, il fit voir que si à l'aide d'un dissolvant convenable on augmentait les distances respectives d'un nombre déterminé de molécules, les rotations produites par des poids égaux de substance active restaient les mêmes. L'expérience réussit pour les dissolutions de sucre dans l'eau, etc.; mais, appliqué à certaines dissolutions, ce procédé de vérification permit de déceler des combinaisons chimiques singulières dans des cas où l'on n'aurait pu soupçonner que des phénomènes de dissolution; c'est le cas des dissolutions aqueuses d'acide tartrique, des dissolutions alcooliques de camphre, etc.

Une autre épreuve fut tentée par l'illustre physicien : elle consistait à réduire l'essence de térébenthine en vapeur et à la faire agir dans cet état sur la lumière polarisée. Cette expérience était tout à fait décisive, parce qu'on ne faisait intervenir dans ce cas aucune substance à laquelle on pût attribuer un rôle chimique. Le résultat, quel qu'il fût, dit Biot (1), offrait une conséquence utile : car, ou bien la térébenthine en vapeur perdrait son pouvoir, et alors il en résultait que les particules d'un liquide changent de forme en devenant vapeurs; ou bien elle le conserverait, et alors il en résultait démonstrativement que cette propriété appartient en effet à ces particules, et, de plus, que celles-ci ne changent pas de forme en se vaporisant. Mon appareil, établi dans une ancienne église qui sert aujourd'hui d'orangerie à la Chambre des Pairs, consistait en un double système de tuyaux de fer-blanc terminés par des bouchons de glace et s'enveloppant l'un l'autre concentriquement sur une longueur de 30 mètres. Une chaudière établie à l'une des extrémités de cette ligne sur un fourneau de brique, et remplie en partie d'essence de térébenthine, était destinée à fournir la vapeur à travers laquelle on devait observer. Mais cette vapeur, si elle eût été introduite d'abord dans un tube exposé à l'air libre, s'y serait refroidie et précipitée; la seconde enveloppe était destinée à empêcher cet effet. La vapeur de l'essence y devait circuler d'abord, et quand la température du tube était suffisamment élevée, on la

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome II, p. 125.

• faisait passer dans le tuyau intérieur. Quant au liquide formé par précipitation,
 • il retournait de lui-même dans la chaudière avec une très-grande portion de sa
 • chaleur acquise, car on avait donné au système des tuyaux une légère inclinaison
 • à l'horizon... Des tubes recourbés placés de distance en distance étaient desti-
 • nés à laisser échapper la vapeur sous une pression de quelques centimètres d'eau
 • et servaient ainsi de soupape de sûreté. Ces dispositions faites, l'expérience fut
 • tentée; mais elle le fut d'abord deux fois sans succès, quoique sans aucun incon-
 • vénient grave. La portion inférieure du tuyau d'enveloppe recevant le liquide
 • produit par la précipitation de la vapeur s'échauffait plus fortement que la supé-
 • rieure exposée à la vapeur seule; de là une dilatation inégale qui faisait courber
 • la colonne comme les lames compensatrices d'un chronomètre, et cette courbure
 • empêchait le rayon lumineux de se transmettre à travers le tube intérieur. On
 • essaya ainsi de chauffer la colonne entière de 30 mètres, puis on la coupa au mi-
 • lieu, et on en chauffa seulement une moitié sans pouvoir éviter la torsion. Enfin,
 • dans une troisième épreuve, on parvint à maintenir cette moitié en l'assujettissant
 • de distance en distance sur ses appuis par des cordes chargées de poids qui ten-
 • daient à la fixer dans une direction rectiligne, sans l'empêcher de s'allonger.
 • D'ailleurs l'inégalité de température des deux faces supérieure et inférieure du
 • tuyau, qui d'abord était très-considérable, diminua à mesure que la circulation de
 • la vapeur commença à être régulièrement établie, et, par l'effet de ces diverses
 • circonstances, la vision à travers le tube intérieur ne fut pas interrompue un seul
 • instant. •

Un faisceau lumineux émané d'une lampe et polarisé par réflexion sur une glace
 noire traversait le tube intérieur et était reçu à sa sortie sur un prisme biréfringent
 porté par une alidade mobile sur un cercle gradué, et que l'on avait orientée de telle
 manière que l'image ordinaire était parfaitement nulle. « Ces dispositions termi-
 • nées, le feu fut allumé sous la chaudière, et bientôt la vapeur commença à cir-
 • culer dans l'espace qui servait d'enveloppe au tube intérieur; on ouvrit alors le
 • robinet de communication : à mesure que la vapeur commença à se répandre dans
 • le tube intérieur et à prendre la place de l'air ordinaire, le rayon lumineux
 • transmis, qui d'abord était parfaitement polarisé dans un sens unique, commença
 • à donner quelques faibles traces d'une seconde image. Cette image, comme celles
 • que le pouvoir de rotation produit dans le cristal de roche, la térébenthine, le
 • sirop de sucre, etc., fut d'abord d'un bleu sombre et à peine sensible. Mais à me-
 • sure que la vapeur devint plus abondante dans le tube intérieur, tant par l'expul-
 • sion de l'air que par l'élévation toujours croissante de la température, la teinte
 • de cette nouvelle image devint plus prononcée et plus abondante en lumière.
 • Enfin elle devint tout aussi forte et distincte qu'à travers un liquide même. Pour
 • constater son existence d'une manière indubitable, avant de toucher au prisme

• cristallisé, j'appelai deux personnes qui m'assistaient, dont l'une était M. Obe-
 • liane, préparateur de physique à la Faculté des sciences, et l'autre M. Blanc, un
 • de mes élèves, jeune homme aussi zélé qu'instruit. Ils l'observèrent tous deux et
 • reconnurent, comme moi, que sa teinte était un bleu légèrement verdâtre, tandis
 • que celle de l'image ordinaire, qui d'abord était blanche, s'était changée en un
 • rouge jaunâtre. Cette seule apparition d'une double image, ainsi colorée, déci-
 • dait la question pour laquelle l'expérience était faite, et montrait que le pouvoir
 • de rotation qui existe dans l'essence de térébenthine liquide subsiste encore
 • quand cette essence passe à l'état de vapeur. De là il suit que les particules de
 • l'essence de térébenthine ne changent point de constitution ni de forme en deven-
 • nant vapeurs, puisqu'elles conservent cette même faculté individuelle qu'elles
 • possédaient dans l'état liquide.

• Toutefois, pour vérifier cette identité par une épreuve peut-être surabondante,
 • mais qui se présentait d'elle-même, j'allais tourner le prisme cristallisé de droite
 • à gauche, afin de vérifier l'identité du sens de la rotation, lorsque, tout à coup,
 • une explosion a eu lieu par quelque cause que j'ignore et malgré toutes les pré-
 • cautions qu'on avait prises. Le couvercle de la chaudière a sauté en l'air, la vapeur
 • et le liquide se sont enflammés, et une colonne de feu produite par leur combus-
 • tion s'est élevée à une hauteur considérable.

• Ce feu, que rien ne pouvait éteindre, a cessé de lui-même après quelques mi-
 • nutes par l'épuisement des matières qui l'alimentaient et qui consistaient princi-
 • palement dans la quantité de liquide que contenait la chaudière. Mais ce peu de
 • moments qu'il avait duré avait suffi pour enflammer un plancher trop élevé au-
 • dessus du sol pour que nous pussions l'atteindre et y porter remède. Les secours
 • publics devinrent nécessaires. Leur promptitude, jointe à l'habileté qui les dirige,
 • arrêterent le feu avant qu'il se fût propagé au dehors, et bornèrent ses dégâts
 • au dedans. Il ne causa aucun malheur personnel; et quelque peine que j'aie res-
 • sentie en me trouvant la cause involontaire de cette alarme, je n'en aurais pas
 • rappelé ici les circonstances, si ce n'eût été pour moi un devoir d'exprimer ma
 • gratitude envers l'administration, qui, voyant dans les suites de cet accident
 • moins l'effet d'une tentative privée que les conséquences imprévues d'une re-
 • cherche scientifique, a bien voulu ne pas se souvenir que c'eût été à moi de les
 • réparer.

• Cette dernière et importante expérience, en confirmant toutes les indications
 • que nous avons tirées des précédentes, achève de montrer que le singulier pou-
 • voir que certaines substances possèdent pour faire tourner les axes de polarisa-
 • tion des rayons lumineux est une faculté individuelle à leurs particules; faculté
 • qu'elles ne peuvent perdre que lorsqu'elles cessent d'être elles-mêmes par leur
 • décomposition. Toutefois, si quelque autre physicien, aussi favorablement secondé

• que je l'ai été moi-même, se trouve avoir les moyens et le désir de la répéter, il sera intéressant de constater le sens de la rotation et son identité avec celui qui convient à l'essence de térébenthine liquide. Il sera plus intéressant encore d'en mesurer la quantité, et d'en déduire, par le calcul, l'énergie du pouvoir de rotation, en ayant égard à la densité actuelle de la vapeur dans la colonne : par là on connaîtra si, comme il est extrêmement vraisemblable, les particules vaporisées conservent entièrement leur pouvoir.

• Mais ce que je ne saurais trop recommander, et ce que je me reprocherais de ne pas représenter ici d'une manière spéciale, c'est l'indispensable nécessité de conduire le tube d'écoulement de la vapeur jusqu'à une grande distance de la chaudière, et, s'il se peut, en dehors du bâtiment où se fait l'expérience, de peur que cette vapeur, si elle se répandait autour des fourneaux ou de la lampe, ne vint à s'enflammer et à déterminer une explosion générale; c'est aussi de tenir le fourneau et la chaudière même séparés de tout le reste de l'appareil par des abris imperméables, tels qu'un mur à travers lequel on fera passer un tube d'introduction : car si, malgré les précautions que nous venons d'expliquer, la chaudière venait à éclater, l'explosion de la vapeur, son inflammation et celle du liquide pourraient faire périr misérablement, et de la manière la plus inévitable comme la plus cruelle, les personnes qui se trouveraient à quelque distance. Il s'en est bien peu fallu que cet affreux malheur ne soit arrivé à moi ou aux deux personnes qui m'assistaient, puisque nous allions incessamment d'une extrémité de l'appareil à l'autre; et elles auraient toutes deux péri misérablement si la pensée, je dirais presque l'inspiration, qui me vint de m'aider de leur témoignage, pour constater le phénomène, ne m'avait fait les rappeler près de moi à l'extrémité de l'appareil la plus éloignée de la chaudière, quelques instants avant que celle-ci éclatât. •

Grâce à l'expérience mémorable de Biot, l'existence du pouvoir rotatoire des vapeurs était un fait acquis à la science et un fait d'une grande importance, comme tous ceux qui se rattachent aux propriétés individuelles des molécules; mais ce n'était là qu'un point de départ pour l'étude du phénomène : une seule observation avait été faite, et elle avait été interrompue avant qu'on eût eu le temps de tourner l'analyseur; on pouvait même attribuer la réapparition de l'image extraordinaire à la trempe presque inévitable des glaces qui fermaient le tube et dont la température avait été rapidement élevée. De nouvelles expériences étaient donc nécessaires et elles avaient été indiquées par Biot lui-même; il fallait : 1° reconnaître le sens du pouvoir rotatoire des vapeurs; 2° le mesurer et le comparer au pouvoir rotatoire moléculaire du liquide vaporisé. Ce programme ne paraît pas avoir attiré l'attention des physiciens; peut-être ont-ils été rebutés par les difficultés matérielles signalées par Biot, et par les dangers qu'il avait courus; aussi, tandis que leurs

efforts dirigés sur les relations entre le pouvoir rotatoire des substances et leur forme cristalline dotaient la science de si brillantes découvertes, l'expérience de 1817 restait la seule qui attestât l'existence du pouvoir rotatoire des vapeurs. Il y aurait eu sans doute de la témérité à m'engager dans ces recherches difficiles, à mon début dans la science expérimentale, si les progrès considérables que cette science a faits depuis cette époque, les ressources précieuses que me présentait le laboratoire de l'École Normale supérieure, et les bienveillants encouragements de MM. Pasteur et Verdet ne m'avaient fait espérer de les mener à bonne fin. J'ai donc cherché une réponse aux questions posées par Biot, j'ai même été plus loin en étudiant la loi de dispersion des plans de polarisation des rayons de diverses couleurs dans les liquides actifs et leurs vapeurs.

Je devais, avant de construire un appareil qui permit de prendre des mesures précises, me renseigner sur l'existence, le sens et la grandeur du phénomène. Je ne crois pas inutile de décrire en quelques mots les dispositions que j'ai adoptées dans cette étude préliminaire, car elle a attiré mon attention sur un phénomène qui n'avait pas été signalé jusqu'ici dans les huiles essentielles, l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire moléculaire de ces liquides. Le tube destiné à recevoir la vapeur à étudier était composé de cinq pièces de fer tiré, vissées bout à bout et formant un ensemble d'environ 15 mètres de long sur 36 millimètres de diamètre; à chacune des deux extrémités se trouvait un manchon de fer au fond duquel était une glace destinée à fermer le tube.

Pour le chauffer, je renonçai au bain de vapeur: l'expérience de Biot avait démontré surabondamment les dangers que présente l'emploi de quantités considérables d'un liquide volatil et combustible; j'employai le gaz d'éclairage. A cet effet, un tube de fer s'étendait sous toute la longueur du précédent: il était percé de trous équidistants qui laissaient échapper du gaz d'éclairage; on avait ainsi une série de becs qu'il était possible de régler en retouchant aux orifices d'écoulement et qui amenaient le tube à une température convenable indiquée par cinq thermomètres; un capuchon de tôle préservait des courants d'air les deux tubes que l'on avait fixés à des barres de fer scellées dans le mur. Cela posé, l'air étant balayé par un courant d'acide carbonique, on faisait passer par le tube un faisceau lumineux polarisé, que l'on recevait à sa sortie sur un analyseur biréfringent, et l'on éteignait l'une des images par une rotation convenable de l'analyseur, puis on chauffait le tube. Quand la température était suffisamment élevée, on introduisait le liquide par une tubulure placée à l'une des extrémités; aussitôt il entra en ébullition et le tube était obscurci comme par un nuage; mais bientôt la lumière reparaisait et l'on observait deux images; en tournant l'analyseur on les voyait présenter successivement les teintes connues, et l'on pouvait le fixer au moment où l'image extraordinaire présentait la teinte sensible.

Des essais entrepris sur l'essence de térébenthine et sur le camphre me permirent de constater que le sens du pouvoir rotatoire n'était pas changé par le changement d'état; ainsi la vapeur d'essence de térébenthine faisait tourner le plan de polarisation vers la gauche comme le liquide qui l'avait fournie, et la vapeur de camphre le faisait tourner à droite comme le camphre liquide. Pour ce qui est de la grandeur du pouvoir rotatoire moléculaire, je ne pouvais espérer de la déterminer avec précision que si j'étais sûr de la température de la vapeur, température qui permet de calculer la densité et par suite le pouvoir rotatoire moléculaire. De plus, comme j'observais une rotation d'environ 20 degrés pour l'essence de térébenthine et de plus de 40 degrés pour le camphre, j'en conclus que je pouvais sans inconvénient réduire notablement les dimensions de l'appareil, à la condition toutefois de mesurer les rotations avec plus de précision. Mais en opérant sur des essences dont le pouvoir rotatoire était considérable, je reconnus que le pouvoir rotatoire moléculaire de la vapeur était de beaucoup inférieur à celui du liquide provenant de la vapeur. Y avait-il changement brusque dans le pouvoir rotatoire du liquide devenant vapeur, ou bien le pouvoir rotatoire était-il variable avec la température? L'expérience pouvait seule répondre à cette question. J'étudiai donc le pouvoir rotatoire moléculaire à différentes températures, et je trouvai qu'il est une fonction de la température qui décroît quand celle-ci s'élève et qui n'éprouve pas de variation considérable à la température du changement d'état.

Mes expériences ont porté sur quatre substances assez différentes par le sens et par la grandeur de leur pouvoir rotatoire: l'essence de térébenthine, qui est lévogyre; les essences d'orange et de bigarade et le camphre, qui sont dextrogyres.

Je diviserai l'exposé de mes recherches en deux parties: la première comprendra l'étude du pouvoir rotatoire moléculaire des liquides à différentes températures; dans la seconde j'exposerai mes expériences sur le pouvoir rotatoire moléculaire des vapeurs.

POUVOIR ROTATOIRE DES LIQUIDES A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES ET POUR LES RAYONS DE DIVERSES COULEURS.

Description des appareils.

La détermination du pouvoir rotatoire moléculaire d'un liquide à une température donnée nécessite deux opérations. Il faut: 1^o mesurer la rotation produite par une colonne liquide de longueur connue: 2^o prendre la densité du liquide à la même température.

La mesure de la rotation devait, comme nous le verrons plus loin, prendre un temps considérable, et elle ne pouvait être effectuée que lorsque la température du liquide était devenue tout à fait constante; il fallait donc faire choix de températures parfaitement définies, pouvant être maintenues très-longtemps invariables et convenablement espacées pour permettre de juger de la marche du phénomène. La glace fondante était un point de départ précieux; pour les substances supérieures, j'ai eu recours à l'ébullition de certains liquides sous la pression atmosphérique.

Le liquide à étudier est contenu dans un tube en laiton étamé (*fig. 1*) pouvant prendre facilement la température du milieu ambiant; à chaque extrémité il présente un renflement cylindrique contre lequel s'applique un disque de glace qui ferme le tube; le pourtour de ce renflement porte un pas de vis sur lequel s'ajuste un bouchon destiné à appuyer la glace à pression douce sur l'orifice du tube par l'intermédiaire de rondelles d'étain. Chaque bouchon est du reste percé d'une ouverture d'un diamètre plus petit que celui du tube, de manière à intercepter toute lumière réfléchie sur ses parois. Une tubulure soudée latéralement vers le milieu du tube permet au liquide de se dilater; on la ferme à l'aide d'un bouchon.

Pour opérer à la température de la glace fondante, quelques précautions étaient nécessaires; en effet, dès que la température s'est abaissée de quelques degrés, la vapeur d'eau de l'atmosphère se condense sur les glaces et intercepte une grande partie des rayons lumineux. Pour remédier à cet inconvénient il a suffi de souder aux deux bouchons AA' deux tubes de laiton ABA'B' de 5 à 6 centimètres de longueur. Ces tubes, meilleurs conducteurs de la chaleur que les lames de verre, se refroidissent plus vite, et la vapeur d'eau de l'air qu'ils contiennent se dépose à leur surface sous forme de rosée; les glaces restent ainsi parfaitement nettes pendant toute la durée de l'expérience. Le tube, avec ces deux appendices, était placé dans une caisse rectangulaire en bois, dont le fond, percé de trous, laissait passer l'eau provenant de la fusion de la glace dans une cuvette en gutta-percha, et, pour éviter la fusion rapide de la glace par suite du contact de l'air ambiant dont la température a presque toujours dépassé 20 degrés, on recouvrait la glace d'une couche de coton ou de plusieurs doubles de linge. L'expérience pouvait être ainsi continuée très-longtemps avec une quantité de glace peu considérable.

L'appareil destiné à porter le tube à différentes températures est une chaudière de tôle (*fig. 2 bis*) pouvant contenir 6 litres de liquide et surmontée de deux manchons concentriques entre lesquels la vapeur doit circuler avant de sortir de l'appareil. Le manchon extérieur présente, inférieurement, une tubulure coudée K (*fig. 2*) à angle droit, sur laquelle s'ajuste un tube de plomb Q de plusieurs mètres de longueur, qui conduit la vapeur dans un serpentín S entouré d'eau froide où elle se condense; quant à la vapeur qui se condense entre les deux

manchons et dans la partie verticale de la tubulure, elle est ramenée par un conduit intérieur II' au fond de la chaudière.

Le double manchon est percé de part en part de deux ouvertures OO' pratiquées suivant un même diamètre; c'est dans ces ouvertures que l'on engage, par l'intérieur de l'appareil, les extrémités du tube que l'on veut chauffer; on les fixe ensuite par l'extérieur à l'aide de bouchons qui les ferment hermétiquement.

Pour faciliter l'introduction du tube, on a laissé à la partie supérieure de l'appareil un large orifice fermé par un couvercle qui s'appuie sur un rebord par l'intermédiaire d'une rondelle de caoutchouc et que l'on serre au moyen de pincées à vis PP'P". La température est donnée par un thermomètre fixé dans une tubulure t du couvercle et dont le réservoir plonge dans le manchon, et, lorsqu'on opère sur la vapeur d'eau, par l'observation de la pression barométrique.

Les liquides sur lesquels je comptais opérer pour obtenir des bains de vapeur à températures constantes étaient l'esprit-de-bois, l'alcool, l'eau, l'huile de pommes de terre et l'essence de térébenthine; mais l'huile de pommes de terre du commerce a un point d'ébullition qui varie dans des limites trop étendues; pour l'esprit-de-bois les variations sont moindres, mais comme elles peuvent aller à plusieurs degrés pendant la durée de l'opération, j'ai dû renoncer également à l'emploi de ce liquide. L'alcool ayant un point d'ébullition qui ne diffère que d'une vingtaine de degrés de celui de l'eau, je me suis décidé à n'opérer que sur la vapeur d'eau et celle de l'essence de térébenthine. Pour cela, l'appareil étant installé sur un fourneau à gaz F (*fig. 2*), on allumait le feu et l'on suivait les indications du thermomètre; quand il était devenu stationnaire, on attendait encore environ un quart d'heure, temps jugé nécessaire pour que le liquide contenu dans le tube ait pris une température fixe, puis on procédait à l'observation optique.

*Mesure des rotations des plans de polarisation des rayons
de diverses couleurs.*

Dans ses premières recherches, Biot avait démontré que le pouvoir rotatoire varie avec la nature des rayons lumineux en raison inverse du carré de la longueur d'ondulation de ces rayons. L'étude de certaines substances telles que les dissolutions de camphre, etc., lui fit voir que cette loi n'était pas générale; depuis, MM. Broch (1) et Wiedemann (2) ont reconnu qu'elle n'est rigoureusement vraie ni

(1) *Repertorium der Physik*, t. VII, p. 113; 1846.

(2) *Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXXII; 1851.

pour le cristal de roche, ni pour les essences de térébenthine et de citron; les nombres que nous donnerons plus loin conduisent à la même conclusion relativement aux essences d'orange et de bigarade; chaque substance présente donc une loi de dispersion particulière; il n'était pas certain que cette loi déterminée à 0 degré, par exemple, se conserverait à toutes les températures. C'était le premier point à étudier. Il fallait donc mesurer pour des températures aussi distantes que possible les pouvoirs rotatoires par rapport à divers rayons bien définis.

Dans les recherches qui nécessitent l'emploi de rayons homogènes on fait souvent usage de substances qui absorbent une partie des rayons du spectre. Pour les rayons les moins réfringibles on a recours aux verres colorés par l'oxyde de cuivre, qui ne laissent passer sensiblement que les rayons rouges; et pour l'autre extrémité du spectre, à une dissolution d'un sel de cuivre dans du carbonate d'ammoniaque qui ne laisse passer que les rayons voisins de la raie G.

On sait que de pareils milieux ne sont monochromatiques que pour une intensité déterminée de la lumière, et ils présentent l'inconvénient de n'être pas rigoureusement comparables.

J'ai fait quelques essais avec la lumière homogène produite par la combustion du sodium dans un jet d'hydrogène, et qui correspond rigoureusement à la double raie D du spectre solaire: dans ce cas comme dans ceux où l'on se sert du verre rouge ou de la dissolution cuivrique, on mesure la rotation en cherchant la position de l'analyseur pour laquelle le rayon est éteint; or, soit par effet de contraste, soit parce que le sodium n'étant jamais absolument pur, les matières étrangères introduisent par leur combustion des rayons autres que les rayons orangés, on ne peut parvenir à éteindre l'image dont la teinte change avec la position de l'analyseur. Je me suis donc servi de la lumière solaire et du procédé proposé par MM. Fizeau et Foucault (1), et appliqué successivement par MM. Broch, Wiedemann et Arndtsen (2) à l'étude des pouvoirs rotatoires du quartz, de l'essence de térébenthine et de dissolutions diverses.

Voici comment l'ont employé ces physiciens: on fait tomber les rayons solaires, à travers une fente étroite F (*fig. 3*), sur un prisme de Nicol polariseur N, puis sur un analyseur N' et un prisme P. En examinant à l'œil nu ou avec une lunette L les rayons qui sortent du prisme, on voit un spectre. L'analyseur interposé sur le trajet des rayons réduit leur intensité dans le rapport du sinus carré de l'angle que font les sections principales du polariseur et de l'analyseur. Vient-on à interposer une substance active, les rayons des diverses couleurs subissent des réductions différentes. Si la section principale de l'analyseur est parallèle au plan de polarisation

(1) *Comptes rendus*, t. XXI, p. 1155; 1855.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIV, p. 403; 1858.

d'un des rayons du spectre, l'intensité de ce rayon sera réduite à zéro, et un espace noir le remplacera dans le spectre. Mais dans cette position des deux prismes de Nicol, la section principale de l'analyseur fait des angles très-petits avec le plan de polarisation des rayons dont la longueur d'onde est un peu plus grande ou plus petite que celle des rayons dont il s'agit; de sorte que l'intensité de ces rayons étant représentée par le carré du sinus d'un angle très-petit, sera notablement affaiblie, et par ce fait même, au lieu de trouver dans le spectre un trait parfaitement noir à la place des rayons dont l'intensité est rigoureusement nulle, on verra une bande d'une certaine largeur dont la partie moyenne sera très-sombre, et qui sera bordée de part et d'autre par une sorte de pénombre. Si l'on fait tourner l'analyseur, sa section principale est successivement parallèle au plan de polarisation de tous les autres rayons, et la bande se déplace de manière à parcourir toutes les régions du spectre. De là le procédé suivant : on fait coïncider la partie la plus sombre de la bande noire avec une des raies de Fraunhofer, et l'on détermine la situation correspondante du plan de polarisation.

On voit d'après cela que pour que l'observation soit possible, il faut que l'on puisse voir nettement les raies du spectre; il suffit pour cela d'amener l'arête du prisme à être parallèle à la fente et de viser avec une lunette. Mais la substance active étant placée derrière la fente, il est nécessaire que tous ses points soient à la même température, sinon les diverses parties du faisceau lumineux subissent des réfractions différentes, et le spectre observé à la lunette devient tout à fait confus. Lorsqu'on opère sur des liquides portés à diverses températures, il faudrait donc attendre avant de pouvoir régler l'appareil que la température fût devenue stationnaire, ce qui allongerait encore la durée des expériences.

Pour éviter cet inconvénient il a suffi (*fig. 4*) d'enlever la fente et de la mettre au foyer F d'un collimateur C placé derrière l'analyseur N' et en avant du prisme P: de cette manière les rayons lumineux, après avoir traversé le polariseur N, la substance active et l'analyseur N', tombent sur la fente F du collimateur, et les raies demeurent visibles quelles que soient les différences de température des divers points du liquide. Le collimateur, le prisme et la lunette constituent les parties principales d'un goniomètre de M. Babinet, ou d'un spectroscopie que l'on règle une fois pour toutes, et que l'on met en expérience en peu d'instant.

Nous avons dit qu'il fallait, par une rotation convenable de l'analyseur, faire coïncider la partie la plus sombre de la bande noire avec les raies du spectre; or, lorsqu'on approche de la coïncidence, les raies cessent d'être visibles, car elles se trouvent noyées dans l'obscurité. On sait que M. Wiedemann a rendu les observations possibles en disposant un fil fin dans la lunette; on commence par cacher la raie avec ce fil que l'on ne cesse pas de voir dans toutes les positions de la bande obscure.

Le point délicat consiste, comme l'on voit, à faire coïncider exactement avec le

fil de la lunette la partie la plus obscure de la bande, car c'est la place des rayons dont le plan de polarisation coïncide avec la section principale de l'analyseur. Si l'intensité lumineuse était la même dans toutes les parties du spectre, la région dont il s'agit serait exactement au milieu de la bande; il suffirait alors de faire tourner l'analyseur jusqu'à ce qu'elle fût coupée en deux par le fil. En réalité les choses ne se passent pas ainsi : la courbe des intensités lumineuses, construite par Fraunhofer (*fig. 5*), s'élève rapidement à partir de la raie B jusqu'au delà de la raie D, puis s'abaisse un peu moins vite de manière qu'en G l'ordonnée est très-petite.

De là les conséquences suivantes : lorsque la section principale de l'analyseur est parallèle au plan de polarisation des rayons C, elle fait des angles très-petits avec celui des rayons un peu plus ou un peu moins réfringibles dont l'intensité est très-petite; or l'action physiologique des rayons plus réfringibles est beaucoup plus intense que celle des autres: il en résulte que l'intensité de ces derniers sera plus diminuée et que la partie la plus sombre de la bande noire paraîtra reportée d'une petite quantité vers l'extrémité rouge du spectre. Il en est de même pour la raie D. Si l'on passe à la raie E, on voit que l'intensité lumineuse va en diminuant des rayons moins réfringibles que la raie E aux rayons plus réfringibles: ces derniers paraîtront plus affaiblis et le minimum de lumière se trouvera un peu rejeté vers l'extrémité violette du spectre. Il en sera de même pour les raies F et G. La région de la bande noire qu'il faut pointer n'est donc dans aucun cas le milieu. Or, lorsqu'on veut voir nettement les raies du spectre, il faut que la fente soit très-étroite, et dans ce cas il ne tombe sur le prisme qu'une faible quantité de lumière, le spectre est peu brillant et la bande noire très-large. D'après ce qui précède, on voit qu'il y a tout avantage à rendre cette bande aussi étroite que possible, car son milieu coïncide sensiblement alors avec le minimum de lumière; j'ai pensé qu'en augmentant notablement la quantité de lumière qui pénètre dans l'appareil, le spectre deviendrait très-brillant et les parties latérales de la bande, se trouvant noyées dans une lumière très-vive, ne laisseraient plus qu'un mince filet obscur. Pour réaliser cette idée, j'ai d'abord opéré de la manière suivante: la fente étant suffisamment étroite pour laisser voir les raies, j'amenais le fil à en couvrir une, puis j'élargissais la fente, et la bande devenait plus étroite; mais dans l'appareil dont je me servais, les deux bords de la fente ne se déplaçaient pas de quantités égales, et le pointé de la raie devenait incertain; j'ai alors supprimé la fente que j'ai remplacée par le foyer linéaire d'une lentille cylindrique LL'; elle est disposée (*fig. 6*) sur une double plaque de laiton portant trois vis calantes C, C', C'' qui permettent de donner à la lentille une direction quelconque, et soutenue par un anneau AA' que l'on serre autour du collimateur. Cette substitution a produit les résultats les plus satisfaisants, toute la lumière qui tombe sur la lentille se concentre en effet au foyer et produit un spectre du plus vif éclat en rétrécissant singulièrement la bande noire.

Les mesures étant ainsi facilitées, on doit se demander quelle est la grandeur qu'il convient de donner au phénomène pour qu'elles aient la plus grande précision possible; cette question n'est pas indifférente. Considérons, en effet, une colonne liquide qui produise une rotation d'environ 60 degrés pour la raie C, de 99 degrés pour la raie E, et de 160 degrés pour la raie G; il faudra, pour faire passer la bande noire de C en G, tourner l'analyseur de $160^\circ - 60^\circ$, c'est-à-dire de 100 degrés. On comprend que dans ce cas on ne pourra pas compter sur une grande approximation. Supposons maintenant que la longueur de la colonne liquide soit diminuée de telle manière, que la rotation soit de 13 degrés pour la raie C et de 33 degrés pour la raie G : il suffira de faire tourner l'analyseur de 20 degrés pour faire parcourir à la bande toute l'étendue du spectre, la coïncidence du fil avec la bande s'établira donc avec beaucoup plus de précision; il est vrai que la rotation étant plus faible l'erreur relative sera peu différente, mais on voit qu'il n'y a aucun avantage à opérer sur de longues colonnes de liquide. Il ne faut pas non plus opérer sur de trop faibles longueurs, car l'aspect de la bande devient alors tout différent. Supposons, par exemple, une rotation de 3 degrés pour la raie C, de $4^\circ,5$ pour la raie E, et de 8 degrés pour la raie G; lorsque la section principale de l'analyseur sera parallèle au plan de polarisation des rayons E, la lumière sera nulle dans cette région, l'intensité sera représentée par le sinus carré de $1^\circ,5$ pour l'une des extrémités du spectre, et par le sinus carré de $3^\circ,5$ pour l'autre; ces deux quantités étant très-petites, la bande s'étalera donc sur presque toute l'étendue du spectre. En réalité, grâce à la grande quantité de lumière qui pénètre dans l'appareil, la bande ne présente pas, dans ce cas, ces dimensions exagérées, mais il reste encore une incertitude sur la partie de la bande sur laquelle doit se faire le pointé. Il en résulte que pour obtenir le maximum de sensibilité il faut opérer sur des rotations qui ne soient pas trop faibles; lorsqu'elles sont comprises entre 10 et 25 degrés pour la raie C, elles se mesurent avec une approximation d'environ $\frac{1}{150}$ de leur valeur.

Un dernier point qu'il importe de signaler, c'est le grossissement à donner à la lunette de l'appareil. Ici encore la sensibilité et la précision se trouvent en lutte : une lunette très-grossissante fera voir, en effet, un spectre très-étalé; donc, pour des rotations égales, la bande se déplacera de quantités d'autant plus considérables que la lunette sera plus grossissante. Mais d'un autre côté, et pour la même raison, les couleurs éteintes dans le spectre s'étaleront sur une plus grande surface, la bande sera plus large et mal limitée. Il faudra donc subordonner le grossissement de la lunette à la netteté du phénomène, et ne pas dépasser certaines limites qui dépendent surtout de la quantité de lumière qui s'étale en spectre. Avec une lentille cylindrique de 18 millimètres de largeur et de 12 millimètres de distance focale, un collimateur de 265 millimètres de distance focale, un prisme de flint

de 60 degrés, une lunette grossissant 6 fois m'a donné de très-bons résultats.

A l'aide de ces dispositions, les observations sur les raies D, E, F ne présentent pas de difficultés. Il n'en est pas de même pour les raies extrêmes C et G où l'intensité de la lumière est très-faible par rapport à celle des autres rayons du spectre; il en résulte que l'œil, ébloui par les rayons jaunes ou verts, ne distingue plus le fond rouge ou bleu sur lequel se détache la bande obscure. Pour éliminer les rayons les plus brillants du spectre, on a ajusté à la lunette, entre l'objectif et l'oculaire, un diaphragme (*fig. 7*) formé de deux pièces DD₁, D'D₁, qu'une vis V, à deux filets de sens inverse, permet d'éloigner ou de rapprocher de manière à ne laisser dans le champ de la vision que la région du spectre sur laquelle l'observation doit porter. De plus, pour la raie C, comme nous l'avons vu, en vertu de la différence des intensités des rayons inégalement réfrangibles, la partie la plus sombre se trouve reculée du côté de la raie B; l'usage bien connu d'un verre rouge qui ne laisse passer que les rayons voisins de la raie C ramène la portion la plus sombre de la bande dans la position normale. Les mesures sur la raie G seraient encore incertaines malgré les précautions qui précèdent, à cause de la manière confuse dont se trouve limitée la bande du côté des rayons violets; mais on obtient une bande noire très-nette en faisant passer les rayons, avant leur entrée dans l'œil, à travers une dissolution d'un sel de cuivre dans le carbonate d'ammoniaque; ce liquide, contenu dans une petite cuve de quelques millimètres d'épaisseur, fermée par deux glaces, ne laisse passer sensiblement que les rayons voisins de la raie G, et permet de faire sur cette raie des mesures aussi précises que sur les autres.

Pour mesurer les rotations, il faut commencer par déterminer l'azimut d'extinction des rayons lumineux; lorsqu'on opère avec la lumière solaire et deux prismes de Nicol, comme analyseur et polariseur, cet azimut peut se fixer à 2 minutes près. En visant en effet avec une petite lunette le diaphragme du polariseur, on voit ce disque lumineux s'éteindre peu à peu, et les disparitions de cette image, quand on fait mouvoir l'analyseur dans un sens ou dans l'autre, correspondent à des positions dont les différences ne dépassent jamais 4 minutes. Quant aux rotations pour les différentes raies, lorsqu'elles ne dépassent pas 15 degrés, on peut les mesurer avec une approximation de 5 minutes. Il importe donc d'avoir un appareil de mesure qui permette d'obtenir les angles au moins à une minute près. Celui dont je me suis servi, construit par MM. Brunner, est tout à fait semblable à celui que M. Verdet a employé pour étudier les rotations magnétiques. C'est un cercle CC' (*fig. 2*) monté sur un pied VV' à vis calantes, et susceptible de deux mouvements, l'un autour d'un axe horizontal, l'autre autour d'un axe vertical; on peut donc l'amener dans telle direction que l'on veut. Le limbe est divisé en tiers de degrés, un vernier donne la demi-minute. Le vernier

n'est pas, comme dans les appareils ordinaires, porté par une alidade en biseau, car, dans ce cas, la graduation et le vernier n'étant pas dans le même plan, on ne peut reconnaître exactement les divisions en coïncidence. Il est tracé sur un cercle mobile dans le même plan, et au centre duquel est fixé le prisme de Nicol. Il porte une vis de pression P qui permet de l'arrêter après les grands mouvements; les petits sont donnés par une vis de rappel R.

En résumé, les différents appareils nécessaires à la mesure des rotations étaient disposés de la manière suivante (*fig. 2*) : les rayons solaires, réfléchis par le miroir M d'un héliostat, pénétraient par une ouverture pratiquée dans le volet d'une chambre obscure; ils rencontraient d'abord un diaphragme circulaire D, et un prisme de Nicol N; ils passaient ensuite par le tube à liquide TT', ajusté dans la chaudière B, que chauffait le fourneau F. A sa sortie du liquide, le faisceau lumineux rencontrait le prisme de Nicol analyseur A, tombait sur la lentille cylindrique L du collimateur, et, après avoir traversé le prisme et la lunette, arrivait à l'œil de l'observateur.

Détermination des densités des liquides à diverses températures.

La densité d'un liquide dont on étudie le pouvoir rotatoire doit être prise à la température même de l'observation optique. Pour la déterminer on a eu recours à la méthode dite du flacon, modifiée par M. Regnault, qui permet des déterminations aussi faciles que précises, quand la température peut être maintenue constante pendant un temps suffisamment long. On se sert, comme on sait, d'un tube cylindrique fermé à l'une de ses extrémités et auquel est soudé un autre tube très-étroit s'ouvrant en entonnoir. On pèse l'appareil rempli de liquide à une température déterminée jusqu'au trait marqué sur le tube capillaire, et l'on divise ce poids par le volume que l'on détermine à 0 degré par un jaugeage à l'eau distillée; on obtient ce volume aux diverses températures au moyen du coefficient de dilatation du verre. Il importe que tout le liquide soit bien à la température ambiante, ce qui ne peut avoir lieu que par un contact prolongé; cette condition est réalisée par l'appareil décrit plus haut et qui chauffe le liquide sur lequel on effectue l'observation optique. Le couvercle porte trois tubulures: l'une permet d'introduire un thermomètre donnant la température de la vapeur; dans les deux autres s'engagent, par l'intermédiaire de bouchons, deux tubes à densité. Ces tubes (*fig. 8*) ont jusqu'au trait une capacité d'environ 17 centimètres cubes; ils ne diffèrent des tubes ordinaires que par la longueur du tube étroit, à laquelle on a donné environ 24 centimètres pour que le tube s'enfonçât dans la même région de l'appareil que le

liquide dont on observe le pouvoir rotatoire; il plonge, du reste, dans la vapeur jusqu'au delà du trait que l'on ne fait sortir de l'appareil qu'au moment de déterminer l'affleurement. Cette dernière opération se fait très-facilement, au moyen de tortillons de papier buvard.

Pour remplir ces tubes de liquide, on a renoncé au procédé ordinaire, car il exige une ébullition au contact de l'air plusieurs fois répétée et qui peut altérer les substances sur lesquelles on opère. On a étiré à la lampe des tubes de verre très-effilés dont l'extrémité peut arriver jusqu'au fond du tube qui se remplit très-rapidement. Mais comme les essences dissolvent des quantités considérables d'air qu'elles abandonnent par la chaleur, il est nécessaire de leur enlever cet air pour l'empêcher de se dégager pendant les déterminations; à cet effet on met le tube à densité en communication avec la machine pneumatique, on fait le vide à quelques millimètres, l'air se dégage peu à peu, et il suffit de chauffer légèrement pour le chasser tout à fait.

Le coefficient de dilatation du verre fut déduit du coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre, déterminé par la méthode du thermomètre à poids au moyen d'un des tubes à densité.

J'ai dit plus haut que deux tubes remplis du même liquide plongeaient dans la vapeur; comme leurs indications s'accordaient de manière à donner les quatre premières décimales identiques, j'en ai supprimé un comme inutile dans la plupart des opérations.

Résultats des expériences sur les liquides à diverses températures.

Les expériences ont porté sur les essences de térébenthine, d'orange et de bigarade. Pour ce qui concerne l'essence de térébenthine, M. Berthelot a indiqué (1) le moyen d'extraire de la térébenthine qui exsude du pin maritime un carbure d'hydrogène répondant à la formule $C^{20}H^{16}$, jouissant d'un pouvoir rotatoire constant dirigé vers la gauche; c'est ce procédé qu'on a employé pour préparer environ 150 grammes d'essence qui ont servi aux premières expériences; plus tard, ayant reconnu que les résultats qu'on obtenait avec cette essence ne différaient pas sensiblement de ceux obtenus avec l'essence du commerce, on a opéré avec celle-ci pour plus de facilité.

Quant aux essences d'orange et de bigarade, il fallait s'assurer qu'elles ne sont pas des mélanges de liquides isomères inégalement volatils et de pouvoirs rotatoires très-différents; M. Berthelot a fait voir, en effet (2), que les parties les plus vola-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*; 3^e série, t. XL, p. 11.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*; 3^e série, t. XL, p. 36.

tilles de l'essence de citron ont un pouvoir rotatoire de $56^{\circ},4$, tandis que ce pouvoir est de $72^{\circ},5$ (teinte de passage) pour le reste du liquide. Pour reconnaître si les essences dont il s'agit présentaient quelque chose d'analogue, on a opéré sur 500 grammes de chacune d'elles. Le liquide a été introduit dans une grande cornue dont le col s'ajustait dans un ballon entouré d'eau froide et mis en communication avec une machine pneumatique. On a distillé au bain-marie, sous une pression de 10 à 15 millimètres, et l'on a fractionné les produits de la distillation, que l'on a étudiés séparément.

Nous avons dit plus haut que les mesures doivent être faites à une température parfaitement invariable; pour faire ressortir la nécessité de cette condition, nous citerons deux expériences, l'une à la température 0 degré, l'autre à 19 degrés, sur un échantillon d'essence de bigarade.

RAIES.	ROTATIONS.	
	0°.	19°.
C	36 ^o ,24	35 ^o ,12
D	46,30	44,18
E	60,07	57,62
F	72,99	70,16
G	97,25	94,21

Considérons, par exemple, les rotations relatives à la raie E: la différence est de $2^{\circ},45$ pour une différence de température de 19 degrés; supposons, ce qui est sensiblement vrai, que les différences des rotations soient proportionnelles aux différences des températures; les rayons solaires passant dans le tube pendant un temps très-long, la température pourra s'élever de plusieurs degrés; pour 3 degrés on aura dans la mesure de l'angle une variation de $0^{\circ},38$, qui dépasse la limite des erreurs possibles. On a donc opéré à la température de la glace fondante, avec un tube dont la longueur a été mesurée avec une machine à diviser, à la température de 20 degrés; le nombre obtenu, $45^{\text{mm}},32$, est la moyenne de trois lectures, ne différant pas de $\frac{1}{100}$ de millimètre. La longueur à 0 degré, $45^{\text{mm}},30$, a été déduite de ce nombre, au moyen du coefficient de dilatation linéaire du laiton.

Quant aux rotations, nous dirons une fois pour toutes que chacune d'elles est la moyenne de quatre lectures dont les écarts maximum étaient de 10 minutes; lorsqu'on a trouvé une différence plus grande, on a fait six lectures dont on a pris la moyenne.

ESSENCE D'ORANGE.

	RAIES.	ROTATIONS mesurées α .	POUVOIRS ROTATOIRES		PRODUITS [α] ² .
			$\frac{100\alpha}{l}$.	moléculaires [α].	
ESSENCE BRUTE. Densité : 0,8623.	C	34,12	75,32	87,36	3764
	D	43,57	96,18	111,55	3867
	E	56,31	124,31	144,17	3989
	F	68,38	150,95	175,07	4106
	G	Observation impossible à cause de la coloration du liquide.			
1 ^{re} PARTIE. Densité : 0,8594.	C	34,19	75,48	87,83	3784
	D	43,60	96,25	112,00	3883
	E	56,31	124,31	144,65	4002
	F	68,46	151,13	175,86	4125
	G	91,15	201,22	234,15	4311
2 ^e PARTIE. Densité : 0,8615.	C	35,10	77,49	92,04	3966
	D	45,00	99,34	118,00	4091
	E	57,81	127,62	151,59	4194
	F	70,26	155,10	184,23	4321
	G	93,33	206,03	244,73	4506
3 ^e PARTIE. Densité : 0,8628.	C	36,36	80,27	93,03	4008
	D	46,61	102,90	119,25	4134
	E	60,01	132,48	153,53	4248
	F	72,86	160,84	186,41	4372
	G	97,15	214,47	248,55	4576

ESSENCE DE BIGARADE.

	RAIES.	ROTATIONS mesurées z.	POEVOIRS ROTATOIRES		PRODUITS [z]².
			$\frac{100z}{l}$.	moléculaires [z].	
ESSENCE BRUTE. Densité : 0,8698.	C	34,67	76,54	87,99	3791
	D	44,35	97,91	112,14	3884
	E	57,12	126,10	144,97	4011
	F	Observation impossible à cause de la coloration du liquide.			
	G	Observation impossible à cause de la coloration du liquide.			
1 ^{re} PARTIE. Densité : 0,8618.	C	35,92	79,30	92,01	3964
	D	45,78	101,06	117,27	4066
	E	59,38	131,09	152,11	4208
	F	71,39	157,60	182,87	4289
	G	96,39	212,79	246,91	4546
2 ^e PARTIE. Densité : 0,8622.	C	36,24	80,00	92,79	3998
	D	46,48	102,61	119,01	4126
	E	60,26	133,03	154,29	4269
	F	72,69	160,47	186,12	4365
	G	97,62	215,50	249,95	4602
3 ^e PARTIE. Densité : 0,8600.	C	36,94	81,55	94,82	4090
	D	47,21	104,22	121,19	4201
	E	60,96	134,57	156,49	4330
	F	73,57	162,41	188,86	4429
	G	98,89	218,31	253,85	4674

L'examen des nombres contenus dans ces deux tableaux permet de faire plusieurs remarques : si l'on compare les rotations pour une même raie, on reconnaît que l'essence d'orange n'est pas un carbure d'hydrogène unique, qu'on peut en obtenir, par distillation dans le vide, des produits de densités différentes et de pouvoirs rotatoires moléculaires croissants; mais les différences sont assez faibles pour qu'on puisse supposer que l'essence est formée d'une substance mélangée avec une faible proportion d'une autre plus volatile, de pouvoir rotatoire plus faible et que la distillation est impuissante à en séparer.

Si l'on fait le produit du pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]$ relatif à une raie par le carré de la longueur d'ondulation λ^2 déterminée par Fraunhofer, on voit qu'il va en croissant du rouge au violet. Les rotations ne varient donc pas en raison inverse du carré des longueurs d'onde, et les essences d'orange et de bigarade se comportent sous ce rapport comme le quartz et les essences de térébenthine et de citron.

Mais quelle que soit la loi de dispersion suivie par chaque essence, on peut s'assurer qu'elle est sensiblement la même dans les divers produits de la distillation. Considérons en effet les deuxième et troisième produits fractionnés de la distillation de l'essence d'orange : le rapport des rotations pour les raies C, D, E, F sont représentés par les nombres 1036, 1036, 1038, 1037; les différences extrêmes sont $\frac{2}{1036}$ ou $\frac{1}{518}$ de la valeur du rapport; si les erreurs relatives du numérateur et du dénominateur s'ajoutaient, chacune d'elles pourrait être estimée moindre que $\frac{1}{1000}$, et en supposant la rotation de 70 degrés, qui est à peu près le nombre trouvé pour la raie F, l'erreur absolue serait de $\frac{70^\circ}{1000}$ ou de $0^\circ,07$, c'est-à-dire moins de 5 minutes, nombre inférieur aux limites d'erreur que l'expérience comporte. Si nous comparons les premier et troisième produits, pour les raies C, D, E, F, G les rapports sont : 1064, 1069, 1066, 1064, 1065; les plus différents supposent une erreur relative de $\frac{5}{1069}$, ce qui ferait pour chaque terme du rapport une erreur de $\frac{1}{428}$; pour une rotation de 70 degrés l'erreur de mesure serait donc de $\frac{70^\circ}{428}$, c'est-à-dire inférieure à 10 minutes; les observations ne comportent pas plus de précision. On peut donc prendre l'un quelconque de ces produits et les conséquences auxquelles mènera son étude pourront s'appliquer aux autres. C'est un de ces produits que l'on a soumis à diverses températures. Pour chacune d'elles l'opération a été menée comme il a été dit plus haut. On pointait d'abord la raie C, puis successivement toutes les autres, et l'on revenait ensuite à la raie D; et si l'on retrouvait le même nombre qu'à l'origine, on ne poussait pas plus loin l'expérience, sinon on pouvait craindre que les mesures aient été commencées avant que la température fût stationnaire, et l'on

reprenait les mesures pour les autres raies. C'est ainsi qu'ont été obtenus les tableaux suivants :

ESSENCE D'ORANGE. (1^{re} série.)

TEMPÉRATURES T.	RAIES.	ROTATIONS mesurées α.	POUVOIRS ROTATOIRES		RAPPORTS des rotations à T° et à 0°.	
			$\frac{100\alpha}{l}$	moléculaires [α].		
0,00	$\left. \begin{array}{l} l = 45^{mm}, 30 \\ \delta = 0,8615 \end{array} \right\}$	C	35,10	77,49	89,94	
		D	45,00	99,34	115,31	
		E	57,81	127,32	148,14	
		F	70,26	155,10	180,04	
		G	93,33	206,03	239,16	
22,00	$\left. \begin{array}{l} l = 45^{mm}, 32 \\ \delta = 0,8437 \end{array} \right\}$	C	33,81	74,60	88,42	1,038
		D	43,19	95,30	112,95	1,042
		E	55,61	122,70	145,43	1,040
		F	67,33	148,56	176,08	1,043
		G	90,33	199,31	236,23	1,033
99,93	$\left. \begin{array}{l} l = 45^{mm}, 39 \\ \delta = 0,7827 \end{array} \right\}$	C	28,07	61,84	79,01	1,250
		D	35,97	79,21	101,19	1,252
		E	46,45	102,34	130,75	1,245
		F	56,45	124,37	158,90	1,245
		G				
160,00	$\left. \begin{array}{l} l = 45^{mm}, 44 \\ \delta = 0,7307 \end{array} \right\}$	C	23,71	52,49	71,83	1,472
		D	30,63	67,41	92,25	1,469
		E	39,29	86,47	118,33	1,471
		F	47,50	104,53	143,06	1,479
		G	63,25	139,20	190,50	1,476

Comparons les nombres qui correspondent à diverses températures et à la même raie C, par exemple. Nous trouvons que le pouvoir rotatoire moléculaire n'est pas une constante, mais qu'il diminue quand la température s'élève; cette variation est assez notable, puisque le rapport des nombres correspondants à 0 et 160 degrés est 1,25. Pour avoir une représentation de la marche du phénomène, traçons deux axes rectangulaires; sur l'un d'eux portons des abscisses représentant les températures et sur l'autre des ordonnées représentant les pouvoirs rotatoires moléculaires: nous pourrions déterminer trois points de la courbe ayant pour abscisses 0, 99,93, 160, et pour ordonnées 89,94, 79,01 et 71,83. Si l'on mène une ligne droite par les deux points extrêmes, elle passe sensiblement par le point intermédiaire; donc, en admettant que le pouvoir rotatoire moléculaire varie d'une manière régulière entre

ces limites, on pourra dire que la fonction qui lie à la température diffère peu d'une fonction linéaire de la forme $[\alpha] = a - bt$, et qu'elle peut être représentée par une formule parabolique de la forme $[\alpha] = a - bt - ct^2$ dans laquelle le coefficient c sera très-petit.

On peut tirer des nombres précédents une autre conséquence remarquable, qui résulte de la comparaison des rotations pour les différentes raies à 0 degré et à une autre température; si la loi de dispersion reste constante, quelle que soit la température, il est clair que le rapport des rotations pour une même raie à deux températures différentes sera le même quelle que soit la raie que l'on considère: c'est en effet ce que l'expérience nous apprend. Prenons, par exemple, les rotations mesurées à 0 degré et à 99°, 93: leurs rapports contenus dans la dernière colonne du tableau sont représentés par les nombres 1,250, 1,252, 1,245, 1,245; les deux rapports les plus éloignés diffèrent de 0,007, c'est-à-dire que l'erreur relative est $\frac{7}{1252} = \frac{1}{179}$; on peut donc prendre $\frac{1}{358}$ pour erreur relative du dividende ou du diviseur. Prenons 50 degrés pour valeur d'une rotation, l'erreur absolue correspondante sera $\frac{50}{358}$, c'est-à-dire environ 8 minutes; or, dans la mesure d'une rotation de 50 degrés on ne peut guère compter sur une approximation plus grande.

La comparaison faite pour les températures 160 degrés et 0 degré conduit aux mêmes résultats; la plus grande erreur sur le quotient est $\frac{1}{147}$, elle suppose une erreur d'environ 10 minutes sur la mesure d'une rotation de 50 degrés, ce qui est un maximum possible.

On pouvait craindre que la diminution du pouvoir rotatoire moléculaire ne tint à une altération permanente de la substance qui subirait des changements isomériques caractérisés par des propriétés optiques différentes. C'est pour éclaircir ce point qu'ont été entreprises les expériences comprises dans le tableau suivant. L'essence, après avoir été portée successivement aux diverses températures, a été abandonnée à elle-même et étudiée à la température ambiante. Son pouvoir rotatoire a diminué, il est vrai, mais de quantités très-faibles, ce qui ne change en aucune manière les conséquences que nous avons exposées et qui se trouvent confirmées par la deuxième série d'expériences.

ESSENCE D'ORANGE. (2^e série.)

TEMPÉRATURES T.	RAIES.	ROTATIONS mesurées α .	POUVOIRS ROTATOIRES		RAPPORTS des rotations à 0° et à T°.	
			$\frac{100 \alpha}{l}$	moléculaires [α].		
0,00	$l = 45^{\text{mm}}, 30$ $\delta = 0,8629$	C	36,36	80,27	93,03	
		D	46,61	102,90	119,25	
		E	60,01	132,48	153,53	
		F	72,86	160,84	186,41	
		G	97,15	214,47	248,55	
25,00	$l = 45^{\text{mm}}, 32$ $\delta = 0,8431$	C	43,71	96,42	114,36	1,066
		D	56,26	124,13	147,23	1,067
		E	68,14	150,34	178,32	1,069
		F	81,20	181,22	214,47	1,065
		G	91,20	201,22	238,67	
100,00	$l = 45^{\text{mm}}, 39$ $\delta = 0,7834$	C	28,79	63,43	80,97	1,263
		D	36,76	80,99	103,38	1,268
		E	47,18	103,94	132,69	1,272
		F	57,20	126,02	160,87	1,274
		G	76,83	169,27	216,08	1,265
160,5	$l = 45^{\text{mm}}, 44$ $\delta = 0,7320$	C	24,75	54,47	74,41	1,469
		D	31,81	70,01	95,64	1,465
		E	40,80	89,79	122,66	1,471
		F	49,52	108,98	148,88	1,471
		G	66,23	145,76	199,12	1,467
23,00	$l = 45^{\text{mm}}, 32$ $\delta = 0,8447$	C	43,73	96,49	114,23	1,066
		D	56,15	123,90	146,67	1,069
		E	68,13	150,33	177,97	1,069
		F	81,15	181,22	214,47	1,066
		G	91,15	201,12	238,10	

L'étude de l'essence de bigarade a conduit à des résultats tout à fait pareils à ceux indiqués pour l'essence d'orange : le pouvoir rotatoire moléculaire de cette essence doit être considéré comme une fonction de la température qui peut à très-peu près se représenter par une ligne droite, et comme la loi de dispersion se conserve la même quelle que soit la température, le pouvoir rotatoire moléculaire pour les différentes raies du spectre pourra être représenté par une série de lignes droites, partant de points différents de l'axe des y et allant se rencontrer en un même point de l'axe des x . Soient, en effet (*fig. 9*), OC et OD les pouvoirs rotatoires moléculaires pour les raies C et D à 0 degré, oc et od à une température

différente. On a $\frac{OD}{od} = \frac{OC}{oc}$, d'où $\frac{CD}{CO} = \frac{cd}{co}$. Il en résulte que les trois droites dD , cC , Oo se coupent en un même point; il en est de même des droites qui représentent les pouvoirs rotatoires pour les autres raies du spectre.

Une première série d'expériences a eu pour effet de constater que l'essence chauffée à 160 degrés n'éprouvait pas d'altération permanente considérable. On a trouvé comme plus haut que la rotation produite par l'essence refroidie était un peu plus faible qu'avant l'expérience, ce qui indique une légère altération de la substance soumise longtemps à de hautes températures; mais cette différence ne change pas les conséquences déduites des mesures prises à différentes températures.

ESSENCE DE BIGARADE. (1^{re} série.)

TEMPÉRATURES T.	RAIES.	ROTATIONS mesurées α .	POUVOIRS ROTATOIRES		RAPPORTS des rotations à 0° et à T°.	
			$\frac{100\alpha}{l}$	moléculaires [α].		
0,00	$\left. \begin{array}{l} l = 45^{\text{mm}}, 30 \\ \delta = 0,8597 \end{array} \right\}$	C	36,54	80,66	93,82	1,468 1,462 1,463 1,468 1,462
		D	46,71	103,12	119,94	
		E	60,45	133,45	155,22	
		F	73,48	162,21	188,67	
		G	97,77	215,83	251,04	
160,00	$\left. \begin{array}{l} l = 45^{\text{mm}}, 44 \\ \delta = 0,7299 \end{array} \right\}$	C	24,89	54,78	75,05	
		D	31,96	70,34	96,36	
		E	41,82	90,93	124,58	
		F	50,06	110,17	150,94	
		G	66,87	147,17	201,62	
0,00	$\left. \begin{array}{l} l = 45^{\text{mm}}, 30 \\ \delta = \end{array} \right\}$	C	36,13	79,76		
		D	46,34	102,30		
		E	59,94	132,32		
		F	73,10	161,37		
		G	97,35	214,91		

ESSENCE DE BIGARADE. (2^e série.)

TEMPÉRATURES T.	RAIES.	ROTATIONS mesurées α.	POUVOIRS ROTATOIRES		RAPPORTS des rotations à 0° et à T°.	
			$\frac{100\alpha}{l}$	moléculaires [α].		
0,00	$l = 45^{mm}, 30$ $\delta = 0,8622$	C	36,24	80,00	92,79	
		D	46,30	102,21	118,55	
		E	60,07	132,61	153,81	
		F	72,99	161,13	186,89	
		G	97,38	214,97	249,33	
19,00	$l = 45^{mm}, 32$ $\delta = 0,8476$	C	35,12	77,49	91,43	1,032
		D	44,18	97,48	115,01	1,048
		E	57,62	127,14	150,00	1,043
		F	70,16	154,81	182,65	1,040
		G	94,11	207,66	245,00	1,035
100,12	$l = 45^{mm}, 39$ $\delta = 0,7835$	C	28,91	63,70	81,30	1,253
		D	37,17	81,89	104,52	1,246
		E	48,06	105,89	135,15	1,250
		F	58,22	128,27	163,72	1,253
		G	78,17	172,23	219,82	1,246
160,00	$l = 45^{mm}, 44$ $\delta = 0,7330$	C	24,15	53,81	73,41	1,482
		D	31,33	68,95	94,06	1,478
		E	40,67	89,50	122,11	1,477
		F	49,43	108,78	148,41	1,477
		G	66,05	145,36	198,31	1,474

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

TEMPÉRATURES T.	RAIES.	ROTATIONS mesurées α.	POUVOIRS ROTATOIRES		RAPPORTS des rotations à T° et à 0°.	
			$\frac{100\alpha}{l}$	moléculaires [α].		
0,00	$l = 45^{mm}, 30$ $\delta = 0,8779$	C	11,33	24,95	28,49	
		D	14,56	32,14	36,61	
		E	18,41	40,61	46,29	
		F	21,87	48,28	55,00	
		G	28,24	62,34	71,01	
160,00	$l = 45^{mm}, 439$ $\delta = 0,7472$	C	9,43	20,75	27,98	1,018
		D	12,10	26,63	35,90	1,020
		E	15,27	33,61	45,30	1,022
		F	18,16	39,97	53,88	1,021
		G	23,48	51,67	69,66	1,020

Quoique l'essence de térébenthine ne s'altère pas pendant l'expérience, comme la variation de pouvoir rotatoire était très-faible, nous avons éliminé cette cause d'erreur en faisant d'abord les observations à la température de 160 degrés; nous avons ensuite opéré à 0 degré sur le liquide refroidi.

Ces résultats et ceux obtenus sur les deux autres essences conduisent donc à cette conséquence, que le pouvoir rotatoire moléculaire varie avec la température, et que la loi de dispersion des plans de polarisation des rayons de diverses couleurs est la même aux différentes températures.

POUVOIR ROTATOIRE DES VAPEURS POUR LES RAYONS DE DIVERSES COULEURS.

Description des appareils.

Pour les vapeurs comme pour les liquides, il faut, pour obtenir le pouvoir rotatoire moléculaire, prendre la densité et mesurer la rotation à la même température. Les densités ont été déterminées par la méthode de M. Dumas, avec des précautions que nous indiquerons plus loin. Quant à la mesure des rotations, ce que nous avons dit nous dispense de nouveaux détails; les mêmes procédés et les mêmes appareils ont été employés pour les liquides et pour les vapeurs : une seule remarque est nécessaire, c'est qu'il était inutile d'opérer sur des colonnes de vapeur produisant une rotation très-considérable, pourvu que les procédés de mesure permettent de compter sur une approximation convenable dans l'évaluation du pouvoir rotatoire. Lorsqu'on prend des mesures pour les différentes raies du spectre, nous avons dit qu'on peut évaluer des rotations comprises entre 12 et 22 degrés, avec une approximation d'environ 5 minutes, c'est-à-dire, en moyenne, à $\frac{1}{200}$ de leur valeur; on pouvait donc se dispenser d'opérer sur des rotations plus considérables, et il y avait tout avantage à le faire, car de pareilles rotations nécessitent des colonnes de vapeur d'une très-grande longueur et, par suite, un appareil d'une installation très-difficile. Une longueur de 4 mètres a paru suffisante : elle dépasse, il est vrai, de beaucoup les dimensions ordinaires des appareils de laboratoire, mais on ne pouvait la diminuer sans nuire à la précision des expériences et compromettre la certitude des résultats. Cette colonne de vapeur devait être maintenue, dans toute sa longueur, à une température uniforme et invariable pendant toute la durée des expériences. On ne pouvait songer à la produire au moyen d'un bain de vapeur, à cause des diverses températures qu'il fallait employer, et des dangers que pouvaient présenter les expériences:

l'emploi d'un bain d'huile, chauffé par une série de becs de gaz, satisfait pleinement aux conditions.

L'appareil a été disposé comme il suit (*fig. 10*). Le tube destiné à recevoir la vapeur est en fer étiré; il a 32 millimètres de diamètre et environ 4 mètres de longueur; il est placé suivant l'axe d'un autre tube également en fer étiré de même longueur et de 76 millimètres de diamètre : c'est l'espace compris entre ces deux cylindres qui contient l'huile; pour le fermer de toutes parts, on les a ajustés de la manière suivante (*fig. 10 bis*) : le plus étroit est fileté à chaque extrémité, de manière à pouvoir se visser sur les bords d'une ouverture OO' pratiquée au centre d'un disque de laiton DD' , de 13 centimètres de diamètre et de 15 millimètres d'épaisseur. En tournant le disque on visse le tube qui se serre contre lui en écrasant une rondelle de plomb interposée que l'on peut mater ensuite à l'intérieur; ce disque écrase en même temps une autre rondelle de plomb qui le sépare du bord extrême du tube le plus large; on peut mater les bavures de cette rondelle par l'extérieur; de cette manière, le bain d'huile est complètement fermé, et peut être porté, sans fuite, jusqu'à la température de fusion du plomb. Pour évaluer la température en différents points, on a ajusté sur le tube extérieur cinq tubulures T par lesquelles on introduit des thermomètres dont les réservoirs et une partie de la tige plongent dans l'huile. A l'une des tubulures extrêmes on a soudé un tube latéral PP' destiné à laisser écouler l'huile dilatée dans un récipient extérieur; il fait l'office de trop-plein. Pour fermer le tube central, on s'est servi de deux lames de glace qui s'appuient sur les disques de laiton DD' par l'intermédiaire de rondelles de caoutchouc : on les maintient pressées sur ces disques à l'aide d'autres disques de zinc ZZ' plus minces, que l'on serre contre les autres avec six pinces à vis VV' . L'interposition des rondelles de caoutchouc avait pour but de répartir plus uniformément les pressions sur toute la surface des lames de glace; on évitait ainsi les effets de double réfraction par pression qui auraient dépolarié la lumière. Elle rendait aussi plus difficile la trempe des lames de glace qui aurait produit le même effet que les pressions inégales, car à chaque expérience le tube était porté à une température élevée, puis ramené à la température ambiante; or le caoutchouc étant mauvais conducteur de la chaleur, les lames de verre se refroidissaient moins vite que si elles avaient été en contact directement avec le métal et étaient moins exposées à se tremper; elles pouvaient ainsi servir à un certain nombre d'expériences. Il fallait que le tube central ainsi fermé par les glaces pût recevoir le liquide à vaporiser et laisser dégager la vapeur : à cet effet, suivant l'axe des tubulures extrêmes, se trouvaient deux tubes plus étroits; on les avait vissés fortement sur le tube central, après avoir introduit dans le pas de vis une goutte de soudure que l'on maintenait fondue en chauffant les bords de l'ouverture à l'aide d'un chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène, dont le bec

pouvait être introduit dans l'intérieur de l'appareil. Ces tubes présentaient quelques dispositions spéciales nécessitées par les considérations suivantes. On sait que les essences chauffées longtemps au contact de l'air subissent des altérations permanentes dans leur constitution : il importait donc de chasser l'air du tube et de ne pas le laisser pénétrer au moment où l'on introduisait l'essence liquide. A cet effet, un tube coudé *dd'* laisse arriver un courant d'acide carbonique produit par l'appareil G et desséché dans un système de vases contenant de l'acide sulfurique et de la chaux H, H', H''; dans la partie verticale *oo'* s'engage l'extrémité d'un entonnoir à robinet E, dans lequel se trouve le liquide à introduire; l'air n'a donc pas accès dans l'intérieur du tube pendant l'expérience.

Le tube disposé pour la sortie de la vapeur présente trois orifices : l'un, suivant son axe *a*, est fermé par un bouchon traversé par la tige d'un thermomètre; sur l'orifice latéral *b* est soudé un tube à robinet que l'on met en relation avec la machine pneumatique en interposant un flacon condenseur *c* et un autre *c* contenant de la ponce sulfurique pour arrêter les vapeurs non condensées; sur le troisième orifice *f*, presque en regard du second, est soudé un tube coudé qui sert au dégagement de la vapeur, quand on ne juge pas à propos de faire le vide.

Pour chauffer l'appareil, on fait arriver du gaz jusque vers le milieu, par un gros tube, ajusté en T à deux autres plus étroits *gg'* qui s'étendent jusqu'aux extrémités. Sur ces tubes on a foré une série de trous équidistants et de même diamètre. Le gaz s'échappant par ces ouvertures produisait, quand on l'enflammait, autant de bees dont la longueur allait en décroissant depuis le milieu; pour les amener à la même longueur, il a suffi de retoucher aux trous à l'aide d'un équarrissoir. Il restait à disposer ces bees à une distance uniforme du gros tube. Or, celui-ci étant en fer et chauffé directement par sa partie inférieure se dilatait davantage le long de la région directement en contact avec la flamme; il devait donc prendre la forme d'un arc tournant sa concavité vers le haut; pour la même raison, le tube à gaz plus échauffé suivant la ligne des ouvertures devait présenter en sens inverse une courbure appréciable. Il importait donc de fixer ces deux tubes à des distances invariables, et aussi identiques que possible; c'est dans ce but qu'on les a serrés l'un contre l'autre par de fortes attaches en fil de fer, après avoir interposé des fragments de brique réfractaire tous de même épaisseur. De cette manière on a obtenu, après quelques tâtonnements, une température uniforme d'un bout à l'autre du tube, à trois ou quatre degrés près; pour la faire varier, il suffisait d'agir sur un robinet placé sur le conduit qui amenait le gaz.

Nous avons dit que le tube central était fermé par deux lames de glace; pour empêcher la vapeur de s'y condenser, on a disposé, en avant de chaque lame, une chambre à air que l'on maintenait à une température supérieure à celle de la vapeur. C'est un cylindre de laiton de 10 centimètres de longueur, vissé sur le

disque Z et chauffé par les becs placés sur l'extrémité coudée du tube à gaz. Pour garantir l'appareil du refroidissement occasionné par les courants d'air, on l'a recouvert d'une sorte de capuchon en tôle s'étendant sur toute sa longueur. Enfin tout le système repose sur deux supports SS' en bois placés sur une longue table, et de hauteur telle, que le rayon de lumière réfléchi par le miroir de l'héliostat passe suivant l'axe du tube central.

Dans le cas des vapeurs, comme dans celui des liquides, on a déterminé les rotations par rapport aux différentes raies du spectre solaire. La disposition des appareils était identiquement la même; seulement, pour que le phénomène présentât tout l'éclat nécessaire à la précision de l'expérience, on avait polarisé la lumière à l'aide d'un prisme de Nicol de grandes dimensions, pouvant fournir un faisceau lumineux de 16 millimètres de diamètre; de plus, à la sortie du tube, les rayons étaient recueillis sur une lentille achromatique qui les faisait converger sur le prisme analyseur. On obtenait de cette manière, malgré l'épanouissement du faisceau produit par la grande longueur de l'appareil, un spectre presque aussi brillant et une bande aussi nette que lorsqu'on opérait sur les liquides.

Résultats.

Nous avons à étudier deux questions : 1^o la relation entre le pouvoir rotatoire moléculaire des substances liquides et vaporisées pour un même rayon lumineux : 2^o les rotations pour les rayons de différentes couleurs. C'est la loi de dispersion que nous avons recherchée d'abord, comme présentant moins de difficultés expérimentales; il est évident, en effet, que le rapport des pouvoirs rotatoires moléculaires du liquide et de la vapeur qu'il produit, pour une raie déterminée du spectre, est le même que le rapport des rotations, à un facteur constant près, qui est le rapport des densités de la substance sous les deux états. De plus, si la loi de dispersion est la même sous les deux états, le rapport des rotations doit être constant quelle que soit la raie du spectre que l'on considère. Il n'y avait donc pour éclaircir ce point qu'à mesurer la rotation produite par la vapeur pour les diverses raies du spectre, et à la comparer à la rotation produite par le liquide provenant de sa condensation mesurée à une température quelconque, puisque nous avons déjà reconnu que cette loi est indépendante de la température. On n'avait pas à se préoccuper de saturer d'une manière absolue le tube de vapeur, et l'on a opéré de la manière suivante :

On amenait le bain d'huile à une température de quelques degrés supérieure à celle d'ébullition du liquide, en même temps qu'on faisait entrer par la tubulure I un courant d'acide carbonique pour chasser l'air de l'appareil. Un quart d'heure après on arrêtait le courant de gaz et l'on ouvrait le robinet E; le liquide entraît

alors dans le tube, s'y vaporisait, chassait le gaz, remplissait le tube, et l'excédant sortait par l'autre extrémité de l'appareil et se condensait dans un flacon que l'on plaçait sous l'orifice F du tube. On procédait alors à l'observation optique.

Pour éviter les erreurs qui seraient résultées d'une variation de température possible, vu la longue durée de l'expérience, on mesurait les rotations en commençant par la raie C, en allant vers l'autre extrémité du spectre, puis on revenait en sens inverse au point de départ. Chaque fois on ne faisait que deux ou trois lectures dont on prenait la moyenne, et l'on prenait enfin la moyenne des nombres obtenus dans l'une et dans l'autre des opérations contraires. Quand les mesures étaient terminées on introduisait de nouveau de l'acide carbonique pour balayer la vapeur et la forcer à se condenser dans le flacon F. Il ne restait plus qu'à déterminer, à la température 0 degré par exemple, les rotations produites par une colonne du liquide provenant de la condensation.

ESSENCE D'ORANGE.

	RAIES.	ROTATIONS.	RAPPORTS des rotations du liquide et de la vapeur.
ESSENCE EN VAPEUR. 1 ^{re} observation.	D	11,10	4,141
	E	14,39	4,447
	F	17,46	4,138
	G	23,44	4,146
ESSENCE EN VAPEUR. 2 ^e observation.	D	10,36	4,435
	E	13,42	4,446
	F	16,29	4,435
	G	21,86	4,446
LIQUIDE CONDENSÉ à 0°.	D	45,97	
	E	59,67	
	F	72,24	
	G	97,19	

On voit que les rapports des rotations à l'état liquide et à l'état de vapeur sont représentés par des nombres qui diffèrent au plus de $\frac{1}{4435}$ ou $\frac{1}{403}$ de la valeur du rapport, fraction inférieure à l'approximation avec laquelle ce rapport est obtenu. En effet, en supposant une erreur de 5 minutes sur une rotation de 15 degrés et de 10 minutes sur une rotation de 60 degrés, on aura pour le quotient une erreur possible de $\frac{1}{180} + \frac{1}{360} = \frac{1}{120}$, ce qui est supérieur à ce que nous avons trouvé. Les vapeurs d'essence d'orange dispersent donc les plans de polarisation des divers rayons lumineux suivant la même loi que les liquides.

ESSENCE DE BIGARADE.

	RAIES.	1 ^{re} série.		2 ^e série.	
		ROTATIONS.	RAPPORTS des rotations du liquide et de la vapeur.	ROTATIONS.	RAPPORTS des rotations du liquide et de la vapeur.
ESSENCE EN VAPEUR. 1 ^{re} observation.	C	8,80	4,10	8,55	4,26
	D	11,34	4,06	10,94	4,28
	E	14,67	4,06	14,12	4,28
	F	17,69	4,05	17,17	4,26
	G	23,57	4,10	22,75	4,28
ESSENCE EN VAPEUR. 2 ^e observation.	C	7,74	4,66	8,40	4,34
	D	9,83	4,69	10,81	4,33
	E	12,75	4,67	13,84	4,37
	F	15,37	4,66	16,80	4,35
	G	20,75	4,66	22,32	4,37
LIQUIDE CONDENSÉ à 0°.	C	36,08		34,42	
	D	46,06		46,82	
	E	59,54		60,42	
	F	71,61		73,07	
	G	96,63		97,49	

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

	RAIES.	ROTATIONS.	RAPPORTS des rotations.
ESSENCE EN VAPEUR. 1 ^{re} observation.	C		
	D	5,86	2,83
	E	7,50	2,81
	F	8,85	2,82
	G	11,59	2,83
ESSENCE EN VAPEUR. 2 ^e observation.	C	4,36	2,99
	D	5,57	2,98
	E	7,09	2,97
	F	8,36	2,99
	G	10,96	2,98
LIQUIDE CONDENSÉ à 0°.	C	13,03	
	D	16,59	
	E	21,08	
	F	24,96	
	G	32,68	

Camphre.

Les expériences sur le camphre, qui n'entre en fusion que vers 175 degrés, devaient être menées d'une manière un peu différente; le camphre était introduit en morceaux dans l'intérieur du tube que l'on fermait, puis on chauffait en faisant passer un courant d'acide carbonique pendant environ un quart d'heure. Il était nécessaire aussi de déterminer le pouvoir rotatoire du camphre fondu; pour cela on a opéré comme sur les liquides, seulement on a amené le camphre à la fusion dans le tube au moyen d'un bain d'huile. C'est un vase cylindrique en tôle, muni de deux tubulures diamétralement opposées, dans lesquelles s'ajustent au moyen de bouchons les appendices du tube; après quelques tâtonnements en chauffant au moyen d'un fourneau à gaz d'éclairage, on parvient à fixer la température à tel degré de l'échelle thermométrique que l'on veut, et les variations peuvent se maintenir dans des limites qui ne dépassent pas 1 degré; du reste, on a opéré comme sur les vapeurs par la méthode des alternatives. Quant au tube, comme il devait être plongé dans l'huile à des températures élevées, on l'a remplacé par un autre présentant toutes les garanties d'imperméabilité: c'est un tube de verre très-épais AB (*fig. 11*) de 10 millimètres de diamètre intérieur et de 20 millimètres de diamètre extérieur. Vers son milieu est soudé un tube CD de 8 centimètres de longueur qui permet au liquide de se dilater librement. Ses deux extrémités sont parfaitement dressées; on les ferme par deux rondelles de glace collées par une mince couche de silicate de soude. Contre ces galets s'appliquent, par l'intermédiaire de rondelles de caoutchouc, deux disques métalliques E, F percés en leur centre d'une ouverture circulaire et munis chacun d'un appendice tubulaire métallique TT. Ces disques sont du reste réunis l'un à l'autre par trois tiges métalliques fixées à l'un d'eux et qui traversent l'autre; trois vis de pression P, P', P'' permettent de les maintenir serrés contre les galets qui ferment le tube, et l'interposition des rondelles de caoutchouc a pour effet d'éviter à la fois les phénomènes de double réfraction par pression et l'accès de l'huile. Les appendices étant engagés dans les tubulures du bain d'huile, on les reçoit dans des bouchons de liège qui ferment l'appareil de ce côté et qui ont pu supporter sans fuite des températures même supérieures à 200 degrés. Grâce à cette disposition, on a pu mesurer les rotations d'une colonne déterminée de camphre liquide à une température presque invariable.

Le tableau suivant contient les résultats d'expériences faites sur le camphre à l'état de vapeur et à l'état liquide :

CAMPBRE.

	RAIES.	ROTATIONS.	RAPPORTS des rotations du liquide et de la vapeur.
1 ^{re} observation. VAPEUR.	C	6,89	2,82
	D	9,44	2,83
	E	13,36	2,83
	F	17,77	2,82
	G	28,11	2,83
2 ^e observation. VAPEUR.	C	6,56	2,96
	D	9,02	2,96
	E	12,77	2,96
	F	16,93	2,96
	G	26,93	2,96
3 ^e observation. VAPEUR.	C		
	D	8,97	2,98
	E	12,70	2,98
	F	16,87	2,97
	G	26,77	2,97
LIQUIDE à 19,5°.	C	19,43	
	D	26,71	
	E	37,82	
	F	50,12	
	G	79,62	

L'examen des nombres contenus dans les dernières colonnes des tableaux précédents montre que le rapport des rotations à l'état de vapeur et à l'état liquide est sensiblement le même pour les différentes raies du spectre; il est permis d'en conclure que pour le camphre et les essences d'orange, de bigarade et de térébenthine, la loi de dispersion des plans de polarisation des rayons de différentes couleurs est indépendante de la température et de l'état des corps. Or ces diverses substances présentent des lois de dispersion différentes : pour l'essence de térébenthine, le rapport des rotations pour les raies G et C est 2,51; pour les essences de bigarade et d'orange, d'environ 2,67, et il s'élève à 4,01 pour le camphre; il y a donc lieu de croire que le fait signalé pour ces quatre substances est général. On peut évidemment en tirer la conséquence suivante : pour obtenir la rotation relative à une couleur quelconque et à une température déterminée, il suffira d'établir expérimentalement la loi de dispersion pour les diverses couleurs à une température unique et, de plus, le pouvoir rotatoire pour une seule couleur à différentes températures.

*Comparaison des pouvoirs rotatoires moléculaires des liquides
et de leurs vapeurs.*

Le résultat précédent facilite singulièrement la comparaison des pouvoirs rotatoires moléculaires sous les deux états, car il légitime l'emploi de la teinte sensible pour la mesure des rotations; en effet, pour les substances que nous avons étudiées, les rotations vont régulièrement en croissant depuis la raie C jusqu'à la raie G. On observera donc cette teinte pour une rotation convenable de l'analyseur, et il est certain que pour un même observateur il y aura un rapport constant entre les rotations mesurées par rapport à une raie quelconque, et celles qui correspondent à la teinte sensible quelle que soit la température. Or il y a tout avantage à mesurer les rotations par rapport à la teinte sensible, quand on peut opérer avec la lumière solaire. M. Verdet a démontré, en effet (1), que l'on peut obtenir de faibles rotations avec une approximation très-grande. Dans la disposition indiquée précédemment il n'y avait qu'à supprimer le spectroscopie et à le remplacer par une lunette mise au point de manière à viser nettement le diaphragme du prisme de Nicol polariseur. Quant à la marche des opérations, on lui a fait subir une modification commandée par la considération suivante : il fallait s'assurer que le tube était parfaitement saturé de vapeur à la température de l'expérience; pour être certain de satisfaire à cette condition, on faisait le vide dans l'intérieur du tube que l'on mettait en communication, par un tube de caoutchouc ajusté sur la tubulure, avec une machine pneumatique, au moment où la température était devenue stationnaire; l'extrémité F du tube de dégagement avait du reste été plongée dans un verre contenant du mercure qui s'élevait dans le tube pendant le jeu de la machine; on fermait alors le robinet R et l'on allait à l'autre extrémité de l'appareil tourner le robinet E qui laissait pénétrer le liquide. L'essence se réduisant en vapeur faisait baisser le mercure, que l'on enlevait quand la pression intérieure devenait égale à la pression atmosphérique; comme on introduisait trois ou quatre fois plus de liquide qu'il n'en fallait pour la saturation, le liquide distillait. On notait alors la hauteur barométrique, et quand la distillation cessait on procédait à l'observation optique. Après une série de cinq à huit lectures différant au plus de 5 minutes, on observait le baromètre, on balayait la vapeur par un courant d'acide carbonique, et le liquide condensé était recueilli. Il fallait en déterminer la densité de vapeur à la température de l'expérience, et le pouvoir rotatoire moléculaire aux différentes températures. En opérant sur ce liquide même, il est bien évi-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLI, p. 382.

dent que l'on éliminait les causes d'erreur provenant de l'altération possible des essences chauffées dans le tube de fer.

Les densités de vapeur ont été prises, comme nous l'avons dit, par la méthode de M. Dumas, que nous avons dû modifier par suite des considérations que nous allons énumérer. Le courant d'acide carbonique qui balayait la vapeur à la fin d'une expérience entraînait aussi quelques parties de l'essence qui avait subi une légère modification permanente; on n'avait donc plus, lorsqu'on prenait la densité de vapeur, un liquide homogène à point d'ébullition constant. Lorsque, après avoir opéré avec les précautions ordinaires, on fermait le ballon à densité, outre la vapeur qui en saturait la capacité, il devait s'y trouver un résidu liquide moins volatil, et la densité trouvée devait être trop forte. L'erreur pouvait devenir très-considérable; car, si l'on suppose un centième d'impuretés dans la matière, comme on introduit dans le ballon huit ou dix fois plus de liquide qu'il n'en faut pour saturer de vapeur sa capacité, le résidu composera dans cette hypothèse un dixième du poids de la vapeur, et le résultat de l'opération devra être évidemment rejeté.

Pour éliminer cette cause d'erreur j'ai adopté la disposition suivante: le ballon à densité, effilé comme à l'ordinaire, présente inférieurement un appendice tubulaire TT' (*fig.* 12 bis) recourbé et fermé à son extrémité; il est retenu par deux anneaux AA₁, A'A'₁ (*fig.* 12) fixés sur une tige de fer FF' en forme de T, dont la queue traverse un bouchon qui ferme une tubulure percée à travers la paroi de la chaudière de tôle qui sert de bain d'huile. Le ballon préalablement rempli d'acide carbonique sec et contenant le liquide est ainsi disposé entre les anneaux. On amène sa température au degré voulu et on l'y maintient tant qu'il sort de la vapeur par le tube effilé. On ferme alors avec un chalumeau à gaz oxygène et hydrogène dont le maniement très-facile permet d'opérer rapidement, puis on tourne de l'extérieur du bain la tige de fer; elle entraîne le ballon dans le sens indiqué par la flèche. Le résidu non vaporisé coule alors le long du tube coudé et, après une rotation de 180 degrés, se trouve réuni dans la partie fermée; en ce moment une partie du coude sort de l'huile; on dirige rapidement sur le tube le dard du chalumeau et on le sépare en même temps qu'on ferme le ballon: on est sûr ainsi de n'avoir dans le ballon fermé aux deux extrémités que de la vapeur. On le porte sur la balance après l'avoir essuyé, puis on l'ouvre sous l'eau et l'on détermine le volume d'air restant en remplissant avec une pipette graduée, et le volume du ballon par une pesée. Enfin on le vide, sèche et pèse de nouveau. On déduit de là la densité à la température de l'expérience et sous la pression barométrique mesurée.

Pour mesurer les pouvoirs rotatoires à différentes températures, comme l'appareil qui servait à produire les bains de vapeur avait été en partie détruit dans une expérience faite avec la vapeur d'essence de térébenthine, nous avons eu recours au bain d'huile et au tube qui nous avaient servi à étudier le camphre liquide.

Nous avons à mesurer les rotations par rapport à la teinte sensible, et comme nous disposions de la longueur de la colonne liquide nous pouvions avoir à mesurer des rotations considérables; dans ce cas, la lumière solaire ne présente aucun avantage à cause du vif éclat de l'image lorsqu'elle présente à peu près la teinte sensible. Nous nous sommes servi de la lumière Drummond qui, pour des rotations qui peuvent aller jusqu'à 40, permet des déterminations très-précises; on y trouve de plus l'avantage de pouvoir toujours en disposer à son gré. L'appareil était installé dans la cage qui sert aux expériences de projection; le bâton de chaux vive était amené au foyer d'une forte lentille, il sortait donc de l'appareil un faisceau très-intense de rayons sensiblement parallèles. Il est une précaution que je crois utile de signaler, car elle est indispensable pour la certitude des résultats: c'est qu'il faut régler les courants d'oxygène et de gaz d'éclairage de manière à avoir une flamme d'un éclat uniforme et d'une intensité aussi constante que possible; si, par exemple, on laisse arriver trop d'oxygène, il se forme au sein de la flamme une tache noire qui fausse notablement l'observation optique. Cette remarque ne fait du reste que confirmer les observations de Biot sur la diversité des résultats obtenus avec des sources lumineuses d'intensités ou de natures différentes. Les nombres compris dans le tableau suivant sont les moyennes de six lectures qui différaient au plus de 5 à 6 minutes.

	TEMPÉRA- TURES.	ROTATIONS observées.	DENSITÉS.	LONGUEURS.	POUVOIRS rotatoires moléculaires.
ESSENCE D'ORANGE.					
LIQUIDE.	12,5	49,11	0,8512	50,18	114,97
	99,6	40,64	0,7842	50,216	103,20
	154	35,23	0,7370	50,237	95,15
	176	33,38	0,7180	50,25	88,35
VAPEUR. Densité mesurée : 4,803.	195	11,37	0,003631 sous la pression 761 ^{mm} , 53	4062	77,09
ESSENCE DE BIGARADE.					
LIQUIDE.	11,5	39,75	0,8530	50,18	92,87
	100	32,97	0,7835	50,216	83,80
	156	28,87	0,7362	50,238	78,05
	172	27,50	0,7230	50,245	75,70
VAPEUR. Densité mesurée : 4,598.	190	9,98	0,003499 sous la pression 758 ^{mm} , 23	4062	70,22
ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.					
LIQUIDE.	11	15,97	0,8712	50,18	36,53
	98	14,47	0,7996	50,215	36,04
	154	13,50	0,7505	50,237	35,81
VAPEUR. Densité mesurée : 4,981.	168	5,76	0,003987 sous la pression 761 ^{mm} , 67	4061	35,49
CAMPHE.					
LIQUIDE.	204	31,46	0,812	55,09	70,33
VAPEUR. Densité mesurée : 5,369.	220	10,98	0,003843 sous la pression 759 ^{mm} , 49	4063	70,31

Considérons d'abord les résultats obtenus avec l'essence d'orange : traçons deux droites rectangulaires; sur l'une d'elles portons des longueurs représentant les températures, et sur l'autre des ordonnées représentant les pouvoirs rotatoires moléculaires : nous obtiendrons ainsi cinq points par lesquels passera la courbe qui représente les pouvoirs rotatoires moléculaires à diverses températures. Il est aisé de voir que cette courbe, qui diffère très-peu d'une ligne droite jusqu'à 154 degrés, se rapproche bientôt de l'axe des températures dans le voisinage du point d'ébullition, et cet effet se continue lorsque le liquide est réduit en vapeur.

Les nombres trouvés pour l'essence de bigarade conduisent à une conclusion toute semblable; pour l'essence de térébenthine le résultat est le même; seulement, pour ce liquide, la variation de pouvoir rotatoire moléculaire est très-faible. Ainsi, de 11 degrés à 154 degrés, c'est-à-dire pour une variation de température de 143 degrés, la diminution n'a été que de $0^{\circ},72$, c'est-à-dire d'environ $\frac{1}{50}$ de la valeur du pouvoir rotatoire moléculaire, tandis que pour l'essence d'orange la variation est de $\frac{1}{6}$ de sa valeur dans les mêmes limites de température. Pour le camphre, dans les limites de température où l'on peut expérimenter, les variations sont insensibles.

CONCLUSIONS.

On peut résumer ainsi les recherches précédentes :

1° Le pouvoir rotatoire moléculaire des liquides actifs, par rapport à un même rayon de lumière, est une quantité qui dépend de la température. Pour les essences d'orange, de bigarade, de térébenthine, cette fonction diminue à mesure que la température s'élève, et, jusqu'à 150 degrés, on peut la représenter par une expression de la forme $a - bt - ct^2$, c étant très-petit.

2° Dans le voisinage de la température d'ébullition, la fonction varie un peu plus vite, et la courbe qui représente le pouvoir rotatoire moléculaire se rapproche de l'axe des températures.

3° Quand le liquide se vaporise, le pouvoir rotatoire moléculaire conserve le même sens, et l'on peut dire que son intensité n'est pas modifiée par le fait du changement d'état.

4° Si l'on étudie la loi de dispersion des plans de polarisation des rayons de diverses couleurs du spectre solaire, on trouve qu'elle est la même à toutes les

températures. Cette loi est donc indépendante de cet élément, et elle se conserve la même pour une même substance à l'état liquide et à l'état de vapeur.

Si donc on admet que le pouvoir rotatoire des substances actives dépend de leur structure moléculaire, on peut conclure de ce qui précède que les molécules liquides ne subissent aucune modification dans leur forme quand elles passent à l'état de vapeur, puisqu'elles agissent dans le même sens, et avec la même intensité, sur les rayons de lumière polarisée.

Vu et approuvé.

Le 17 février 1864.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer.

Le 17 février 1864.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
A. MOURIER.

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITIONS DE CHIMIE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

- 1° Des Phénomènes de diffusion et de leur application à l'Analyse chimique.
- 2° De la Chaleur dégagée dans les combinaisons chimiques.

Vu et approuvé.

Le 17 février 1864.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer.

Le 17 février 1864.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
A. MOURIER.

Recherches sur le pouvoir rotatoire des liquides actifs et de leurs vapeurs, par M. Désiré Gernig.

