

H.F.u.f. 78^a (III 13)

ÉTUDES

(manuscrite 14)

SUR LES

CHANGEMENTS DE VOLUME

QU'ÉPROUVENT LES CORPS

PENDANT LA COMBINAISON.

THÈSE

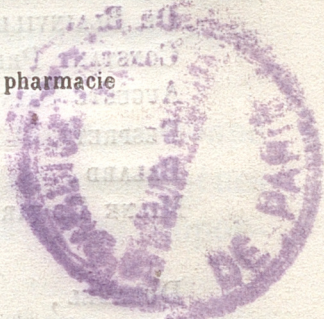
SOUTENUE

DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,

le octobre 1844.

PAR E. FILHOL,

Licencié ès sciences, professeur de chimie et de pharmacie
à l'École de médecine de Toulouse.



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,

Rue Racine 28, près de l'Odéon.

1844.

H.F. 7. 1844

ÉTUDES

sur les

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

CHANGEMENTS DE VOLUME

APPROUVENT LES CORPS

PENDANT LA COMBINAISON.

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

THÈSE

DEVOIT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE

le 1844

Professeurs.

DUHAMEL,
VIEILLE,
MASSON,
PÉLIGOT,
DE JUSSIEU,

Agrégés

ÉTUDES

SUR

LES CHANGEMENTS DE VOLUME

QU'ÉPROUVENT LES CORPS

PENDANT LA COMBINAISON.

Il existe entre la physique et la chimie des rapports tellement nombreux et tellement étroits, qu'il serait impossible d'étudier avec fruit l'une de ces deux sciences, indépendamment de l'autre.

Chaque phénomène chimique qu'il nous est donné d'observer, s'accompagne d'une série de phénomènes physiques dont l'étude est de la plus haute importance.

Toutes les fois, en effet, que deux corps différents viennent à se combiner, il se dégage de la chaleur, et de l'électricité, souvent il y a production de lumière.

La chaleur, la lumière, et l'électricité, déterminent tantôt des combinaisons, tantôt au contraire des décompositions.

En un mot, il serait impossible de produire un phénomène chimique, indépendamment d'une série de

phénomènes physiques, qui tantôt l'accompagnent, tantôt servent à le produire.

Toutes les propriétés physiques ou chimiques des corps sont dans une dépendance mutuelle qui est si absolue, qu'on ne saurait modifier l'une d'elles, sans que le changement de l'une ou de plusieurs des autres en fût presque toujours la conséquence.

La chimie nous offre des exemples frappants de l'influence qu'exerce l'état physique des corps sur leurs propriétés chimiques.

Ainsi l'acide arsénieux peut se présenter sous deux formes physiques bien distinctes, on peut l'obtenir tantôt transparent comme du verre, tantôt, au contraire, complètement opaque : sous ces deux formes physiques l'acide arsénieux possède, d'après M. Guibourt, des propriétés bien différentes ; ainsi la solubilité de l'acide opaque dans l'eau, est plus grande que celle de l'acide transparent ; la solution de l'acide opaque ramène au bleu la couleur du tournesol rougi par un acide, tandis que celle de l'acide transparent rougit la couleur bleue.

Certains oxydes, tels que la magnésie, l'alumine, l'oxyde de fer, se dissolvent facilement, et à la température ordinaire dans les acides, lorsqu'ils n'ont qu'un certain degré de cohésion ; mais si l'on vient à les chauffer fortement, leur état physique change, et alors ils deviennent d'une insolubilité presque absolue ; mais en même temps, comme l'a observé M. Regnault, la pesanteur spécifique augmente, et la capacité pour la chaleur diminue.

Cette propriété si singulière que possède le platine en éponge, d'enflammer le gaz hydrogène, et

de favoriser plusieurs combinaisons, paraît devoir être attribuée tout entière à l'état physique de ce métal.

Enfin les chimistes savent depuis bien longtemps, que ce n'est qu'en modifiant l'état physique de certains corps, et en les prenant surtout à l'état naissant, qu'ils peuvent parvenir à les combiner.

L'étude des propriétés physiques des corps, est donc de la plus haute importance pour le chimiste.

Parmi ces propriétés, il en est une dont on s'était peu occupé tout d'abord, et qui a fixé plus particulièrement, dans ces dernières années, l'attention d'un assez grand nombre d'observateurs, je veux parler ici du poids spécifique.

Considérée pendant longtemps par les chimistes comme étant d'une importance tout à fait secondaire, la détermination des densités est devenue maintenant l'objet de l'étude attentive d'un grand nombre de savants : les recherches de MM. Persoz, Kopp, Schröder, Ammermuller, ont ouvert une voie nouvelle à l'investigation, et nous ont fait connaître quelques lois dont le nombre et l'importance semblent devoir s'accroître chaque jour.

De même qu'il existe une relation simple entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques des corps, il paraît aussi qu'il existe une relation moins bien connue entre le poids spécifique et le poids atomique de ceux-ci ; cette relation permet d'évaluer d'une manière très-approchée le poids spécifique d'un corps, par le simple calcul, et sans avoir recours à l'expérience.

M. Persoz à qui l'on doit cette ingénieuse décou-

verte, a pu calculer la densité d'un grand nombre de corps, d'une manière si rigoureuse, que le résultat de l'expérience vient presque toujours se confondre avec celui du calcul.

Cependant les nombres déterminés par le calcul de M. Persoz, se trouvent quelquefois en défaut, sans qu'il nous soit possible d'en connaître la raison.

M. Kopp a essayé aussi de déterminer par le calcul le poids spécifique des corps et celui de leurs combinaisons, par une méthode différente de celle de M. Persoz, et sur laquelle je reviendrai un peu plus bas. Ici, encore, le résultat du calcul s'accorde presque toujours avec celui de l'expérience, les écarts sont moins fréquents et moins nombreux que dans le travail de M. Persoz; mais pour arriver à ce but, M. Kopp est obligé d'avoir recours à une série d'hypothèses dont la démonstration rigoureuse présenterait certainement de grandes difficultés.

Ce qui complique la solution de cette question, lorsqu'il s'agit des corps composés, c'est que les éléments n'entrent pas dans la combinaison, avec leur volume primitif; le plus souvent la combinaison de deux corps s'accompagne d'une diminution notable de volume; quelquefois, au contraire, il y a dilatation des éléments; il serait difficile de citer des combinaisons dont la densité réelle s'accordât avec celle que l'on peut calculer d'après les éléments qui les constituent.

Il serait donc fort important de connaître, d'une manière précise, les changements de volume qu'éprouvent les corps pendant la combinaison.

MM. Schröder et Kopp se sont occupés de la détermination de ces changements de volume ; je vais rapporter, d'une manière assez rapide, les principaux résultats de leurs recherches, je les discuterai ensuite, en rapportant les expériences et les calculs qui me sont propres ; les résultats généraux du travail de M. Kopp sont les suivants.

Oxydes. Le résultat du calcul se rapproche assez dans plusieurs cas de celui de l'expérience, il est tantôt un peu plus fort, tantôt un peu plus faible ; quelquefois il varie déjà par le premier chiffre ; l'oxyde mercurique a un poids spécifique plus élevé que l'oxyde mercurieux.

Sulfures. Ceux-ci présentent de si grandes différences entre eux, qu'aucun calcul n'a pu donner une approximation passable.

Chlorures. Pour ceux-ci la combinaison est toujours plus pesante que le mélange.

Pour les bromures, le poids spécifique de la combinaison est aussi plus élevé que celui du mélange.

Iodures. Le mélange possède un poids spécifique plus élevé que la combinaison chimique, l'iodure de potassium fait exception.

Oxysels. Carbonates, sulfates, azotates, les combinaisons ont toutes sans exception un poids spécifique plus élevé que celui des mélanges.

M. Schröder s'est aussi occupé des changements de volume qu'éprouvent les corps pendant la combinaison, et il est arrivé à découvrir le fait suivant qui est fort remarquable.

Si du volume spécifique de plusieurs composés qui ont une partie constituante commune, on retranche

Le volume spécifique des parties constituantes correspondantes, on trouve souvent le même reste pour exprimer le volume spécifique de la partie constituante commune. Ainsi, par exemple :

Si de 326, volume spécifique du chlorure d'argent, on retranche 130, volume spécifique de l'argent, il restera 196, pour représenter le volume spécifique de Cl^2 .

Si de 310, vol. sp. du chlorure de plomb, on retranche 114, vol. sp. du plomb, il reste encore 196, pour exprimer le vol. sp. de Cl^2 ; les chlorures de sodium, de baryum, donneraient les mêmes résultats ; avec ceux de potassium, strontium, cuivre, mercure, on n'obtient plus le chiffre 196 pour exprimer le vol. sp. du chlore, mais bien 245.

Il y a donc dans les chlorures deux modes de condensation du chlore ; le volume spécifique des oxydes étant soumis au même calcul, fournit des résultats analogues ; on a donc là un moyen de calculer le poids spécifique des combinaisons, et de rectifier ceux qui sont inexacts : M. Kopp a fait ce calcul pour un grand nombre de combinaisons, et, comme je l'ai dit plus haut, le calcul s'accorde presque toujours d'une manière surprenante avec l'expérience.

J'ai déjà dit que M. Kopp avait basé ses calculs sur une série d'hypothèses dont la démonstration rigoureuse serait fort difficile ; je vais maintenant les énumérer d'une manière succincte, et décrire la manière dont cet auteur calcule les changements de volume.

M. Kopp, s'appuyant sur le fait découvert par M. Schröder et que j'ai cité tout à l'heure, suppose

que certains métaux, argent, plomb, cuivre, mercure, etc., entrent en combinaison avec leur volume spécifique, tel que le donne l'expérience; ceux-ci n'éprouvent donc pas de changement de volume, et si, dans les composés qu'ils forment, il y a une condensation, elle doit porter tout entière sur l'élément négatif.

D'autres métaux, au contraire, entrent en combinaison avec un volume spécifique plus petit que celui que donne l'expérience; ces métaux sont les suivants :

	Vol. sp. réel.	Vol. sp. dans les combinaisons.
Potassium.	569	234
Sodium	299	130
Baryum	188	143
Strontium.	191	108
Calcium.	156	60
Magnésium.	156	40

Ces métaux éprouvent donc une condensation très-forte, lorsqu'ils viennent à se combiner soit avec un corps halogène, soit avec un acide.

Enfin une série de raisonnements qu'il serait trop long de rapporter ici, conduit M. Kopp à admettre, pour exprimer la constitution des sels, la théorie qui consiste à considérer ceux-ci comme formés par l'union d'un métal avec un corps halogène composé, résultant de la combinaison de tout l'oxygène avec le radical de l'acide; ainsi le sulfate de potasse, au lieu d'être pour lui $SO^3 kO$, est au contraire $SO^4 k.$, et le volume spécifique de SO^4 est obtenu, en déduisant de celui du sel, celui du métal, comme je l'ai indiqué plus haut lorsqu'il s'agissait des chlorures.

Ce qu'il y a de fort singulier, c'est que la loi de

Schröder se vérifie encore ici, comme pour les chlorures, et le nombre qui reste après que l'on a soustrait le volume spécifique du métal de celui du sel, nombre qui exprime le volume spécifique de SO^4 , est presque toujours le même; ce qui semble appuyer singulièrement la théorie des sels que je viens de citer.

Ainsi le nombre 236 exprimerait le volume spécifique de SO^4 dans les sulfates d'argent, cuivre, zinc, chaux, magnésie, soude.

Comme pour les chlorures, il y aurait pour les sulfates un deuxième mode de condensation de SO^4 , dont le volume spécifique n'est plus que de 186 dans les sulfates de plomb, baryte, potasse, strontiane.

Ceci une fois admis, la manière dont M. Kopp calcule les densités sera facile à exposer.

Soit p le poids atomique d'un corps;

d sa densité;

v son volume spécifique.

Nous savons que $v = \frac{p}{d}$.

D'où nous pouvons déduire $d = \frac{p}{v}$.

Prenons pour exemple le chlorure de plomb.

Le volume spécifique du plomb est de 114

— — du chlore 196

— — du chlorure de plomb. . . 310

Si maintenant nous voulons connaître le poids spécifique du chlorure de plomb; nous poserons:

$$d = \frac{1736}{310} = 5,60.$$

L'expérience a donné les nombres suivants : 5,68, 5,80 Karsten, 5,24, 5,34, Monro.

Le calcul précédent nous met à même d'évaluer la justesse des diverses pesées qui ont été faites, et nous permet de corriger la densité obtenue des quelques erreurs qu'il est impossible d'éviter.

Cet exemple suffit pour donner une idée des calculs, d'ailleurs fort simples, de M. Kopp.

Je vais maintenant rapporter ici quelques-uns des tableaux de densités qui ont été calculés par lui.

Première série. — Cl² = 196.

CHLORURES.	POIDS atomiques.	FORMULES.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Argent.	1794	Ag + Cl ²	130 + 196 = 326	5,50	5,50, 5,57 Karsten; 5,55 Boullay; 5,13 Hérath.
Plomb.	1736	Pb + Cl ²	114 + 196 = 310	5,60	5,68, 5,80 Karsten; 5,24, 5,34 Monro.
Baryte.	1299	Ba + Cl ²	143 + 196 = 339	3,83	3,86 Boullay; 3,70 Karsten.
Soude.	733	Na + Cl ²	130 + 196 = 326	2,25	2,26 Mohs; 2,15 Kopp; 2,08 Karsten.

Deuxième série. — Cl² = 245.

CHLORURES.	POIDS atomiques.	FORMULES.	VOLUME spécifique calculé.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ OBSERVÉE.
Cuivre. . . .	1234	2Ca + Cl ²	88 + 245 = 333	3,70	3,68 Karsten.
Mercure. . . .	1708	Hg + Cl ²	93 + 245 = 338	5,05	5,14 Gmelin; 5,42 Boullay; 5,40 Karsten.
	2974	2Hg + Cl ²	186 + 245 = 431	6,90	6,99 Karsten; 6,71 Hérath; 7,14 Boullay.
Ammonium.	669	Am + Cl ²	218 + 245 = 463	1,44	1,45 Wattson; 1,50 Kopp; 1,53 Mohs.
Calcium. . . .	698	Ca + Cl ²	60 + 245 = 305	2,29	2,21, 2,27 Boullay; 1,92 Karsten.
Potassium. .	932	K + Cl ²	234 + 245 = 479	1,94	1,94 Kopp; 1,92 Karsten.
Strontium. . .	989	Sr + Cl ²	108 + 245 = 353	2,80	2,80 Karsten.

Je me borne à ces deux tableaux qui me paraissent suffisants pour mettre en évidence le rapport qui existe entre les densités calculées d'après les suppositions que j'ai citées plus haut, et celles qui ont été déterminées par l'expérience.

M. Kopp a dressé des tableaux tout pareils pour les carbonates, azotates, sulfates, chromates, et pour les oxydes.

Il résulterait donc des recherches de M. Kopp que plusieurs métaux entreraient en combinaison sans changer de volume; que d'autres, au contraire, éprouveraient en se combinant une contraction très-forte; et enfin que l'élément négatif de la combinaison changerait toujours de volume, mais de telle manière que la contraction serait représentée par le même chiffre pour un grand nombre de combinaisons.

En jetant un coup d'œil sur les tableaux de M. Kopp, on est frappé d'une chose, c'est que certains composés que les chimistes considèrent comme très-analogues et qu'ils classent toujours les uns à côté des autres, se trouvent placés dans des séries différentes, et renfermeraient par conséquent l'élément négatif à un degré différent de condensation.

Ainsi le chlorure de potassium se trouve très-loin du chlorure de sodium, le chlorure de baryum très-loin du chlorure de strontium, ce qui est certainement fort extraordinaire.

Je cite ces faits sans prétendre cependant qu'ils doivent faire rejeter les idées de M. Kopp; mais afin de montrer qu'il y a probablement encore quelque chose à découvrir, et que la loi qui régit les change-

ments de volume des corps pendant la combinaison n'est peut-être pas encore bien connue.

La meilleure manière, ce me semble, d'arriver à connaître cette loi, consisterait à déterminer ces changements de volume; indépendamment de toute hypothèse et sans chercher encore (ce qui est sans doute fort difficile) quel est l'élément qui a subi la contraction ou la dilatation, je vais montrer qu'on arrive ainsi à des résultats qui me semblent n'être pas dénués d'importance.

Prenons un chlorure :

- Soit p le poids du chlore;
- d sa densité;
- p' le poids du métal;
- d' sa densité;
- D la densité de la combinaison donnée par l'expérience,
- Δ la densité calculée de cette dernière.

Si la combinaison a lieu sans changement de volume, nous aurons $\Delta = D$; si nous trouvons $D > \Delta$, il y a eu condensation; si au contraire $\Delta > D$, il y a eu dilatation; la formule $\frac{D - \Delta}{D}$ exprimera le coefficient

de contraction de la combinaison, $\frac{\Delta - D}{D}$ exprimerait au contraire le coefficient de dilatation; j'ai calculé le coefficient de contraction de quelques sels, en me servant, pour déterminer la densité de la combinaison d'après celle de ses éléments, de la formule suivante :

$$\Delta = \frac{(p + p') dd'}{pd' + p'd}$$

Chlorures. J'ai supposé que la densité du chlore était

de 1,35. Faraday a trouvé 1,33 pour le chlore liquide, M. Kopp admet 1,38.

Les résultats du calcul sont les suivants .

CHLORURES.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.	COEFFICIENT de contraction.
Chl. de potassium.	1,038	2,028	0,488
— de sodium.	1,117	2,180	0,487
— de baryum.	2,517	3,860	0,347
— de strontium.	1,906	2,940	0,351
— de calcium.	1,444	2,240	0,355
— de plomb.	3,938	5,800	0,296
— d'argent.	3,891	5,550	0,298

Comme on le voit, en calculant ainsi le coefficient de contraction des chlorures, on arrive à ce résultat fort curieux, que ceux de ces composés qui ont le plus d'analogie au point de vue chimique, ont subi sensiblement le même changement de volume. Ici le chlorure de potassium se place tout naturellement à côté de celui de sodium, celui de baryum à côté du chlorure de strontium, etc.

SULFATES.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.	COEFFICIENT de contraction.
Sulfate de magnésie	2,266	2,610	0,147
— de zinc	2,920	3,400	0,141
— de cuivre.	2,995	3,516	0,149
— de baryte	3,422	4,450	0,233
— de strontiane.	2,901	3,770	0,230
— de chaux.	2,368	3,102	0,236
— de plomb.	4,699	6,235	0,246

Ici la même loi se vérifie, on voit en même temps que la solubilité des sels a une influence bien caractérisée, car les sulfates insolubles ont tous sensiblement le même coefficient de contraction.

CARBONATES.	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.	COEFFICIENT de contraction.
Carbonate de baryte	2,456	4,565	0,461
— de strontium	1,946	3,610	0,460
— de chaux	1,421	2,710 (Spath)	0,475
— de plomb	3,466	6,450	0,462
— d'argent	3,289	6,080	0,459
— de cadmium	2,396	4,455	0,462
— de magnésie	1,292	2,966	0,564
— de manganèse	1,690	3,691	0,542
— de zinc	1,844	4,445	0,585

J'ai supposé la densité de l'acide carbonique = 0,83.

Ne connaissant pas la densité de l'acide azotique anhydre, je n'ai pas pu étendre ces calculs aux azotates.

Désirant étendre ces calculs à un plus grand nombre de composés, je me suis occupé tout d'abord de déterminer, aussi exactement que je l'ai pu, les densités de ceux que je voulais examiner sous ce point de vue; l'une des conditions les plus essentielles pour arriver à des résultats aussi sûrs que possible, consistait à choisir des combinaisons ne renfermant que des éléments dont la densité pût être connue avec certitude.

J'ai choisi de préférence les combinaisons des oxydes, et des sels anhydres avec l'eau; ici en effet la densité des éléments de la combinaison pourrait être détermi-

née d'une manière sûre; et les résultats du calcul pouvaient dès lors avoir plus de valeur.

Je rapporterai tout à l'heure un assez grand nombre de densités que j'ai déterminées avec beaucoup de soin; mais je vais tout d'abord présenter quelques considérations générales sur la détermination des densités elles-mêmes.

Rien n'est plus facile en apparence, que la détermination du poids spécifique d'un corps solide; mais si l'on jette un coup d'œil sur les résultats obtenus par les divers auteurs qui s'en sont occupés, on sera frappé de l'énorme différence que présentent les résultats obtenus par ceux-ci. Les nombres qui représentent la pesanteur spécifique d'un même corps, varient déjà par le premier chiffre: c'est qu'effectivement cette détermination en apparence si simple, puisqu'elle ne se compose que de quelques pesées exécutées avec soin sur des corps très-purs, se trouve entourée d'une multitude de difficultés qu'il faut éviter avec soin si l'on veut arriver à des résultats comparables.

Je vais citer quelques densités prises par différents auteurs sur les mêmes corps, pour montrer jusqu'où peut aller l'erreur que l'on peut commettre, en négligeant quelques précautions que je décrirai bientôt.

Chlorure d'argent	{ 5,13 Herapath.
	{ 5,57 Karsten.
Protochlorure de mercure.	{ 6,71 Herapath.
	{ 7,14 Boullay.
Chlorure de calcium.	{ 2,27 Boullay.
	{ 1,92 Karsten.
Oxyde d'argent.	{ 7,14 Herapath.
	{ 7,25 Boullay.
	{ 8,26 Karsten.

On conçoit facilement, d'après ces quelques exemples, que le calcul des changements de volume qu'éprouvent les corps pendant la combinaison, ne conduira jamais à des résultats comparables, tant que les nombres qui expriment les densités des éléments de la combinaison elle-même, n'auront pas été déterminés avec plus de certitude.

Les causes d'erreur que doit éviter celui qui veut prendre la densité d'un corps solide, sont fort nombreuses : et quoiqu'elles soient parfaitement connues, et se trouvent indiquées dans tous les ouvrages de physique, je crois devoir les rappeler, pour insister plus particulièrement sur celles qu'il est plus important d'éviter, ou dont il faut tenir compte, s'il est impossible de les éviter.

La structure du corps peut faire varier de beaucoup sa densité, quoique sa nature reste la même; ainsi le carbonate de chaux rhomboïdal a une densité de 2,70 à 2,72; tandis que la densité de l'arragonite varie de 2,93 à 3,00.

Des différences aussi notables dans la densité d'un même corps se présentent rarement. Il faut, pour qu'elles aient lieu, que le corps soumis à l'expérience soit dimorphe.

Tous les corps susceptibles de cristalliser d'une manière régulière peuvent avoir une pesanteur spécifique bien différente suivant l'état dans lequel on les prend; M. Beudant a prouvé, il y a déjà longtemps, que les petits cristaux ont en général un poids spécifique plus élevé que ceux qui ont un grand volume; et comme les petits cristaux sont ordinairement ceux dont la forme est la plus régulière, il en résulte que la den-

sité est d'autant plus forte, que le corps est cristallisé plus régulièrement.

Les gros cristaux sont le plus souvent formés par la réunion de petits cristaux qui laissent entre eux des intervalles plus ou moins considérables, qui doivent diminuer la densité.

Cette cause d'erreur peut être parfaitement évitée, en ayant le soin de réduire le corps en poudre; alors les différences que la structure des corps amenait dans la densité disparaissent d'une manière à peu près complète.

Les expériences de M. Beudant prouvent donc qu'on obtient le maximum de densité en prenant des corps cristallisés aussi régulièrement que possible; mais ces expériences n'ayant été faites que sur des substances minérales prises toutes formées dans la nature, j'ai pensé qu'il ne serait peut-être pas inutile de rechercher si quelque chose de semblable n'aurait pas lieu pour les composés que le chimiste prépare dans son laboratoire, et dont il prend la densité sous des formes qui peuvent être très-variables. J'ai fait dans ce but quelques expériences qui m'ont conduit exactement au même résultat que celui qu'avait obtenu M. Beudant, dont je viens de citer le travail.

Les précipités amorphes que prépare le chimiste, ont une densité bien différente de celle des substances de même nature qu'on peut se procurer à l'état cristallisé.

Le sulfate de baryte naturel, cristallisé, a une densité de 4,440.

J'ai trouvé celle du sulfate de baryte précipité constamment beaucoup plus faible; la moyenne des pesées

que j'ai faites, conduit à lui attribuer seulement une densité de 4,077.

La densité du sulfate cristallisé de strontiane est de.	3,95
J'ai trouvé pour celle du sulfate précipité.	3,72
La densité du protochlorure de mercure cristallisé est de. . .	7,854
Celle du précipité blanc.	7,153
La densité du carbonate de chaux précipité est de.	2,611
Celle du spath d'Islande.	2,720
Celle de l'arragonite.	3

Comme on le voit, les corps à l'état amorphe ont en général une densité un peu trop faible; la cristallisation paraît rapprocher davantage les molécules des corps les unes des autres; elle diminue probablement leur porosité, et la pesanteur spécifique en devient plus forte.

Le charbon végétal très-pur a, d'après M. Persoz, une densité de.	1,755
Le graphite, de	2,321
Le diamant, de	3,55

Et c'est toujours le corps cristallisé dont la densité est la plus forte.

Il est évident maintenant que pour obtenir des densités aussi vraies et aussi comparables que possible, il faut opérer sur des corps cristallisés, et choisir les cristaux les plus réguliers qu'on aura pu se procurer; si l'on compare la densité d'un sel cristallisé à celle d'un autre sel amorphe, pour tâcher de connaître les rapports qui pourraient exister entre ces deux densités, on se place dans le cas le plus défavorable pour observer ces rapports.

Il existe cependant un grand nombre de composés que le chimiste ne peut pas faire cristalliser d'une manière facile; il peut à la vérité prendre ces corps cristallisés dans la nature, mais il est malheureusement assez rare que les minéraux aient une pureté suffisante pour qu'on puisse les faire servir à des expériences délicates et précises.

Il arrive donc assez souvent que celui qui s'occupe de recherches sur les densités, se trouve obligé d'opérer sur des corps non cristallisés, et dont la densité est par conséquent trop faible. Voyons alors quelles sont les précautions à prendre pour approcher autant que possible de la densité réelle de ceux-ci. Certains corps tels que le baryte, la strontiane caustiques, se présentent sous forme d'une masse poreuse, et condensent dans leurs pores une assez forte quantité d'air; la précaution de les réduire en poudre est absolument indispensable, si l'on veut obtenir leur véritable pesanteur spécifique; on peut encore enlever l'air condensé dans les pores de ces corps, en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique le flacon renfermant le corps pesé dans l'air et plongé dans le liquide qui sert à prendre la densité; ce liquide doit d'ailleurs être d'une nature telle qu'il puisse donner des vapeurs sans que sa densité change d'une manière appréciable.

J'ai dit plus haut qu'il était bon de réduire le corps en poudre, mais je dois signaler encore une précaution qu'il est indispensable d'observer pour obtenir des poids spécifiques aussi sûrs que possible; cette précaution consiste à séparer de la poudre qu'on a préparée la partie la plus ténue; si l'on néglige cette précaution, celle-ci vient nager à la surface du liquide

et l'on éprouve les plus grandes difficultés pour la faire précipiter au fond.

Il est encore une autre cause d'erreur dont les divers auteurs qui ont fait des expériences sur les pesanteurs spécifiques, ont paru se préoccuper très-peu, c'est le plus ou moins de perméabilité du corps dont on veut prendre la densité, pour le liquide qui sert à prendre cette dernière : cette circonstance que tous les corps ne sont pas pénétrés par un même liquide avec la même facilité, me paraît devoir être sérieusement prise en considération par les personnes qui veulent déterminer des densités ; il est évident en effet que si un corps est facilement perméable au liquide dans lequel on le plonge, la quantité de liquide déplacé par ce dernier indiquera avec exactitude et presque immédiatement le volume du corps ; si au contraire celui-ci ne se laisse pénétrer par le liquide qu'avec beaucoup de lenteur, il en déplacera d'abord une quantité trop forte, et cette quantité diminuera peu à peu jusqu'au moment où le corps aura été pénétré, par le liquide, dans toute son épaisseur ; si l'on n'attend pas ce moment pour faire les pesées, on s'exposera à calculer la densité du corps d'après des nombres qui ne seront pas d'une exactitude rigoureuse.

Il se présente enfin une autre cause d'erreur que celui qui prend des densités, et qui veut comparer entre elles celles de plusieurs corps, ne peut pas éviter ; celle-ci est inhérente à la nature même de ces corps : les divers composés que nous étudions, ont chacun leur coefficient particulier de dilatation, leurs volumes ne sont donc pas rigoureusement comparables à une même température ; il faudrait, d'après M. Kopp,

examiner à des températures correspondantes les corps dont on veut comparer les volumes ; mais ces températures correspondantes ne nous sont pas connues, et nous n'avons encore aucun moyen de les déterminer d'une manière certaine.

Je vais maintenant rapporter les pesanteurs spécifiques d'un assez grand nombre de sels, que j'ai examinés en prenant toutes les précautions que je viens d'indiquer.

J'ai eu soin dans toutes ces déterminations d'éviter l'erreur qui aurait pu provenir de ce que les corps solides s'échauffent quand on vient à les mouiller, ainsi que l'a observé M. Pouillet. Les substances étant placées dans le liquide, le flacon qui les renfermait restait plongé dans l'eau pendant un temps assez long pour que l'équilibre de température s'établît.

Acide iodique.	4,250
— arsénieux.	3,884
— arsénique.	4,250
Oxydes baryte.	5,575
— strontiane.	4,577
— chaux.	3,180
— alumine.	4,154
Protoxydes de zinc.	5,612
— de plomb.	9,361
— d'argent.	7,475
Bioxyde de cuivre.	6,322
Chlorures anhydres de potassium.	2,028
— de sodium.	2,180
— de baryum.	3,860
— de strontium.	2,960
— de calcium.	2,245
Proto de fer.	2,528
Iodures de potassium.	3,056
— de sodium.	3,450

Iodures de baryum	4,917
— de plomb	6,384 fondu.
— de mercure	6,250 cristal.
— d'argent	5,500
Sulfure de potassium de Berthier.	2,130
— de sodium	2,471
Carbonate de potasse.	2,267
— de soude.	2,501
— de baryte	4,565
Sulfate de potasse.	2,625
— de soude.	2,629
— d'ammoniaque.	1,798 cristall.
— strontiane.	3,770
— plomb.	6,235
— chaux.	3,102
— magnésie.	2,610
— fer.	2,841
— zinc.	3,401
— cuivre.	3,516
— argent.	5,410
Nitrate de soude.	2,260
— de baryte.	3,200
— de strontiane.	2,857
— de chaux.	2,240
— de plomb.	4,581
Hydrate de potasse	2,044
— de soude.	2,130
— H ² O de baryte.	4,495
— H ² O de strontiane.	3,625
— 8H ² O de baryte	2,288
— 9H ² O de strontiane	1,911
— 8H ² O d'alumine.	1,786
— H ² O d'oxyde de zinc.	3,434
— de chaux.	2,292
Chlorure cristallisé de baryum.	3,166
— de strontium.	1,920
— de calcium.	1,635
— de magnésium.	1,558
Proto de fer.	1,926
Sulfate crist. de soude.	1,520
— de chaux.	2,337

Sulfate crist. de magnésie.	1,752
— d'alumine.	1,569
— de fer.	1,904
— de zinc.	2,045
— de cuivre.	2,286
Nitrate crist. de strontiane.	2,113
— de chaux.	1,780
Borax anhydre.	2,367
— cristallisé.	1,692

Comme on le voit, les nombres qui représentent la plupart des densités qui j'ai déterminées se rapprochent beaucoup de ceux qui avaient été trouvés par les observateurs qui se sont le plus occupés de ce sujet, celles-ci sont peut-être généralement un peu plus fortes, quelques-unes s'éloignent même beaucoup de celles qui ont été prises ; ce sont surtout celles de la baryte et de la strontiane, Karsten a trouvé :

Pour la densité de la baryte.	4,733
Pour celle de la strontiane.	3,932

tandis que j'ai trouvé :

Pour la baryte.	5,542
Pour la strontiane.	4,698

J'ai vérifié à plusieurs reprises l'exactitude de mes pesées ; j'ai pris la densité de la baryte en me servant d'échantillons que j'avais préparés avec le soin le plus minutieux ; j'en ai fait autant pour la strontiane ; et je crois pouvoir affirmer que les densités observées par Karsten sont beaucoup trop faibles : les raisons que j'ai données plus haut me paraissent expliquer suffisamment ces différences pour qu'il soit inutile d'y revenir maintenant.

Parmi les corps dont j'ai déterminé la densité, il en est quelques-uns dont l'étude m'a conduit à rectifier

une erreur qui avait été commise par Kopp, dans son beau travail sur les changements de volume qu'éprouvent les corps pendant la combinaison.

On trouve en effet dans le travail de M. Kopp une exception à la loi générale qui régit les changements de volume produits par la combinaison ; cette exception aurait lieu d'après lui pour tous les iodures, à part celui de potassium ; la densité des iodures, déterminée par le calcul, est généralement plus forte que celle que fournit l'expérience. Mes résultats prouvent d'une manière incontestable que les iodures de sodium et de baryum se comportent comme celui de potassium, c'est-à-dire que leur poids spécifique réel est plus grand que celui qu'indiquerait le calcul d'après celui de leurs éléments. J'ai pris le poids spécifique des iodures de plomb et d'argent à l'état pulvérulent, tels qu'on les obtient par précipitation ; j'ai pris aussi la densité de ces iodures après les avoir fondus par la chaleur ; et la densité des iodures fondus a toujours été plus forte que celle des iodures pris à l'état pulvérulent ; c'est qu'effectivement ces iodures, en se refroidissant, affectent une forme cristalline ; ils passent de l'état amorphe à l'état cristallisé, et leur densité doit augmenter.

J'ai trouvé en effet pour la densité de l'iodure de plomb fondu 6,384 ; celle de l'iodure, en poudre bien sèche, était de 5,746, nombre bien inférieur au précédent ; quoi qu'il en soit, la densité des iodures fondus est toujours inférieure à la densité de ces iodures telle qu'on peut la déterminer par le calcul.

Revenons maintenant aux changements de volume qu'éprouvent les corps en se combinant.

Prenons les composés qui résultent de l'union des oxydes anhydres avec l'eau. La potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie, l'alumine, forment avec l'eau des combinaisons bien définies et qui affectent la forme solide.

La difficulté d'obtenir de la potasse et de la soude anhydres m'a fait renoncer à leur examen ; je vais donc rapporter le résultat de mes recherches sur les autres oxydes que je viens d'indiquer.

	DENSITÉ observée.	DENSITÉ calculée.	COEFFICIENT de contraction.
Hydrate de baryte ($\text{BaO} + \text{H}^2\text{O}$).	4,495	3,766	0,162
— de strontiane ($\text{SrO} + \text{H}^2\text{O}$).	3,625	3,025	0,165
— de chaux ($\text{CaO} + \text{H}^2\text{O}$) . . .	2,292	2,092	$0,089 \times 2 = 0,174$
— de magnésie (brucite) . . .	2,336 (Beudant)	1,920	0,178
— d'alumine (gypsite)	2,400 (Beudant)	1,989	0,171
— d'alumine ($\text{Al}^2\text{O}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$).	1,786	1,459	0,183
— de zinc ($\text{ZnO} + \text{H}^2\text{O}$)	3,434	2,760	0,196
— cristallisable de baryte ($\text{BaO} + 8\text{H}^2\text{O}$)	2,288	1,727	0,244
— de strontiane ($\text{SrO} + 9\text{H}^2\text{O}$)	1,911	1,444	0,240

Les données que nous fournissent ces quelques expériences nous offrent encore la vérification de la loi que j'ai énoncée plus haut. Les combinaisons qui se rapprochent le plus les unes des autres ont un coefficient de contraction qui est exprimé par des chiffres sensiblement égaux. Les différences qu'on observe entre ces derniers tiennent probablement à ce qu'il est impossible d'ob-

tenir des densités assez exactes pour mettre ce résultat en évidence avec plus de netteté; il faudrait à peine altérer les chiffres qui représentent les densités pour arriver à des nombres qui seraient exactement les mêmes.

Il ressort donc clairement de ces quelques expériences que les changements de volumes qu'éprouvent les corps en se combinant ont lieu dans un rapport très-simple, et il est très-probable que le coefficient de contraction de tous les composés formés par des éléments doués de propriétés chimiques analogues, unis dans la même proportion, serait exprimé par un chiffre identique si nous pouvions obtenir des densités bien comparables. Les corps dont je viens de présenter l'étude sous ce point de vue, sont presque tous amorphes, et c'est, comme je l'ai dit plus haut, une circonstance fâcheuse qui vient ôter au résultat de mes expériences toute la netteté qu'il aurait eue très-probablement s'il m'eût été possible d'opérer sur des corps bien cristallisés.

Il sera facile, en effet, de remarquer qu'il y a une coïncidence frappante entre les nombres qui expriment le coefficient de contraction des hydrates cristallisables de baryte et de strontiane. J'ai représenté la composition de l'hydrate cristallisable de baryte par $BaO + 8H^2O$, et celle de l'hydrate correspondant de strontiane par la formule $SrO + 9H^2O$. Cette composition n'est pas celle qu'admettent tous les chimistes; mais je me suis assuré qu'elle était exacte. J'ai fait avec le plus grand soin l'analyse de ces deux hydrates pour m'en assurer.

Prenons maintenant une autre série de composés, celle des chlorures :

CHLORURES.	DENSITÉ observée.	DENSITÉ calculée.	COEFFICIENT de contraction.
Chlorure de baryum ($\text{Cl}^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$).	3,166	2,718	0,141
— de strontium ($\text{Cl}^2\text{Sr} + 6\text{H}^2\text{O}$)	1,920	1,636	0,147
— de calcium ($\text{Cl}^2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$).	1,635	1,405	0,140
— de fer ($\text{Cl}^2\text{Fe} + 4\text{H}^2\text{O}$)	1,926	1,622	0,157

Les mêmes rapports sont encore faciles à observer ici : les écarts sont moins forts et moins nombreux que dans la série précédente, comme il était facile de le prévoir puisque les corps de la série actuelle peuvent être obtenus à l'état cristallisé.

Il y a un écart pour le chlorure de fer dont le coefficient de contraction est un peu plus fort. Ceci peut tenir encore à ce que le chlorure de fer anhydre dont j'ai pris la densité, était le protochlorure obtenu par sublimation sous forme de paillettes cristallines, tandis que les chlorures anhydres de baryum, strontium, calcium, ne cristallisent pas.

Passons maintenant à la série des sulfates.

SULFATES.	DENSITÉ observée.	DENSITÉ calculée.	COEFFICIENT de contraction.
Sulfate de soude.	1,520	1,375	0,093
— de mag. ($\text{So}^3\text{MgO} + 7\text{H}^2\text{O}$).	1,751	1,434	0,180
— de chaux.	2,331 (Beudant)	2,107	0,096
— de zinc ($\text{So}^3\text{ZnO} + 7\text{H}^2\text{O}$).	2,036	1,658	0,171
— de fer ($\text{So}^3\text{FeO} + 6\text{H}^2\text{O}$). .	1,904	1,546	0,188
— de cuiv. ($\text{So}^3\text{CuO} + 5\text{H}^2\text{O}$).	2,286	1,846	0,192

Je n'ai pas examiné les azotates sous le même point de vue; en effet, les azotates qui renferment de l'eau combinée sont peu nombreux, et la composition de ceux que l'on peut obtenir n'a pas été établie pour tous d'une manière bien sûre; il eût fallu, pour étudier les nitrates, comme je viens de le faire pour les sels précédents, analyser presque tous les sels soumis à l'expérience et commencer par bien établir leur composition avant de comparer leurs densités; il m'a été impossible d'entreprendre maintenant un travail aussi long et aussi difficile.

Les faits que je viens de signaler suffiront, je pense, pour montrer qu'une loi dont l'expression doit être assez simple régit le phénomène de la contraction pendant la combinaison; les changements de volume paraissent être sensiblement les mêmes pour tous les composés analogues formés par la combinaison de l'eau avec un oxyde ou un sel anhydre.

Si l'on rapproche le résultat de mes expériences de celui des calculs que j'ai donnés plus haut, et qui conduisent à la même conséquence, on ne pourra manquer d'apercevoir que cette loi se vérifie non-seulement lorsqu'il s'agit des combinaisons de l'eau avec les oxydes ou les sels anhydres, mais qu'elle se vérifie aussi pour les combinaisons des acides anhydres avec les bases; et même pour les combinaisons des métalloïdes avec les métaux qui constituent les sels haloïdes.

On voit d'ailleurs que cette loi se vérifie d'autant mieux que les deux corps dont on examine les changements de volume ont de plus grands rapports entre eux (considérés au point de vue chimique). Si cette

loi était applicable dans toute sa rigueur, il est évident qu'il serait facile de déterminer par un calcul fort simple la densité d'un sel, d'après celle d'un autre sel du même genre, si toutefois les deux sels, celui dont on connaît la densité, et celui dont on veut calculer cette dernière ont de très-grands rapports entre eux.

Je suppose, par exemple, qu'on veuille déterminer par le calcul la densité du chlorure de sodium; en partant de la densité connue du chlorure de potassium, on calculera la densité du chlorure de sodium d'après celle de ses éléments; on la trouvera égale à 1,117, nombre qui est très-éloigné de celui que fournit l'expérience; son volume sera égal à 0,895, les éléments du chlorure de potassium se contractent en se combinant de 0,485. Si nous supposons qu'il en est de même de ceux du chlorure de sodium, nous aurons le volume de ce dernier sel. Établissant la proportion $1 : 0,488 :: 0,895 : x$, on trouve $x = 0,446$; si de 0,895 on retranche 0,446, on obtient pour reste 0,449 qui exprime le volume réel du chlorure de sodium, d'où l'on déduit en vertu de la formule $2d = \frac{P}{v} d = 2,227$.

Or, la moyenne de toutes les pesées qui ont été faites conduit au nombre 2,169, nombre qui se rapproche, comme on le voit, autant qu'on pouvait s'y attendre de celui qui été déterminé par le calcul.

Si, partant de la densité connue du chlorure de baryum, on cherche à déterminer celle du chlorure de strontium, on trouvera pour cette dernière 2,865.

L'expérience a donné 2,860.

On trouvera pour le chlorure de calcium, en partant de la densité du chlorure de strontium, 2,169.

L'expérience a donné 2,210; 2,270; 1,92; 2,169.

En moyenne 2,148.

La densité du chlorure d'argent, calculée d'après celle du chlorure de plomb, sera de 5,5 24.

L'expérience a donné 5,540; 5,570; 5,550; 5,130.

En moyenne 5,437.

Comme on le voit, le calcul est toujours d'accord avec l'expérience.

Nous trouverions de même dans la série des sulfates :

Sulfate de baryte 4,450, condensation 0,233, densité calculée du sulfate de strontiane 3,787.

L'expérience a donné 3,770.

Si nous essayons maintenant de calculer celle du sulfate de chaux d'après celle du sulfate de strontiane, nous trouverons 3,078 pour la densité du sulfate de chaux anhydre; l'expérience a donné 2,945.

La densité du sulfate de magnésie, calculée d'après celle du sulfate de chaux, supposée 3,078, serait de 2,949; l'expérience a donné 2,610, nombre fort éloigné du précédent, et qui indique une condensation plus forte dans le sulfate de chaux que dans le sulfate de magnésie; si l'on jette un coup d'œil sur le tableau dans lequel j'ai représenté les coefficients de contraction des sulfates anhydres; on ne tardera pas à s'apercevoir qu'il existe une relation évidente entre la solubilité des sels et la grandeur de leur coefficient de contraction, celui-ci paraît être plus grand pour les sels insolubles que pour les sels solubles; on comprend alors pourquoi le calcul se trouve en défaut lorsqu'on cherche la densité d'un sel soluble

d'après celle d'un sel du même genre, ayant beaucoup de rapport avec lui; mais, étant insoluble ou peu soluble, la possibilité de calculer, ainsi que je viens de l'indiquer, la densité d'un sel, d'après celle de ses éléments et la densité connue d'un sel du même genre, se trouve limitée au cas où les deux sels que l'on considère sont tous les deux solubles ou tous les deux insolubles; et l'on approchera d'autant plus de la vérité que l'on aura choisi deux sels présentant moins de différences dans leur solubilité.

Je ne me dissimule pas toute l'imperfection de mes recherches; je suis loin de les croire à l'abri de toute objection, mais je m'estimerai heureux si les rapprochements que je viens de faire sont jugés dignes d'exciter l'attention des physiciens et des chimistes, et provoquent de nouvelles expériences qui, faites par des hommes plus habiles, pourraient décider cette question qui me paraît fort intéressante.

Il me semble en effet que l'étude des changements de volume qu'éprouvent les corps pendant la combinaison, se lie de très-près au dégagement de chaleur qui a lieu pendant l'accomplissement de cette dernière; toutes les dilatations s'accompagnent effectivement d'une absorption de calorique, qui doit être mis en liberté s'il se produit, au contraire, une contraction.

Il eût été fort curieux sans doute de chercher à savoir si dans le cas où la combinaison de deux corps détermine une dilatation au lieu d'une contraction, comme cela a lieu pour les iodures, les coefficients de dilatation des diverses combinaisons les plus ana-

logues étaient sensiblement les mêmes; je n'ai fait à ce sujet qu'un trop petit nombre d'expériences pour pouvoir affirmer qu'il en est ainsi; je puis seulement dire, dès à présent, que les iodures de sodium et de baryum ont un poids spécifique plus élevé que celui qu'indique le calcul; ceci est entièrement en contradiction avec les expériences de M. Kopp.

Je ne quitterai pas le sujet des changements de volume sans dire un mot sur l'exactitude probable des nombres dont je me suis servi pour calculer les coefficients de contraction des corps simples ou composés: je me suis servi quelquefois pour établir ces derniers des densités déterminées par Kopp, à l'aide du simple calcul; c'est ainsi que j'ai adopté le nombre 4,55 comme représentant la densité du baryum, le nombre 2,86 comme représentant celle du strontium, quoique rien ne prouve l'exactitude de ces nombres; je crois cependant pouvoir en justifier l'emploi, par quelques considérations qui me semblent prouver que ces nombres suffisaient pour le but que je m'étais proposé.

Il me paraît démontré par le grand nombre de faits que j'ai cités dans le cours de ce travail, que les corps qui jouissent de propriétés analogues, éprouvent sensiblement le même changement de volume lorsqu'ils entrent en combinaison; si donc l'on calcule la densité de deux métaux très-rapprochés l'un de l'autre par leurs propriétés chimiques, par exemple celle du baryum et du strontium, d'après celle de leurs oxydes, ou d'un de leurs composés, quel qu'il soit, pourvu que le même composé serve à déterminer les deux den-

sités que l'on veut connaître, les densités ainsi déterminées par le calcul, quoique différentes peut-être des véritables densités de ces deux métaux, n'en seront pas moins dans les mêmes rapports que ces dernières; ce qui conduit à penser que les rapports que j'ai signalés plus haut, quoique déterminés à l'aide de densités peut-être inexactes, existeraient très-probablement encore s'ils étaient déterminés à l'aide de leurs densités réelles.

J'ai fait aussi un grand nombre d'expériences pour déterminer les changements de volume qui ont lieu pendant la dissolution des acides, des oxydes, ou des sels dans l'eau; j'avais pour but de résoudre les questions suivantes :

1° La solution d'une des substances précédentes dans l'eau, est-elle accompagnée constamment d'un changement de volume?

2° Dans quel sens a lieu ce changement de volume?

3° La solution des matières solubles dans l'eau, est-elle le résultat de l'interposition pure et simple des particules du corps dissous entre celles du dissolvant, et doit-on l'envisager comme un phénomène purement physique, ou bien faut-il l'assimiler en tout point aux actions chimiques ordinaires.

M. Lonchamps a publié, sur ce sujet, un travail qui se trouve inséré dans le numéro de septembre des Annales de Chimie et de Physique pour l'année 1842.

Les expériences de M. Lonchamps l'ont conduit à admettre que tous les corps, en passant de l'état liquide à l'état solide, prenaient de l'expansion con-

trairement à ce que pensent les physiciens et les chimistes.

Il admet, comme conséquence de cette loi, que la cristallisation des corps n'est pas, comme on le pense généralement, le résultat de l'attraction de leurs molécules, mais bien au contraire le résultat de leur répulsion.

Enfin, dans ce même mémoire, M. Longchamps émet l'opinion, que l'eau de combinaison que les chimistes admettent dans certains sels cristallisés, est tout simplement de l'eau interposée, et non combinée chimiquement.

Je reviendrai sur le travail de M. Longchamps après avoir rapporté les expériences qui me sont propres, j'en discuterai alors en peu de mots les points les plus essentiels.

Je n'ai fait qu'un petit nombre d'expériences sur la solution des acides, le changement de volume qui a lieu pendant la solution de l'acide sulfurique dans l'eau, est parfaitement connu des chimistes, il a été déterminé avec beaucoup d'exactitude par plusieurs observateurs, et je n'ai pas cru devoir m'en occuper de nouveau.

Je me suis assuré que la solution de l'acide phosphorique dans l'eau, s'accompagnait aussi d'une diminution notable de volume; il en est de même pour l'acide iodique et pour l'acide arsénique. La petite quantité de ces acides anhydres dont j'ai pu disposer pour mes expériences, ne me permettant pas de considérer les chiffres que j'ai obtenus comme très-exacts, je ne les rapporte pas ici; je me borne à signaler le fait de la

diminution de volume comme n'étant pas douteux.

1. *Hydrate de potasse* (potasse à l'alcool chauffée au rouge). Solution renfermant 21,43 p. 100 de potasse sèche :

Densité observée.	1,188
— calculée.	1,120
Coefficient de construction. . .	0,857

2. *Hydrate de soude*. Solution renfermant 14,61 p. 100 de soude sèche :

Densité observée.	1,154
— calculée.	1,085
Coefficient de contraction. . .	0,059

3. *Baryte*. Eau de baryte renfermant 3,806 p.100 de baryte anhydre :

Densité calculée.	1,0326
— observée.	1,0473
Coefficient de contraction. . .	0,0140

4. *Chlorure de potassium*. Solution renfermant 26,27 p. 100 de sel :

Densité observée.	1,1803
— calculée.	1,148
Coefficient de contraction. . .	0,0278

5. Une deuxième expérience faite sur une solution renfermant 26,27 p. 100 de sel a donné :

Densité observée.	1,179
— calculée.	1,146
Coefficient de contraction. . .	0,0279

6. *Sel marin*. Solution renfermant 9,78 p. 100 de sel sec :

Densité observée. 1,0640
— calculée. 1,0131
Coefficient de contraction. . 0,0503

7. Une deuxième expérience faite sur une solution renfermant 26,53 p. 100 de sel a donné :

Densité observée. 1,274
— calculée. 1,202
Coefficient de contraction. . 0,0232

8. *Chlorhydrate d'ammoniaque*. Solution renfermant 26,51 p. 100 de sel :

Densité observée. 1,078
— calculée. 1,090
Il y a dilatation.

9. *Chlorure de baryum*. Solution renfermant 26,38 p. 100 de sel sec :

Densité observée. 1,352
— calculée. 1,246
Coefficient de contraction. . 0,079

10. *Chlorure de strontium*. Solution renfermant 34,81 p. 100 de sel sec :

Densité observée. 1,393
— calculée. 1,288
Coefficient de contraction. . 0,075

11. *Chlorure de calcium*. Solution renfermant 41 p. 100 de sel sec :

Densité observée. 1,475
— calculée. 1,287
Coefficient de contraction. . 0,120

12. *Iodure de potassium*. Solution renfermant 59,52
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,800
— calculée.	1,666
Coefficient de contraction. . .	0,130

13. *Iodure de sodium*. Solution renfermant 60,92
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,853
— calculée.	1,759
Coefficient de contraction. . .	0,050

14. *Sulfate de potasse*. Solution renfermant 10,35
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,042
— calculée.	1,070

Il y aurait une légère dilatation.

15. *Sulfate de soude*. Solution renfermant 10,69
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,132
— calculée.	1,071
Coefficient de contraction. . .	0,053

16. *Sulfate d'ammoniaque*. Solution renfermant 34
p. 100 de sel cristallin :

Densité observée.	1,245
— calculée.	1,174
Coefficient de contraction. . .	0,057

17. *Sulfate de magnésie*. Solution renfermant 25,5
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,250
— calculée.	1,190
Coefficient de contraction. . .	0,048

18. *Sulfate de zinc*. Solution renfermant 26,56 p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,375
— calculée.	1,312
Coefficient de contraction. .	0,038

19. *Sulfate de cuivre*. Solution renfermant 18,11 p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,211
— calculée.	1,149
Coefficient de contraction. .	0,051

20. *Azotate de potasse*. Solution renfermant 30 p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,218
— calculée.	1,186
Coefficient de contraction. .	0,026

21. *Azotate de soude*. Solution renfermant 47,8 p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,386
— calculée.	1,369
Coefficient de contraction. .	0,012

22. *Azotate de baryte*. Solution renfermant 9,63 p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,0806
— calculée.	1,0642
Coefficient de contraction. .	0,015

23. *Azotate de strontiane*. Solution renfermant 44,88 p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,509
— calculée.	1,412
Coefficient de contraction. .	0,064

24. *Azotate de plomb*. Solution renfermant 35,20
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,427
— calculée.	1,375
Coefficient de contraction. . .	0,036

25. *Phosphate de potasse*. Solution renfermant 15,4
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,131
— calculée.	1,119
Coefficient de contraction. . .	0,010

26. *Phosphate de soude*. Solution renfermant 3,87
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,040
— calculée.	2,038?
Coefficient de contraction. . .	0,000

27. *Carbonate de soude*. Solution renfermant 13,84
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,147
— calculée.	1,089
Coefficient de contraction. . .	0,050

28. *Acétate de plomb*. Solution renfermant 11,3
p. 100 de sel sec :

Densité observée.	1,203
— calculée.	1,088
Coefficient de contraction. . .	0,096

Les expériences que je viens de rapporter prouvent que la solution d'un corps dans l'eau s'accompagne, dans la presque totalité des cas, d'un changement de volume très-appreciable de l'un des deux éléments

ou peut-être de tous les deux; est-ce le dissolvant, est-ce le corps dissous qui change de volume, c'est ce qu'il serait difficile de dire d'une manière sûre.

Il est aisé de voir, d'après ce qui précède, que c'est presque toujours une diminution de volume qui a lieu. Cette diminution de volume avait déjà été observée par M. Longchamps sur la solution des sels suivants: chlorure de potassium, azotate de potasse, azotate de soude, azotate de baryte, sulfate de soude, sulfate d'ammoniaque, sulfate de cuivre, alun. J'ai trouvé, contrairement à ce qu'avait annoncé cet observateur, que le sulfate d'ammoniaque se dissolvait dans l'eau avec diminution de volume; cette différence entre nos résultats tient, sans aucun doute, au mode opératoire choisi par M. Longchamps, qui me paraît de nature à ne pouvoir pas donner de résultats d'une grande exactitude, car il suppose que la diminution de volume qu'on observe pendant la solution est proportionnelle à la quantité de sel dissous, ce qui n'a pas lieu, comme le prouve l'expérience suivante.

Une solution de chlorure de calcium saturée à 14° avait un poids spécifique de 1,376.

221 grammes de cette solution furent mêlés avec 49,75 d'eau; le mélange s'échauffa un peu; le thermomètre que j'y tenais plongé monta jusqu'à 18° ; la nouvelle solution fut examinée lorsque sa température fut redescendue jusqu'à 14° ; sa densité était alors de 1,301, calculée d'après celle de la solution précédente: elle aurait dû être de 1,281, il s'était donc produit une nouvelle contraction.

Il est évident en outre que puisque le volume dimi-

nue encore, alors que l'on ajoute de l'eau à une solution concentrée d'un sel, le changement d'état du sel qui, de l'état solide, passe à l'état liquide pendant la dissolution, ne peut plus expliquer ces changements de volume; la chaleur qui se dégage lorsqu'on étend d'eau cette solution semble en outre indiquer qu'il se produit une combinaison entre l'eau et le sel.

Il eût été curieux de rechercher quelles sont les quantités proportionnelles d'eau et de divers sels qui donnent lieu à la plus forte diminution de volume, afin de savoir si les quantités de sel et d'eau correspondraient, dans ce cas, à un nombre entier d'équivalents de l'un et de l'autre, ce qui indiquerait que la diminution de volume est probablement occasionnée par une véritable combinaison. J'ai commencé sur ce point une série d'expériences qui est encore trop peu avancée pour qu'il me soit permis d'affirmer qu'il en est ainsi.

La solution d'un corps dans l'eau n'est pas tout simplement un passage du corps soluble de l'état solide à l'état liquide, il y a certainement autre chose, et l'on comprendrait difficilement s'il n'en était pas ainsi, pourquoi certains corps sont solubles et d'autres insolubles: il faut nécessairement qu'une force que l'on peut bien comparer à l'affinité, permette au liquide de vaincre la cohésion du solide et de s'interposer entre ses molécules; si l'on se rappelle en outre que lorsque les corps se combinent le volume du composé n'est presque jamais représenté par celui des composants, qu'il y a presque toujours diminution de volume, absolument comme on l'observe dans la disso-

lution des sels; ne pourrait-on pas être tenté de comparer la dissolution de ces derniers à une véritable combinaison chimique, combinaison moins forte que la plupart de celles que nous observons ordinairement, mais qui n'en serait pas moins réelle.

On pourrait peut-être objecter à cette manière de voir qu'elle porte à penser que la combinaison entre deux ou plusieurs corps peut avoir lieu dans toutes sortes de proportions, ce qui serait contraire à tout ce que nous savons sur les lois que suivent les corps dans leur combinaison; je ne pense pas que cette objection soit valable si l'on considère la dissolution des sels dans l'eau comme une sorte de combinaison du dissolvant avec le corps dissous; rien n'empêche de considérer le dissolvant comme divisé en deux parties bien distinctes : l'une combinée, ce serait celle, par exemple, qui donnerait la plus grande diminution de volume avec une quantité déterminée de sel; et l'autre simplement interposée, ce serait celle qu'on peut ajouter en excès sans produire une nouvelle contraction. Il me sera facile de montrer que cette manière de voir n'est pas dépourvue de probabilité; en citant un passage de M. Dumas sur ce sujet, on verra que l'opinion de ce savant professeur sur ce sujet se rapproche beaucoup de celle que je viens d'émettre.

« La force en vertu de laquelle la solution s'effectue, doit être supérieure à la cohésion d'un liquide » et d'un solide, ou bien à la cohésion de deux liquides, ou bien enfin à la cohésion d'un liquide et à la répulsion des particules d'un gaz; elle ressemble donc par son énergie à la force qui détermine les ac-

» tions chimiques, elle en diffère seulement parce
» qu'elle n'a pas de limites dans ses effets appa-
» rents.

» Nous serons tout à fait convaincus que la disso-
» lution diffère peu ou point de la combinaison, si
» nous cherchons à nous représenter l'état des molé-
» cules après qu'elle s'est opérée : il doit s'établir sans
» aucun doute un état d'équilibre qui amène les mo-
» lécules négatives du corps dissous auprès des molé-
» cules positives du dissolvant, et réciproquement, une
» fois que les premières molécules du dissolvant sont
» placées, elles déterminent l'arrangement de celles
» qu'on vient ajouter successivement. On voit par là
» que dans toute dissolution les molécules du dissol-
» vant prennent une position déterminée par la nature
» du corps dissous ; celles qui en sont très-rappro-
» chées se trouvent dans le même cas que si elles
» étaient réellement combinées, bien qu'il ne soit pas
» impossible qu'à une certaine distance la réaction du
» corps dissous devienne insensible, les molécules du
» dissolvant se disposant les unes à l'égard des autres
» comme si elles étaient libres, auquel cas il n'y aurait
» plus combinaison.

» Dans toute dissolution, on pourrait donc dis-
» tinguer des molécules combinées, c'est-à-dire dis-
» posées dans un ordre déterminé par la nature du
» corps dissous, et des molécules interposées dont
» l'arrangement ne serait subordonné qu'à l'action
» propre des premières molécules du dissolvant ; ce qui
» caractériserait la dissolution, c'est que les dernières
» molécules combinées le seraient d'une manière si
» faible, qu'à l'égard des premières molécules interpo-

» sées, elles se trouveraient à peu près dans les mêmes
» rapports que si elles étaient libres les unes et les
» autres; le passage étant gradué et insensible, le
» mélange indéfini n'aurait rien qui dût surpren-
» dre, etc. »

Cette manière d'envisager le phénomène de la dissolution me paraît expliquer tous les faits d'une manière satisfaisante; elle permettait de prévoir les changements de volume qui ont lieu pendant l'accomplissement de cette dernière; je suis persuadé qu'une étude plus complète et plus approfondie de ces changements de volume ne ferait que lui prêter un nouvel appui.

CONCLUSIONS.

1° La densité des corps est d'autant plus forte qu'ils sont plus régulièrement cristallisés, ainsi que l'avait déjà vu M. Beudant.

2° Lorsque deux corps se combinent, le volume de la combinaison n'est pas représenté par la somme des volumes des composants; il se produit le plus ordinairement une condensation, plus rarement une dilatation.

3° Les coefficients de contraction de divers composés appartenant au même genre, sont exprimés ordinairement par des chiffres qui sont presque les mêmes pour ceux de ces composés qui ont le plus d'analogie au point de vue chimique.

4° La solution des acides, des oxydes, ou des sels dans l'eau, donne lieu à des changements de volume que l'on peut comparer à ceux qui ont lieu pendant la combinaison.



Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences
de Paris.

DUMAS.

Le 5 octobre 1844.

Permis d'imprimer :

*L'Inspecteur général des études, chargé de l'administration
de l'Académie de Paris.*

ROUSSELLE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
Rue Racine, 28, près de l'Odéon.