

# ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

B. C. DAMIEN

## Recherches sur le pouvoir réfringent des liquides

*Annales scientifiques de l'É.N.S. 2<sup>e</sup> série*, tome 10 (1881), p. 233-304

<[http://www.numdam.org/item?id=ASENS\\_1881\\_2\\_10\\_\\_233\\_0](http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1881_2_10__233_0)>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1881, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

# RECHERCHES

SUR LE

## POUVOIR RÉFRINGENT DES LIQUIDES,

PAR M. B.-C. DAMIEN,  
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE,  
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ,  
MAÎTRE DE CONFÉRENCES DE PHYSIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

---

### HISTORIQUE ET INTRODUCTION.

Dans ce travail, je me suis proposé :

- 1° D'étudier la variation de l'indice de réfraction d'un liquide avec la température;
- 2° De déterminer la loi à laquelle est soumis l'indice de réfraction du mélange de deux liquides;
- 3° D'étudier au même point de vue les dissolutions salines.

J'ai étendu ces recherches au cas des liquides à l'état de *surfusion* et des dissolutions salines *sursaturées*.

Je crois devoir d'abord résumer très brièvement les travaux qui ont de l'analogie avec celui-ci. Le nombre en est tellement considérable, qu'il est impossible de les signaler tous. Je me bornerai aux plus importants, et j'aurai, d'ailleurs, l'occasion de compléter dans le courant de ce travail quelques indications trop sommaires.

Si l'on désigne par  $V$  la vitesse de propagation de la lumière dans l'air, par  $n$  l'indice de réfraction d'un corps de densité  $d$ , on a, d'après le système de l'émission,

$$\frac{n^2 - 1}{d} = \frac{4K}{V^2} = \text{const.}$$

Cette formule, établie par Laplace <sup>(1)</sup>, a été l'objet d'un grand nombre de vérifications expérimentales.

En ce qui concerne les gaz, Biot et Arago <sup>(2)</sup> trouvèrent que l'expression  $\frac{n^2-1}{D}$ , nommée *pouvoir réfringent*, était constante. Dès lors, et conformément aux principes du système de l'émission encore adopté, ils établirent que le produit du pouvoir réfringent d'un mélange gazeux par la masse du mélange était égal à la somme des mêmes produits formés pour chacun des gaz simples qui entrent dans la constitution du mélange, de telle sorte que, si l'on désigne par P le poids d'un mélange de plusieurs gaz, par N son indice et par D sa densité, et si l'on appelle  $p, n, d, p', n', d', \dots$  le poids, l'indice et la densité des éléments, on a

$$P \frac{N^2-1}{D} = p \frac{n^2-1}{d} + p' \frac{n'^2-1}{d'} + \dots$$

Il faut bien remarquer que la constance de l'expression  $\frac{n^2-1}{d}$  prouve tout aussi bien, pour les gaz, la constance de  $\frac{n-1}{d}$ , l'indice étant alors voisin de l'unité. En posant en effet  $n = 1 + \alpha$ ,  $\alpha$  étant très petit, on a approximativement

$$n^2 = 1 + 2\alpha.$$

Pour l'air à 0° et sous la pression 760<sup>mm</sup>, on a, par exemple,

$$n = 1,000294,$$

$$n^2 - 1 = 0,000589,$$

et

$$2(n-1) = 0,000588.$$

La loi de Biot ayant été établie pour les gaz, on a cherché à l'étendre aux mélanges des liquides et aux dissolutions salines, lesquelles, si elles ne sont pas de simples mélanges, sont au moins des combinaisons chimiques unies par une très faible affinité. Elles doivent donc suivre des lois peu différentes de celles auxquelles sont soumis les mélanges.

<sup>(1)</sup> *Mécanique céleste*, t. IV, liv. X, p. 232.

<sup>(2)</sup> *Mémoires de l'Institut*; 1806.

Au point de vue de la constitution moléculaire des corps, ces recherches présentent évidemment un très grand intérêt. En outre, certains physiciens, Hœeck et Oudemans <sup>(1)</sup> par exemple, ont émis à ce sujet des idées théoriques ingénieuses. D'après eux, le pouvoir réfringent d'un corps représenterait la quantité d'éther appartenant à l'unité du poids de ce corps. La loi de Biot et Arago aurait alors une signification très simple, puisqu'elle indiquerait uniquement que la quantité d'éther contenue dans un mélange est égale à la somme des quantités d'éther apportées par chacun des éléments qui le constituent.

Je considérerai successivement les travaux ayant rapport :

- 1° Aux liquides proprement dits et à leurs mélanges ;
- 2° Aux dissolutions salines.

## I.

En 1837, MM. Becquerel et Cahours <sup>(2)</sup>, par l'emploi du microscope, ont déterminé les indices de réfraction d'un assez grand nombre de substances organiques. Ils ont particulièrement considéré les carbures d'hydrogène et les composés de ces carbures avec l'oxygène. De son côté, M. H. Sainte-Claire Deville <sup>(3)</sup> a étudié les indices de certains corps isomères, ainsi que ceux de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'acide acétique, mélangés à de l'eau en proportions variables. L'objet de ce travail était surtout de traiter la question de l'observation de l'indice de réfraction comme caractère spécifique.

M. H. Sainte-Claire Deville fait, en outre, comprendre l'importance de recherches analogues dans les termes suivants :

Je livre ces recherches sans en tirer d'autres conséquences que celles qui découlent immédiatement de la comparaison des chiffres que les Tableaux renferment. Je ne puis cependant m'empêcher de remarquer que ces points singuliers déterminés dans la loi des indices correspondent à des propriétés ou des compositions remarquables des solutions qui les présentent, et j'espère que, plus tard, des recherches de cette nature pourront donner un

---

<sup>(1)</sup> *Recherches sur la quantité d'éther contenue dans les liquides*. La Haye, 1864.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 867; 1840.

<sup>(3)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. V, p. 129-143.



moyen de caractériser, dans les diverses solutions des corps, celles pour lesquelles les éléments semblent liés entre eux, à la manière des combinaisons à proportions fixes.

M. Delffs <sup>(1)</sup> a fait des recherches sur plusieurs sortes d'éthers, et MM. Grailich, Handl, Ad. Weiss, E. Weiss et Hoeck <sup>(2)</sup> se sont occupés des mélanges en général.

Tous ces travaux, pas plus que ceux de M. Pichot <sup>(3)</sup>, qui a étudié la variation du pouvoir réfringent avec la température, ne conduisent à aucune conclusion décisive sur la constance du pouvoir réfringent.

Au point de vue théorique, les expériences de M. Jamin <sup>(4)</sup> sont beaucoup plus importantes. Du pouvoir réfringent de l'eau, M. Jamin a pu déduire le coefficient de compressibilité de ce liquide et a trouvé pour ce coefficient une valeur presque identique à celle que M. Grassi avait obtenue directement.

Il est intéressant de remarquer, avec M. Mascart <sup>(5)</sup>, que la concordance est plus grande encore si, au lieu de prendre  $\frac{n^2-1}{d}$  pour la définition du pouvoir réfringent, on prend  $\frac{n-1}{d}$ .

Avec  $\frac{n^2-1}{d}$ , on a, pour le coefficient de compressibilité,

$$0,0000518;$$

avec  $\frac{n-1}{d}$ , on trouve

$$0,0000453;$$

M. Grassi avait obtenu (à 15° C.)

$$0,0000471.$$

En 1856, M. Berthelot <sup>(6)</sup>, dans son Mémoire sur les propriétés phy-

<sup>(1)</sup> *Annales de Poggendorff*, t. LXXXI, p. 470; 1850.

<sup>(2)</sup> *Wiener Akademieberichte*, t. XXV, XXXIII, et *Annales de Poggendorff*, t. CXII, p. 347.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, t. XLVIII; 1859.

<sup>(4)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLIX et LII.

<sup>(5)</sup> *Comptes rendus*, année 1874.

<sup>(6)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVIII, p. 343.

siques des corps conjugués, a plus spécialement considéré le produit

$$p \frac{n^2 - 1}{d}$$

du pouvoir réfringent par l'équivalent en poids. C'est ce qu'il appelle le *pouvoir réfringent spécifique*.

Il a fait voir, en outre, que le pouvoir réfringent spécifique d'un éther est la somme des pouvoirs réfringents des corps qui le constituent, étendant ainsi aux combinaisons une formule qui n'avait jamais été appliquée qu'aux mélanges, de sorte que, si la combinaison est formée de  $n, n', n'', \dots$  équivalents de corps dont les pouvoirs réfringents spécifiques sont  $r, r', r'', \dots$ , son pouvoir sera

$$R = \frac{nr + n'r' + n''r'' + \dots}{n + n' + n'' + \dots}.$$

Les travaux de MM. T.-P. Dale et J.-H. Gladstone (<sup>1</sup>), commencés en 1858, ont une importance capitale. Après avoir déterminé, avec l'appareil de Baden Powel (<sup>2</sup>), l'influence de la température sur douze substances chauffées de 5° en 5°, ils se sont occupés du rapport  $\frac{n-1}{d}$ , qu'ils nomment *énergie réfractive spécifique*, et ont cherché à établir que ce rapport est constant pour chacune des quatre-vingt-dix substances qu'ils ont observées à deux ou trois températures seulement.

Des résultats de leurs travaux, ils tirent les conséquences suivantes :

Si l'on appelle  $\frac{n-1}{d}$  l'*énergie réfractive spécifique*, on observe que cette quantité n'est pas sensiblement affectée par la température; elle n'est pas non plus modifiée lorsque le corps entre en dissolution dans un autre liquide, de sorte qu'on peut calculer l'énergie réfractive d'un mélange par une simple règle d'alliage. La même règle permet d'obtenir l'énergie réfractive spécifique des divers corps à l'aide de l'énergie réfractive spécifique de leurs éléments, modifiés plus ou moins par l'état de combinaison.

(<sup>1</sup>) *Philosophical Transactions*, p. 887 (1858), et *Proceedings of the royal Society*, t. XII, n° 53; mars 1863. Une analyse de ces travaux a été donnée par Verdet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3° série, t. LVIII, p. 117.

(<sup>2</sup>) *The undulatory theory*. London, 1841.

En 1862, M. Schrauf <sup>(1)</sup>, à Vienne, eut l'idée de prendre comme point de départ la formule de Cauchy,

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2};$$

il a essayé de démontrer que les expressions  $\frac{A^2-1}{d}$ , ou le *pouvoir réfringent spécifique*, et  $\frac{B}{d^2}$ , ou le *pouvoir dispersif spécifique*, sont des constantes qui ne dépendent que de la constitution chimique des corps. Il est conduit à ces expressions par des considérations théoriques qui semblent bien peu justifiées <sup>(2)</sup>. Il se contente de discuter surtout des expériences anciennes, et, en outre, ses calculs sont loin d'être satisfaisants.

Cette idée de remplacer l'indice  $n$  par le coefficient  $A$  de la formule de Cauchy réalise un progrès réel. Pour les liquides faiblement dispersifs, les différents indices diffèrent peu les uns des autres; mais cela n'est plus vrai pour les liquides très dispersifs. Quelle est alors la valeur de  $n$  qui doit entrer dans la définition du pouvoir réfringent? Il y a donc un intérêt évident à substituer à  $n$  le coefficient  $A$  de la formule de Cauchy, c'est-à-dire la partie de l'indice qui est indépendante de la réfrangibilité de la source lumineuse.

Les résultats des trois beaux Mémoires de M. H. Landolt <sup>(3)</sup>, de Bonn, sont remarquables. Ils tendent d'abord à prouver que les différences de groupement des éléments n'ont pas toute l'influence que leur attribuait Gladstone, « qu'en un mot les liquides organiques présentant la même composition centésimale ont des énergies réfractives spécifiques extrêmement voisines et qui peuvent se calculer en partant de celle des éléments sans tenir compte de l'influence du groupement ». C'est l'opinion précédemment émise par M. Berthelot.

Cela n'est pas tout à fait exact. Landolt lui-même, et avec lui

<sup>(1)</sup> *Annales de Poggendorff*, t. CXVI, n° 6; t. CXVIII, n° 2; t. CXIX, nos 7 et 8.

<sup>(2)</sup> RADAU, *Moniteur du Dr Quesneville*, p. 789; 1865.

<sup>(3)</sup> *Annales de Poggendorff*, t. CXVII, n° 11; t. CXXII, n° 8, et t. CXXIII, n° 12. Une analyse de ces Mémoires a été donnée par M. Bertin dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 457.

d'autres savants ont reconnu que le groupement a une influence sur l'énergie réfractive spécifique. Cette influence est d'ailleurs assez faible pour que, dans un grand nombre de cas, la détermination des indices puisse servir à faire une véritable analyse optique des composés organiques.

Voici les points principaux qu'il a obtenus :

1° Les énergies réfractives spécifiques des corps isomères sont très voisines, bien que les indices puissent différer notablement.

2° Les mélanges ou les combinaisons de même composition centésimale ont à peu près la même énergie réfractive spécifique.

On peut, par exemple, avec l'alcool méthylique et l'acide acétique, faire un mélange ayant la même composition centésimale que la glycérine. On trouve 0,001 pour la différence des énergies réfractives spécifiques.

3° Lorsque l'on connaît l'énergie réfractive spécifique de deux liquides et celle d'un mélange de ces liquides en proportions connues, on peut calculer ces proportions. C'est la loi énoncée par MM. Dale et Gladstone, à savoir : « que les énergies réfractives spécifiques se calculent par une simple règle d'alliage ».

4° On peut calculer l'énergie réfractive spécifique d'un liquide organique en connaissant celle de ses éléments, que ces éléments soient d'ailleurs groupés d'une façon ou d'une autre.

Ces énergies réfractives des éléments, carbone, hydrogène, oxygène, etc., ont été calculées indirectement en déterminant l'accroissement ou la diminution qu'amènent, dans la valeur de l'énergie réfractive spécifique, des variations connues dans la proportion des éléments. C'est d'ailleurs ce qu'avait fait H. Kopp pour l'extension aux corps composés de la loi de Dulong et Petit relative aux chaleurs spécifiques. L'expérience a montré que cet accroissement et cette diminution pouvaient être calculés avec assez de précision, en admettant que l'énergie réfractive de chaque élément se conserve dans les composés, comme se conserve celle des composants dans les mélanges.

Les recherches de M. Landolt ont été étendues par M. Haagen <sup>(1)</sup>,

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XXX, p. 117. Une analyse de ce travail a été faite par M. Bertin dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 457.

qui a étudié dix-sept liquides appartenant aux combinaisons haloïdes. La méthode employée consistait à prendre, comme source lumineuse, un tube de Plücker à hydrogène et à viser les trois raies brillantes du spectre de ce gaz.

Du résultat de ses expériences, l'auteur déduit l'énergie réfractive spécifique d'éléments à l'état de combinaison dans les liquides, comme le chlore, le brome, l'oxygène, etc. Il considère ensuite, comme l'avaient fait aussi MM. Dale, Gladstone et Schrauf, l'*équivalent de réfraction*, c'est-à-dire le produit de l'énergie réfractive spécifique par le poids atomique.

De cette définition même, il résulte un nouvel énoncé des lois qui nous occupent, savoir : que l'équivalent de réfraction d'une molécule est la somme des équivalents de réfraction des atomes qui la composent.

C'est là peut-être une simplification dans l'expression des lois, simplification qui, d'ailleurs, ne corrige en rien ce qu'elles ont d'approximatif.

Le point capital des recherches précédentes est la constance du rapport  $\frac{n-1}{d}$ , que je continuerai à appeler, avec Auguste Beer, *pouvoir réfringent*. M. Landolt a, en outre, montré que le pouvoir réfringent d'un mélange est égal à la somme des pouvoirs réfringents des corps mélangés.

Ces importants résultats n'avaient pas été admis sans conteste par tous les physiciens, et M. Wüllner <sup>(1)</sup> a cru utile de les soumettre de nouveau au contrôle rigoureux de l'expérience. Disons toutefois qu'il les a pleinement confirmés, en modifiant cependant la définition du pouvoir réfringent.

Au lieu de  $\frac{n-1}{d}$ , il considère l'expression  $\frac{A-1}{d}$ , A étant, comme l'avait proposé M. Schrauf, le premier terme de la formule de Cauchy

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}.$$

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 1-53. Une analyse a été faite par M. Bertin dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 498.

Les constantes A, B, C sont déterminées empiriquement. Les deux premières suffisent dans la plupart des cas; la dernière n'a une valeur appréciable que dans les milieux très dispersifs, comme le sulfure de carbone, soit seul, soit servant de dissolvant à d'autres corps.

L'auteur a mesuré le pouvoir réfringent de dix-huit liquides, savoir : l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone, la glycérine, le chlorure de zinc et leurs mélanges. Les indices forment une échelle très complète entre 1,332 et 1,686.

Pour établir la constance du rapport, M. Wüllner a déterminé, à diverses températures, la densité de ces dix-huit liquides et les indices des trois raies d'hydrogène. Il a trouvé que ces éléments décroissent proportionnellement à la température. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} n &= n_0 - kt, \\ d &= d_0 - ct. \end{aligned}$$

Le coefficient A suivant la même loi, on a

$$A = A_0 - bt.$$

Si  $\frac{A-1}{d}$  est constant et égal à  $\alpha$ , on doit avoir

$$\begin{aligned} A_0 - bt - 1 &= \alpha(d_0 - ct), \\ A_0 - \alpha d_0 - 1 &= (b - \alpha c)t. \end{aligned}$$

Le premier membre étant constant, il faut que l'on ait

$$(b - \alpha c) = 0.$$

C'est ce que l'expérience a confirmé d'une manière très approchée, car cette différence est au plus égale à quelques cent-millièmes.

De ce qui précède on peut déduire que l'on doit modifier la loi des mélanges de Biot; c'est ce que M. Wüllner a fait de la manière suivante : en mélangeant des poids  $p, p', \dots$  de corps dont les pouvoirs réfringents sont  $\frac{a-1}{d}, \frac{a'-1}{d'}, \dots$ , on obtiendra un poids P d'un mélange dont le pouvoir réfringent  $\frac{A-1}{D}$  sera tel que

$$P \frac{A-1}{D} = p \frac{a-1}{d} + p' \frac{a'-1}{d'} + \dots$$

La valeur de A que l'on tire de cette équation ne diffère de la valeur observée directement que de  $\frac{1}{2000}$  au plus. Seulement, pour les liquides très réfringents, comme les mélanges de sulfure de carbone et d'alcool, l'erreur peut s'élever à  $\frac{2}{1000}$  ou  $\frac{3}{1000}$ .

Comme conclusion, l'auteur termine en annonçant que l'on peut employer la loi

$$\frac{A - 1}{d} = \text{const.}$$

avec autant d'approximation que la loi de Mariotte, c'est-à-dire comme une loi approchée dont les diverses substances s'écartent toujours très peu, les unes en plus, les autres en moins.

On peut toutefois regretter que les variations de température aient été peu considérables. Le plus souvent, ces variations n'étaient que de 12° à 15°; rarement elles ont atteint 24°. Rien ne semble donc autoriser la généralisation de cette loi empirique, comme le fait M. Wüllner.

Avant les recherches précédentes, M. R. Ruhlmann (1) avait étudié les variations de l'indice de réfraction de l'eau sous l'influence de la chaleur; j'aurai l'occasion de revenir sur les résultats qu'il a obtenus. Il donne aussi les valeurs des diverses expressions du pouvoir réfringent pour l'alcool, le sulfure de carbone et quelques autres liquides. D'après lui, il y aurait assez peu de profit à remplacer  $n$  par A dans la définition du pouvoir réfringent.

## II.

Les travaux sur les indices des dissolutions salines sont beaucoup moins nombreux et surtout beaucoup moins importants. La plupart vérifient la loi de Biot et Arago. Tels sont ceux de MM. Beer, Kree-mers (2) et Forthomme (3). M. Forthomme emploie pour mesurer les indices une méthode originale et expéditive, mais peu précise. Il essaye, en outre, de représenter par une formule parabolique les indices en fonction de la proportion du sel qui entre dans la dissolution.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXII, p. 1 et 177. Une analyse a été faite par M. Bertin dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 457.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CI.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LX, p. 307.

Dans le même ordre d'idées, il faut citer les recherches de M. Hoffmann <sup>(1)</sup> sur les dissolutions dans l'eau, du sel marin, du chlorure de potassium et du sulfate de soude.

En 1852, M. Seguin <sup>(2)</sup>, en opérant sur une douzaine de dissolutions salines, avait déjà cherché si, dans le phénomène de la dissolution d'un sel, il y a une combinaison progressive entre le solide et le liquide, soit immédiatement, soit après la formation d'un composé particulier, ou un simple mélange. Il appliquait la loi de Biot et Arago. Les substances qui paraissent le mieux vérifier cette loi sont celles qui ont le moins d'affinité pour l'eau, surtout les sels qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Ces résultats ne sont d'ailleurs ni assez constants, ni assez nombreux pour qu'on puisse y trouver les éléments d'une loi physique.

Le travail le plus étendu qu'on ait fait sur cette partie est celui de M. Fouqué <sup>(3)</sup>, qui a étudié cent trente-deux dissolutions salines entre des limites de température variant de la température ambiante à 95° environ. L'auteur vérifie la loi de Biot et Arago. Ce qui paraît peut-être laisser à désirer dans le Mémoire de M. Fouqué, c'est la détermination du titre des dissolutions. Dans les recherches analogues que j'ai faites, j'ai cherché à éviter cette cause d'erreur, signalée par M. Fouqué lui-même.

M. J.-H. Gladstone <sup>(4)</sup> a cherché à étendre aux dissolutions salines les résultats qu'il avait établis, en collaboration avec Dale, pour les mélanges. Il a, en particulier, cherché à déduire l'équivalent de réfraction d'un sel à l'état solide de l'équivalent de sa dissolution. Ses expériences, du reste peu nombreuses, établissent les points suivants :

1° Quand on a pu déterminer l'équivalent de réfraction sur le sel solide et sur le sel dissous, on a trouvé qu'il était le même dans les deux cas.

2° L'équivalent d'un sel paraît être le même, qu'il soit dissous dans l'eau ou l'alcool.

<sup>(1)</sup> *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 575.

<sup>(2)</sup> SEGUIN, Thèses, et FORTHOMME, Thèses de Nancy.

<sup>(3)</sup> *Annales de l'Observatoire*, t. IX.

<sup>(4)</sup> *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 311-316. Une analyse de ce Mémoire a été faite par M. Bertin dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XV, p. 498.



3° L'équivalent de réfraction est indépendant de la quantité d'eau qui dissout le sel.

L'auteur ne discute pas d'ailleurs les circonstances dans lesquelles il faut se placer pour avoir des résultats satisfaisants, et n'indique pas non plus le degré d'approximation sur lequel on peut compter.

En 1869, M. Börner <sup>(1)</sup> a fait, dans le laboratoire de M. Wüllner, des recherches sur quelques dissolutions salines, et a vérifié la constance de l'expression  $\frac{A-1}{d}$  en faisant varier la température. Les dissolutions étudiées étaient très étendues; les plus concentrées renfermaient 30<sup>gr</sup> de sel pour 100<sup>gr</sup> d'eau.

Il faut encore signaler les nombreux et intéressants Mémoires publiés par M. Van der Willigen dans les *Archives du Musée Teyler* <sup>(2)</sup>. Le nombre des liquides et des dissolutions salines qu'il a étudiés est considérable. L'auteur s'est proposé, avant tout, de faire *des mesures exactes* et d'amasser des matériaux pour comparer les diverses formules de dispersion.

Depuis cette époque, les divers travaux ayant rapport à la mesure des indices de réfraction des liquides sont relatifs au phénomène de la dispersion anormale, et je n'ai pas à les indiquer ici. Je dois cependant faire remarquer que, dans tous ces travaux, les mesures sont purement qualitatives; on s'est contenté de prendre les dissolutions telles qu'elles existent, sans chercher à appliquer les lois précédentes. Je m'étais d'abord proposé de combler cette lacune, et c'est justement dans ce but que j'ai entrepris ce travail préliminaire. L'historique qui précède montre combien sont différents les résultats des divers expérimentateurs. J'ai donc cru devoir d'abord bien fixer les lois expérimentales relatives aux dissolutions d'un faible pouvoir dispersif et dont la dispersion est normale; j'espère plus tard, en modifiant la méthode employée, pouvoir étudier au même point de vue les dissolutions jouissant de la dispersion anormale.

En résumé, par l'étude des dissolutions salines, si l'on en excepte quelques expériences, celles de M. Wüllner sur le chlorure de zinc et

<sup>(1)</sup> *Lehrbuch der Experimentalphysik von Wüllner*, t. II, p. 155; 1875.

<sup>(2)</sup> *Archives du Musée Teyler*, années 1868, 1869, 1870. Harlem.

celles de M. Börner par exemple, on a vérifié la loi de Biot et Arago. Au contraire, les recherches faites sur les liquides et leurs mélanges montrent l'insuffisance de cette loi. En outre, sauf quelques expériences de MM. Dale et Gladstone sur le phosphore liquide à 35° et l'acide phénique, on n'avait point encore étudié au point de vue de leurs propriétés optiques les liquides à l'état de surfusion, non plus que les dissolutions sursaturées. Enfin la loi des mélanges n'a jamais été vérifiée qu'avec deux liquides. J'ai donc pensé qu'il y aurait intérêt à étendre ces recherches aux liquides à l'état de surfusion, aux dissolutions sursaturées et à des mélanges ternaires. J'ai cru aussi utile de déterminer l'approximation sur laquelle on peut compter pour déduire les indices d'un corps solide de ceux de sa dissolution.

Je me propose donc, dans ce travail :

- 1° De déterminer le pouvoir réfringent de certains liquides à l'état ordinaire et à l'état de surfusion;
- 2° D'étudier les mélanges de ces liquides;
- 3° D'étudier les dissolutions salines à l'état ordinaire et à l'état de sursaturation, ainsi que leurs mélanges, et d'en déduire l'indice du corps solide dissous.

Les liquides étudiés ont été particulièrement : l'acide acétique, l'eau et le phosphore. Comme dissolutions salines, je me suis occupé des dissolutions dans l'eau ou l'alcool : de l'hyposulfite de soude, de l'azotate de chaux et de l'iodure de potassium. J'ai étudié enfin les dissolutions de l'iode dans ses divers dissolvants.

Ce travail est divisé en deux Parties. La première contient la description des différents appareils dont j'ai fait usage et la discussion de la méthode employée; dans la seconde, j'expose les résultats obtenus et les conséquences qu'on peut en tirer.

## PREMIÈRE PARTIE.

### MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — EXPOSÉ ET DISCUSSION.

---

Les mesures à effectuer sont de deux natures bien différentes. Il faut, en effet :

- 1° Déterminer le titre et la densité des dissolutions;
- 2° Mesurer les indices de ces mêmes dissolutions à diverses températures.

#### 1° Détermination du titre et de la densité des dissolutions.

En ce qui concerne le titre, je n'ai fait usage que de dissolutions de sels que l'on peut facilement obtenir anhydres. Il est, en effet, presque impossible de dessécher la plupart des sels cristallisés; en outre, un sel fondu est souvent altéré. J'ai étudié de préférence les dissolutions d'hyposulfite de soude et d'iodure de potassium; le premier sel se dessèche complètement vers 165°, et le second au rouge; de plus, l'hyposulfite de soude est très soluble dans l'eau et permet d'employer des dissolutions extrêmement concentrées. Enfin l'iodure de potassium est un des dissolvants de l'iode; c'est là une propriété importante pour les recherches que j'avais en vue.

Tantôt le corps anhydre était mis dans des flacons préalablement tarés et l'on y introduisait ensuite le dissolvant; tantôt, au contraire, on évaporait la dissolution. Dans les deux cas, on obtenait le titre par des pesées, c'est-à-dire avec la plus grande exactitude.

La précision de ces mesures, de même que celle de la détermination des densités, réside surtout dans les pesées. Je crois devoir entrer dans quelques détails sur les précautions prises.

Une méthode généralement employée aujourd'hui consiste dans l'em-

ploi des cavaliers. Indépendamment d'une manipulation longue et laborieuse, il y a, dans cette manière d'opérer, un grand inconvénient. On base une mesure délicate sur l'égalité de deux quantités, égalité qu'on ne peut établir qu'approximativement : il est plus rationnel de chercher à apprécier une différence.

Toutes mes pesées ont été faites en observant les oscillations successives de l'aiguille de la balance.

On détermine d'abord le *zéro*, c'est-à-dire la division sur laquelle l'aiguille s'arrêterait si la balance n'était pas chargée. Cette division s'obtient en observant les divisions extrêmes atteintes par l'aiguille. Au lieu de deux divisions seulement, il est bon d'en observer trois et de prendre le quart de la somme de la première, de la dernière observation et du double de la seconde.

Cela fait, la tare étant placée dans l'un des plateaux, on met le corps à peser dans l'autre et à côté de lui des poids marqués jusqu'à ce que l'aiguille, supposée au repos, soit voisine de la division correspondant au zéro. On ajoute alors  $1^{\text{mgr}}$  ou  $2^{\text{mgr}}$ ; on a ainsi la sensibilité de la balance pour la charge et pour le moment de la pesée. Il est alors facile de calculer ce que serait la surcharge pour que l'aiguille, supposée au repos, fût juste au zéro. On peut en effet admettre que, pour de faibles excursions, les différences des arcs parcourus sont proportionnelles aux différences des poids. Avec un peu d'habitude, les pesées se font ainsi rapidement et avec beaucoup d'exactitude.

Dans toutes les expériences, la sensibilité, c'est-à-dire l'écart occasionné par une surcharge de  $1^{\text{mgr}}$ , était toujours de  $1^{\text{div}}, 5$  à  $2^{\text{div}}$ . Or l'observation se faisait avec une lunette à court foyer, placée en dehors de la balance, qui permettait d'apprécier sûrement à l'œil le dixième d'une division. On obtenait donc toujours le quinzième et souvent le vingtième de milligramme.

Dans mes premières expériences, je négligeais de déterminer à chaque pesée la sensibilité de la balance et je la déduisais d'une série d'expériences préliminaires. La sensibilité étant déterminée pour des charges de  $10^{\text{gr}}$  en  $10^{\text{gr}}$ , il est aisé de représenter les résultats graphiquement, en prenant les charges comme abscisses et les sensibilités comme ordonnées, et d'en déduire la sensibilité pour toutes les charges. Ce procédé serait très bon si toutes les pesées étaient faites dans des

conditions absolument identiques, ce qui est impossible. Il vaut donc mieux opérer comme je l'ai indiqué plus haut.

Il est à peine utile d'ajouter que toutes les pesées, quand cela était nécessaire, étaient réduites au vide. Cette correction est indispensable dans des pesées aussi délicates; car, pour la pesée de l'eau, elle atteint 1<sup>mm</sup>, 2 par gramme si l'on se sert, comme d'habitude, de poids de laiton.

Toutes les densités ont été prises par la méthode du flacon. Aux flacons à col très étroit de Regnault, on peut, grâce à quelques précautions, substituer des flacons à plus large ouverture. Il suffira de produire l'affleurement en plaçant derrière le flacon un morceau de carton noirci sur une de ses moitiés. Il se produit alors sur le ménisque du liquide, par suite de la réflexion totale, un arc complètement noir que l'on amène facilement à être tangent au repère. Ces flacons permettent d'éviter l'ébullition du liquide, ce qui altère souvent ce dernier; quand cela était nécessaire, on chassait l'air dissous en faisant le vide dans le flacon légèrement chauffé.

Un point important, c'est d'opérer à une température bien déterminée et bien fixe. Je me suis, pour cela, servi d'une étuve contenant une grande masse d'eau qu'on remuait au moyen d'un agitateur. On pouvait y faire tomber goutte à goutte de l'eau chaude et y maintenir une température constante pendant très longtemps. Les flacons étaient laissés pendant une demi-heure au moins dans le bain avant de procéder à l'affleurement.

La détermination des densités des liquides en surfusion et en sursaturation présente des difficultés toutes spéciales. Il faut beaucoup de précautions, si l'on ne veut pas produire une solidification brusque, qui souvent entraîne la rupture du flacon. J'ai employé pour ces liquides des flacons portant une graduation sur la partie étroite, ou, plus simplement, dont le col avait été recouvert d'un vernis noir à l'alcool et sur lequel on avait tracé des traits avec une pointe fine. L'étuve était amenée à une température telle que, pendant au moins une demi-heure, l'affleurement se produisait à un trait déterminé. Le jaugeage jusqu'au trait même se faisait ensuite à l'eau. Il était ainsi facile de déterminer les densités à quatre ou cinq températures différentes et d'en déduire, par interpolation, les densités à toutes les températures intermédiaires.

Comme exemple du calcul et des corrections effectuées, je donnerai le détail des opérations relatives à la détermination de la densité de l'acide acétique anhydre à 20°.

$$\text{Tare} = \text{flacon} + \text{air} (t = 8^{\circ}, 5, H = 750^{\text{mm}}) + 45^{\text{sr}}; 8021,$$

$$\text{Tare} = \text{flacon} + \text{eau à } 20^{\circ} + 20^{\text{sr}}; 82045,$$

$$\text{Tare} = \text{flacon} + \text{acide à } 20^{\circ} + 19^{\text{sr}}; 50708.$$

$$\text{Densité non corrigée} \dots \dots \dots d = \frac{26^{\text{sr}}; 29502}{24^{\text{sr}}; 98165} = 1,0526.$$

La densité D exacte est

$$D = dE - a(d - 1),$$

$$E = \text{densité de l'eau à } 20^{\circ} = 0,99827,$$

$$a = \text{densité de l'air à } 8^{\circ}, 5 \text{ et } 750^{\text{mm}} = 0,001238.$$

Posons

$$E = 1 - \omega,$$

$$D = d - d\omega - a(d - 1);$$

le terme correctif

$$C = -d\omega - a(d - 1)$$

est ici

$$C = -0,00182 - 0,00006 = -0,00188,$$

d'où

$$D = 1,05072.$$

A plusieurs reprises, j'ai fait une même détermination deux ou trois fois : les densités obtenues concordaient toujours à  $\frac{1}{10000}$  près. Ainsi, pour l'acide acétique anhydre à 20°, j'ai opéré dans des flacons de 15<sup>cc</sup> et 25<sup>cc</sup>, et j'ai trouvé 1,05076 et 1,05072. Je puis donc dire que toutes les densités ont été déterminées avec quatre décimales exactes.

## 2° Détermination des indices.

La mesure des indices de réfraction a été uniquement faite par la méthode du prisme. La raison qui m'a déterminé à employer cette méthode, c'est que j'avais à ma disposition un réfractomètre excellent, qui avait déjà servi à M. Lamy dans ses travaux sur les alcools thaliques. Cet appareil, construit par MM. Brünner, permet d'apprécier un

angle à 15" près, ou à 7",5 par estime. Malgré la garantie qu'entraîne le nom de tels constructeurs, j'ai cru devoir soumettre ce réfractomètre à une minutieuse vérification. Si l'on veut, en effet, obtenir dans la mesure des indices toute la précision possible, il est indispensable de rectifier ou de contrôler toutes les parties de l'instrument.

*Réglage de l'appareil.* — La première opération à faire est nécessairement l'étude du cercle divisé. Pour cela, j'ai amené successivement le vernier sur toute la graduation, et, dans chaque position, j'ai déterminé la distance des divisions extrêmes. Les différences constatées dans ces différentes mesures n'ont jamais dépassé 7",5, ce qui représente l'approximation que comporte l'appareil. De plus, ces différences étaient de signes contraires, ce qui montre qu'elles doivent être dues aux erreurs de lecture. Les erreurs entraînées par les imperfections du cercle sont donc tout à fait négligeables.

L'appareil présente une série de pièces accessoires permettant un réglage facile et précis. En enlevant la plate-forme destinée à recevoir le prisme, on peut fixer au centre du cercle un réticule formé de deux fils fins croisés. Il est alors possible, au moyen d'une lentille supplémentaire placée sur l'objectif de la lunette, de faire coïncider l'image de ce réticule avec celle du réticule de la lunette elle-même, et de pointer ainsi sur le centre du cercle l'axe optique de la lunette. Dans cette position, cet axe optique doit être parallèle au plan du limbe, et je m'en assurais de la manière suivante.

Sur la plate-forme centrale, j'avais placé une glace parfaitement travaillée et argentée sur l'une de ses faces. Le réticule, fortement éclairé au moyen d'une lame transparente inclinée à 45° en avant de l'oculaire, constitue un objet lumineux qui envoie des rayons se réfléchissant normalement sur la glace argentée et donnant son image exactement sur le réticule lui-même, si la glace est convenablement placée, ce que l'on atteint aisément au moyen des trois vis calantes qui supportent la plate-forme. La glace était alors parfaitement perpendiculaire au plan du limbe; car, en tournant la lunette de 180°, de façon que la réflexion se fit sur l'autre face de la glace, la nouvelle image coïncidait encore avec le réticule.

La même opération permet de régler la lunette à l'infini, pourvu toutefois qu'on remplace la lampe qui éclaire le réticule par de la lumière

monochromatique. Je préférerais néanmoins opérer ce réglage directement. A cet effet, la lunette, placée sur un support parfaitement fixe, était dirigée vers une étoile; on amenait exactement l'image de l'étoile sur le réticule. Ce résultat est atteint quand, en déplaçant latéralement l'œil devant l'oculaire, l'objet examiné et le réticule ne montrent aucune parallaxe, c'est-à-dire ne se déplacent pas l'un par rapport à l'autre.

Une fois la lunette réglée, on pointe également sur le centre le collimateur; à cet effet, on remplace la fente par un oculaire analogue à celui de la lunette et on opère comme nous venons de l'indiquer.

Comme vérification, la lunette et le collimateur doivent être parfaitement centrés. Si en effet l'on place sur la plate-forme un prisme quelconque, et qu'on mesure la déviation minima à droite et à gauche, les différences de ces deux déviations sont très faibles et tout à fait négligeables. Ajoutons encore que, dans les mesures des déviations minima, ces faibles erreurs de centrage étaient divisées par 2, puisque l'on prend toujours la moitié des déviations extrêmes.

*Mesure de l'angle des prismes à liquide.* — Le prisme était placé de façon que son arête fût perpendiculaire au plan du limbe. Son réglage se faisait aisément au moyen des vis calantes que j'ai fait adapter à la plate-forme. On mesurait par la méthode bien connue le supplément de l'angle du prisme. Si le prisme n'est pas mathématiquement centré, ce que l'on doit toujours supposer, avec des faisceaux un peu divergents, on n'est pas sûr du parallélisme de la nouvelle face du prisme avec l'ancienne. Toute cause d'erreur disparaît avec une mire suffisamment éloignée; je me suis d'abord servi d'un point de mire distant d'environ 2<sup>km</sup>. Malheureusement, la nécessité de mesurer très souvent les angles des prismes à liquide et les conditions matérielles de mon installation rendaient presque impossibles des mesures au moyen d'une mire éloignée; j'ai donc dû avoir recours au collimateur. Mais, en opérant ainsi, l'expérience montre que les angles sont toujours plus grands qu'avec une mire éloignée; la différence atteint parfois 40'' à 50'' (1). On peut, grâce à quelques précautions, éviter cette cause d'erreur. Si, en effet, on limite le faisceau incident en plaçant un opercule

---

(1) MASCART, *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 144.



sur la lentille du collimateur, de façon à ne laisser tomber sur le prisme que des rayons peu écartés du centre, et si de plus on se sert d'une lumière monochromatique, les résultats obtenus peuvent être considérés comme identiques à ceux qu'on obtient avec une mire éloignée; ce qui semblerait montrer que les différences tiennent aux aberrations de réfrangibilité du collimateur.

Quand on mesure ainsi l'angle réfringent d'un prisme à liquide, on observe deux images de la fente d'autant plus éloignées l'une de l'autre que la lame de verre est plus épaisse. La mesure ne doit être faite qu'en plaçant un liquide dans le prisme; l'image qui provient de la deuxième face s'affaiblit alors beaucoup et il n'y a plus d'hésitation possible. Si même on verse dans le prisme une dissolution d'acide phénique concentré, dont l'indice est voisin de celui du verre, il ne reste plus qu'une image. On mesure donc ainsi l'angle extérieur du prisme.

On pourrait, avec de l'eau dans le prisme et en visant l'image pâle, obtenir l'angle du prisme limité par les faces intérieures des lames de verre; mais, comme le pointé est alors indécis, il vaut beaucoup mieux opérer comme je l'indiquerai tout à l'heure dans le calcul de l'indice.

La mesure de la déviation minima ne présente aucune difficulté. Si nous la représentons par  $D$  et si nous désignons par  $A$  l'angle du prisme, on a l'indice par la formule bien connue

$$n = \frac{\sin \frac{A + D}{2}}{\sin \frac{A}{2}}.$$

C'est là l'indice du liquide dans le cas seulement où les lames de verre qui servent d'obturateurs sont à faces parallèles; mais ces deux lames de verre sont le plus souvent des prismes très aigus. On mesure donc un indice approché, et j'ai dû me préoccuper de la correction qu'entraîne cette imperfection à peu près générale et que l'on constate aisément en observant que le prisme vide dévie encore la lumière. Au début de ce travail, je m'étais servi de trois prismes différents dont la déviation propre variait de 15" à 45". J'ai pu ensuite me procurer des prismes dont les lames de verre sont à faces rigoureusement paral-

lèles, ce dont je me suis assuré par la méthode de M. Fizeau <sup>(1)</sup>; mais ces prismes sont extrêmement coûteux, et je ne pouvais songer à les employer dans des recherches où j'étais souvent exposé à briser les lames obturatrices.

La méthode que j'ai employée pour calculer cette correction diffère peu de celle qui a été donnée par M. J. Macé de Lépinay <sup>(2)</sup>.

L'observation montre que, dans le voisinage du minimum de déviation, on peut tourner légèrement le prisme sans altérer d'un angle appréciable la déviation produite. Nous pouvons donc supposer que le prisme, au moment où l'on mesure cette déviation, occupe une position telle que, dans l'intérieur du prisme, la direction du rayon lumineux soit la même que si les lames de verre étaient à faces parallèles.

Soient

B l'angle intérieur du prisme, c'est-à-dire l'angle du prisme liquide;

A l'angle extérieur ou l'angle mesuré;

$\alpha$  et  $\alpha'$  les angles au sommet des deux prismes aigus formés par les lames de verre;

$n$  l'indice du verre.

Si D est la déviation minima, on a, pour l'indice  $m$  non corrigé,

$$m = \frac{\sin \frac{A + D}{2}}{\sin \frac{A}{2}};$$

M étant l'indice corrigé, on aura

$$M = m \mp \Delta m,$$

selon que la déviation propre du prisme vide est de même sens ou de sens contraire à celle du prisme plein de liquide. Plaçons-nous dans le premier cas et calculons  $\Delta m$ .

Je supposerai, pour faciliter les calculs, que les angles  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont

<sup>(1)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LXVI, p. 439.

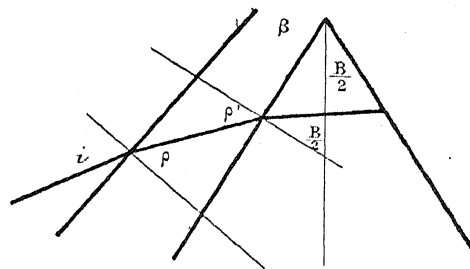
<sup>(2)</sup> *Journal de Physique*, t. IX, p. 200; 1880.

égaux à un angle  $\beta$  tel que

$$\beta = \frac{\alpha + \alpha'}{2}.$$

La *fig. 1* indique la marche du rayon lumineux.

Fig. 1.



On a immédiatement

$$\sin i = n \sin \rho,$$

$$n \sin \rho' = M \sin \frac{B}{2},$$

et, comme

$$\frac{B}{2} = \frac{A}{2} - \beta, \quad \rho' = \rho - \beta;$$

il vient, par substitution,

$$n \sin(\rho - \beta) = M \sin\left(\frac{A}{2} - \beta\right).$$

Si nous développons et que nous négligeons les infiniment petits du second ordre, cette équation deviendra, en remarquant que

$$n \sin \rho = \sin i,$$

$$\sin i - \beta \sqrt{n^2 - \sin^2 i} = M \sin \frac{A}{2} - M \beta \cos \frac{A}{2}.$$

Mais

$$i = \frac{A + D}{2}$$

et

$$\sin i = \sin \frac{A + D}{2} = m \sin \frac{A}{2};$$

donc

$$m \sin \frac{A}{2} - \beta \sqrt{n^2 - m^2 \sin^2 \frac{A}{2}} = M \sin \frac{A}{2} - M \beta \cos \frac{A}{2}$$

et

$$M - m = -\beta \frac{\sqrt{n^2 - m^2 \sin^2 \frac{A}{2}} - M \cos \frac{A}{2}}{\sin \frac{A}{2}}.$$

Dans le terme correctif, on peut substituer à l'indice corrigé  $M$  l'indice approché  $m$ , et l'on aura définitivement, en remplaçant  $\beta$  par sa valeur,

$$(1) \quad \Delta m = \frac{\alpha + \alpha'}{2} \frac{\sqrt{n^2 - m^2 \sin^2 \frac{A}{2}} - m \cos \frac{A}{2}}{\sin \frac{A}{2}}.$$

Remarquons que, si  $m = n$ , on a

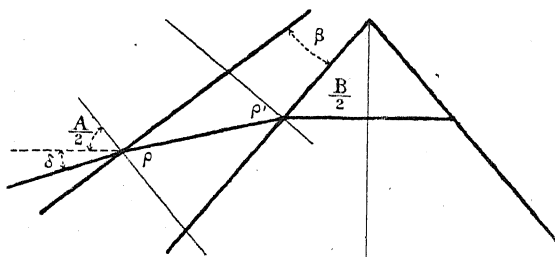
$$\Delta m = 0,$$

ce qui doit être, le liquide ayant alors l'indice du verre.

Reste à calculer  $\alpha + \alpha'$ . Pour cela, on dispose sur la plate-forme du goniomètre le prisme vide, de telle sorte que le rayon lumineux, dans l'intérieur du prisme, soit parallèle à la base du prisme, et l'on mesure la déviation  $\Delta$  ainsi produite. A cette position du faisceau incident correspond un minimum de déviation facile à observer et qui, comme nous l'avons dit, varie assez peu quand on tourne légèrement le prisme. Cette déviation se mesure donc avec toute l'exactitude que comporte le cercle, surtout si l'on a soin de prendre des prismes d'une faible hauteur qui n'interceptent qu'une partie du faisceau incident. Quand on met l'œil à la lunette, on voit alors deux fentes distinctes; pour faciliter les pointés, on peut couvrir alternativement le faisceau direct et le faisceau dévié avec un petit écran de papier, de manière à n'avoir qu'une seule image dans le champ au moment de pointer.

Considérons d'abord une seule lame obturatrice (*fig. 2*) et soit  $\delta$  la déviation qu'elle produit.

Fig. 2.



On peut écrire

$$\sin \frac{B}{2} = n \sin \rho',$$

$$n \sin(\rho' + \beta) = \sin \left( \frac{A}{2} + \delta \right);$$

en développant, et avec les approximations employées précédemment,

$$n \sin \rho' + n \beta \cos \rho' = \sin \frac{A}{2} + \delta \cos \frac{A}{2},$$

ou, comme  $\frac{B}{2} = \frac{A}{2} - \beta$ ,

$$\sin \left( \frac{A}{2} - \beta \right) + n \beta \cos \rho' = \sin \frac{A}{2} + \delta \cos \frac{A}{2}.$$

En développant, on a

$$\beta = \delta \frac{\cos \frac{A}{2}}{n \cos \rho' - \cos \frac{A}{2}}$$

ou

$$\beta = \delta \frac{\cos \frac{A}{2}}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \frac{B}{2}} - \cos \frac{A}{2}}.$$

Si l'on remarque que les angles A et B diffèrent très peu l'un de l'autre, de moins de 1'30" dans toutes mes expériences, on peut évi-

demment, sous le radical, remplacer  $\frac{B}{2}$  par  $\frac{A}{2}$ ; et l'on a

$$\beta = \delta \frac{\cos \frac{A}{2}}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \frac{A}{2} - \cos \frac{A}{2}}}.$$

En considérant maintenant la seconde lame et en ajoutant les deux déviations, on a définitivement,  $\Delta$  étant la déviation totale produite par les deux lames,

$$(11) \quad \alpha + \alpha' = \Delta \frac{\cos \frac{A}{2}}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \frac{A}{2} - \cos \frac{A}{2}}}.$$

Le terme de correction dépendant, pour une valeur donnée de  $\Delta$ , de deux quantités, de l'indice  $m$  approché et de l'angle  $A$  du prisme, il est commode de faire une Table à double entrée ayant pour argument ces deux quantités. De plus, ce terme de correction étant proportionnel à  $\Delta$ , je supposerai  $\Delta = 1'$ . Il sera ensuite facile de passer à la Table définitive pour une observation quelconque.

TABLE DE CORRECTION donnant  $\Delta m$  pour une déviation du prisme  $\Delta = 1'$ .

A.	45°.	50°.	55°.	60°.	65°.
$\alpha + \alpha'$ .	1'39".	1'36".	1'33".	1'30".	1'26".
<i>m.</i>					
1,3	+ 0,000152	+ 0,000135	+ 0,000122	+ 0,000111	+ 0,000101
1,4	097	076	069	063	057
1,5	018	016	014	013	012
1,6	— 0,000005	— 0,000004	— 0,000004	— 0,000003	— 0,000003
1,7	118	106	096	088	081
1,8	188	168	153	142	130
1,9	258	232	212	196	180
2,0	330	296	271	252	233
2,1	402	348	330	311	286
2,2	475	429	395	368	344

Ainsi, par exemple, je me suis servi, dans quelques expériences, d'un prisme dont la déviation propre était de 45". Pour avoir la Table des corrections correspondantes, il suffira de prendre les trois quarts de tous

les nombres de la Table précédente. Mais, comme l'angle de ce prisme était de  $52^{\circ}15'$  environ, on pourra se borner aux termes correctifs correspondant aux angles  $50^{\circ}$  et  $55^{\circ}$ , et calculer, par interpolation, la correction se rapportant à  $52^{\circ}15'$ . Pour des indices un peu forts, ceux du phosphore liquide par exemple, on voit que la correction atteint près de 0,0003.

L'influence de la température sur les indices de réfraction est considérable. C'est en partie à cette influence qu'il faut attribuer les divergences des résultats obtenus par divers expérimentateurs, même pour des liquides tels que l'eau. Ainsi, par exemple, la variation moyenne des indices est, pour  $1^{\circ}$ , de 0,0001 pour l'eau, de 0,0004 pour l'alcool et de 0,000850 pour le sulfure de carbone. Il est donc de toute nécessité de déterminer les températures avec la plus grande précision. La plupart des expérimentateurs, ou plongeaient de temps en temps un thermomètre dans le prisme, ou y laissaient le thermomètre en permanence. Ce dernier procédé est impraticable dans l'étude des liquides surfondus ou sursaturés dont je me suis occupé. On doit ici forcément opérer avec des prismes de petit volume, si l'on veut abaisser la température notablement au-dessous du point de fusion.

En outre, on ne doit jamais ouvrir le prisme pendant la durée des expériences, si l'on veut éviter une évaporation déjà sensible, et enfin, avec les dissolutions salines, on est exposé à projeter dans le liquide une parcelle du solide qui se dépose autour du bouchon, et cela suffit pour altérer le titre et l'indice.

Dans toutes mes expériences, un thermomètre très sensible était placé immédiatement au-dessus du prisme et l'on notait sa température. L'expérience terminée, on ouvrait le prisme et l'on introduisait dans le liquide un second thermomètre dont on comparait les indications avec celles du premier dans des conditions identiques. Les premières mesures n'étaient conservées que quand les différences constatées dans la température entraînaient une correction négligeable dans la valeur des indices.

Pour avoir l'indice d'un liquide à une température déterminée à l'avance, je cherchais, par quelques observations faites à diverses températures peu éloignées et uniquement au point de vue des corrections, quelle était, pour  $1^{\circ}$ , la variation de l'indice dans le voisinage de

cette température; par interpolation, j'obtenais alors la quantité cherchée. C'est ainsi, par exemple, que, pour l'acide acétique anhydre, la variation de l'indice  $H_\alpha$  (raie rouge de l'hydrogène) pour  $1^\circ$  est

Dans le voisinage de $10^\circ$ , de.....	0,000416
» $20^\circ$ .....	517
» $30^\circ$ .....	500

J'ai fait construire, pour produire des températures variables, des étuves en laiton à double enveloppe, dans lesquelles on pouvait faire passer un courant d'eau plus ou moins chaude. L'étuve reposait sur le cercle du goniomètre par l'intermédiaire d'un support isolant; des ouvertures qu'on pouvait fermer par des opercules permettaient les observations. A la partie supérieure, un couvercle de bois percé de petites ouvertures laissait passer les tiges des thermomètres et trois tringles fixées sur la plate-forme. En tournant ce couvercle, on faisait mouvoir le prisme aussi sûrement qu'on le fait habituellement à l'aide de la plate-forme.

Dans le cas des mélanges, j'opérais toujours à une température voisine de la température ambiante. Je pouvais alors supprimer l'étuve. Le prisme, après avoir été rempli, étant laissé environ une heure sur la plate-forme du goniomètre, on pouvait admettre que le liquide était à la température ambiante. On mesurait alors les indices. Une heure après, on faisait de nouveau la même détermination. La température ayant varié de  $3^\circ$  ou  $4^\circ$  dans cet intervalle, on pouvait alors connaître la variation des indices pour  $1^\circ$  et interpoler comme précédemment.

J'indiquerai le calcul complet des indices de réfraction du phosphore à  $29^\circ,2$  comme exemple de la méthode et de la marche des expériences.

Le prisme employé avait une déviation propre égale à  $45''$ , et son angle était de  $52^\circ 15' 15''$ . Les mesures ont été faites pour les trois raies  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  de l'hydrogène à des températures de  $29^\circ,2$ – $30^\circ,55$  et  $29^\circ,7$ .

J'avais ici réchauffé un peu l'eau de l'étuve après la première détermination, dans la crainte d'une solidification brusque.

J'ai obtenu :

	Températures.	Déviation 2 D.
Pour $H_\alpha$ .....	$29^\circ,2$	$155^\circ.58'.0''$
Pour $H_\beta$ .....	$30^\circ,55$	$172^\circ.14'.30$
Pour $H_\gamma$ .....	$29^\circ,7$	$184^\circ.21'.45$



On en déduit pour les indices

$$2,06009, \quad 2,12267, \quad 2,16240.$$

Or la Table précédente donne, pour la correction  $\Delta m$  ici additive,

Pour $H_\alpha$ .....	0,00023
Pour $H_\beta$ .....	0,00024
Pour $H_\gamma$ .....	0,00027

Les indices corrigés sont donc :

$$\begin{aligned} H_\alpha &= 2,06032, \\ H_\beta &= 2,12291, \\ H_\gamma &= 2,16267. \end{aligned}$$

Si nous voulons maintenant ramener toutes ces mesures à  $29^\circ, 2$ , il faut avoir recours à de nouvelles déterminations qui montrent que, au voisinage des températures précédentes, la variation des indices pour  $1^\circ$  est de 0,000604 pour  $H_\beta$  et de 0,000605 pour  $H_\gamma$ . On en déduit dès lors pour les indices définitifs à  $29^\circ, 2$  :

$$\begin{aligned} H_\alpha &= 2,06032, \\ H_\beta &= 2,12372, \\ H_\gamma &= 2,16298. \end{aligned}$$

Dans la Table de correction donnée page 257, on peut remarquer que le terme correctif est d'autant plus grand que l'angle du prisme est plus petit. Aussi ai-je employé de préférence, quand cela était possible, un prisme dont l'angle était d'environ  $60^\circ$ . Dans ces conditions,  $20''$  d'erreur dans la mesure de la déviation altèrent de 6, 8 ou 9 unités la cinquième décimale de l'indice, selon que la déviation minima est  $50^\circ$ ,  $30^\circ$  ou  $20^\circ$ . Or il est impossible, avec un peu d'habitude, de commettre une erreur aussi considérable que celle que nous supposons. Néanmoins, pour me rendre compte de la précision des déterminations, je répétais de temps en temps une même expérience un certain nombre de fois : les résultats avaient toujours quatre décimales identiques, quelquefois même la cinquième ; les erreurs, dans tous les cas, étaient inférieures à 0,00005. Je conserverai, malgré l'incertitude sur la cinquième, cinq décimales pour les indices mesurés.

En résumé, les densités, le titre et les indices ont été déterminés avec une approximation de 0,0001. Je crois que les méthodes ordinaires ne comportent pas une plus grande précision.

*Sources de lumière.* — Pour éclairer le collimateur, j'ai employé trois sources de lumière :

1° Un tube de Geissler contenant de l'hydrogène et donnant les trois raies bien connues, dont je désignerai les indices par  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  et  $H_\gamma$ . Les deux premières coïncident, comme l'on sait, avec les raies C et F de Fraunhofer; la dernière est très voisine de la raie G. Le tube à hydrogène était illuminé à l'aide d'une bobine recevant le courant d'une machine de Gramme, mise elle-même en mouvement par un moteur à gaz de Bischoff.

2° Un brûleur ordinaire de Bunsen, dans lequel j'introduisais du sel marin.

3° Un brûleur d'Edelmann<sup>(1)</sup>, composé de deux tubes concentriques; le gaz d'éclairage arrive par l'espace annulaire et l'oxygène par le tube intérieur. Au-dessus des becs, on place un cône creux de charbon de cornue, à l'extrémité duquel on enflamme le gaz. Dans le cône de charbon, on introduit une pâte obtenue en broyant ensemble, dans un mortier, du picrate d'ammoniaque et un sel métallique. On laisse ensuite sécher cette pâte à la température ordinaire. Le tube à oxygène étant placé à une hauteur convenable, facile à obtenir par tâtonnements, on obtient une flamme très brillante et exempte de lumière blanche. Dans ce brûleur, j'introduisais du chlorure de sodium.

Le Tableau suivant donne, en dix-millièmes de millimètre, les longueurs d'onde<sup>(2)</sup> des lignes spectrales ainsi produites; j'y joins en outre les valeurs de  $\frac{1}{\lambda^2}$  et  $\frac{1}{\lambda^4}$  employées dans les calculs.

Nature des raies.	$\lambda$ .	$\frac{1}{\lambda^2}$ .	$\frac{1}{\lambda^4}$ .
$H_\alpha$ .....	6,56557	0,02320	0,0053816
D.....	5,89537	0,02877	0,0082786
$H_\beta$ .....	4,86400	0,04227	0,0178659
$H_\gamma$ .....	4,34263	0,05303	0,0281183

<sup>(1)</sup> *Annales de Poggendorff*, t. CXLIX, p. 119. Une analyse a été donnée par M. Bouty dans le *Journal de Physique*, t. II, p. 360.

<sup>(2)</sup> *Archives du Musée Teyler*, t. III, fasc. 1, p. 70.

Avec ces données, dans le cas des liquides faiblement dispersifs, avec lesquels la formule de Cauchy, réduite à deux termes, est suffisante pour représenter le phénomène, on a immédiatement, pour la valeur des coefficients,

$$B = \frac{H_\gamma - H_\alpha}{\frac{1}{\lambda_\gamma^2} - \frac{1}{\lambda_\alpha^2}} = \frac{H_\gamma - H_\alpha}{0,02983}$$

et

$$A = H_\alpha - B \times 0,0232.$$

---

## SECONDE PARTIE.

### ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

---

#### CHAPITRE I.

*Liquides présentant le phénomène de la surfusion ou de la sursaturation : Acide acétique anhydre. Phosphore. — Eau. — Hyposulfite de soude. — Azotate de chaux.*

---

##### 1° Acide acétique anhydre.

L'acide acétique a été étudié par divers expérimentateurs, mais les résultats trouvés sont bien peu concordants, soit que l'on considère les nombres donnés pour les indices de réfraction, soit même que l'on prenne ceux qui ont été indiqués pour les densités. Ainsi, à 15°, 2, H. Kopp trouve, pour la densité de l'acide anhydre, 1,0799; Oudemans donne à 15° 1,0553. Ces divergences s'expliquent par la difficulté de préparer l'acide parfaitement privé d'eau; en réalité, on opère souvent sur une dissolution plus ou moins aqueuse.

Pour m'assurer de l'identité et de la pureté du liquide sur lequel je devais opérer, j'ai fait cristalliser un très grand nombre de fois de l'a-

cide déjà très pur et concentré, en rejetant à chaque cristallisation la partie restée liquide. Après chaque opération, je déterminais :

1° Le point de solidification de l'acide obtenu. Ce point de solidification s'élève de plus en plus : M. Rudorff<sup>(1)</sup> a même proposé de doser ainsi, d'après la température de solidification, l'acide cristallisable contenu dans l'acide étendu.

2° La densité à 20°.

3° L'indice, également à 20°, pour la raie du sodium.

Ce n'est que lorsque ces trois quantités présentaient toujours la même valeur que je considérais le liquide comme anhydre.

La détermination de la température de solidification d'un corps présente souvent de grandes incertitudes. Les mesures sont fréquemment faussées par le phénomène de la surfusion. M. Gernez<sup>(2)</sup> a indiqué, au contraire, comment on pouvait utiliser ce phénomène pour déterminer la température de solidification avec une précision qui, ainsi qu'il le fait remarquer, n'est limitée que par la patience de l'expérimentateur.

Le liquide était placé dans un tube à essai et y formait une couche de 0<sup>m</sup>,05 à 0<sup>m</sup>,06 de hauteur. Un thermomètre très sensible est disposé suivant l'axe du tube et descend jusqu'à quelques millimètres du fond. Le tout est placé dans un bain qu'on laisse refroidir jusqu'à une température inférieure de 1° environ à la température de solidification, toujours approximativement connue par une expérience préalable. On provoque alors la solidification du liquide, en introduisant par le bouchon une fine aiguille de verre dont l'extrémité est recouverte d'une parcelle de la matière à l'état solide. Le thermomètre du tube atteint alors un maximum qui peut être inférieur à la température de solidification, mais qui, d'aucune façon, ne peut lui être supérieur. On recommence l'expérience, après extraction de la partie liquide, en prenant comme température du bain extérieur la température maxima précédemment trouvée. On a aussi un second maximum généralement supérieur au premier et plus voisin de la température de solidification. Après quelques essais, les maxima successifs ne diffèrent plus que d'une fraction négli-

---

(<sup>1</sup>) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. III, p. 390. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 215; 1870.

(<sup>2</sup>) *Journal de Physique*, t. V, p. 212; 1876.

geable de degré; on prend le plus élevé pour température de solidification, en ayant soin d'ailleurs de faire subir au thermomètre une correction provenant de ce que toute la tige n'est pas plongée tout entière dans le liquide.

Le Tableau suivant contient les résultats de ces essais préliminaires. Je suis parti d'un acide dont le point de solidification était 12° et qui, d'après les Tables de Rudorff et d'Oudemans (<sup>1</sup>), devait contenir 2,9 pour 100 d'eau. Il a fallu sept cristallisations successives pour arriver à l'acide anhydre.

Numéros.	Proportion pour 100 d'eau.	Température de solidification.	Densité à 20°.	Indice à 20°.
1 . . . . .	2,9	12,0	1,0579	»
2 . . . . .	1,9	13,7	1,0563	»
3 . . . . .	1,092	14,6	1,0557	»
4 . . . . .	0,716	15,1	1,0542	1,36909
5 . . . . .	0,332	15,9	1,0531	1,37058
6 . . . . .	traces	16,6	1,0519	1,37136
7 . . . . .	0	16,7	1,0507	1,37215

La densité de l'acide anhydre obtenu a été mesurée directement à cinq températures différentes, choisies dans les limites des expériences, de 31°, 5 à 8°, 2, température bien inférieure à la température de solidification 16°, 7. J'ai ainsi obtenu :

à 8°, 2 . . . . .	1,0641
14,6 . . . . .	1,0569
20,0 . . . . .	1,0507
25,7 . . . . .	1,0439
31,5 . . . . .	1,0369

Ces nombres m'ont servi à calculer la formule de la dilatation. Une formule à trois termes suffit pour représenter le phénomène. Cette formule est la suivante :

$$d = 1,07292 - 0,001051t - 0,000003t^2.$$

---

(<sup>1</sup>) *Jahresbericht für Chemie*, p. 300; 1866.

J'en ai déduit les densités pour toutes les températures intermédiaires. Ce sont ces nombres qui figurent dans le Tableau I, qui contient tous les éléments relatifs à l'acide acétique :

TABLEAU I. — INDICES DE RÉFRACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE.

T.	D.	$H_{\alpha}$ .	$H_{\gamma}$ .	A.	B.	$H_{\beta}$		Diff.
						observé.	calculé.	
8,6	1,0637	1,37539	1,38647	1,36677	0,371438	1,38251	1,38247	- 0,00004
10,5	1,0615	1,37457	560	599	0,369762	164	162	— 2
14,8	1,0567	1,37279	368	432	0,365068	1,37968	1,37975	+ 7
17,2	1,0539	1,37159	224	331	0,357023	849	840	— 9
20,0	1,0507	1,37022	057	217	0,346966	683	684	+ 1
22,3	1,0479	1,36895	1,37899	114	0,336574	542	532	— 10
26,5	1,0429	1,36696	670	1,35938	0,326517	310	319	+ 9
30,1	1,0386	1,36519	464	784	0,316795	135	123	— 12
32,0	1,0363	1,36427	357	703	0,311766	031	022	— 9

Les indices ont été mesurés dans un prisme dont l'angle était de 60° environ. La déviation propre de ce prisme était extrêmement faible, certainement inférieure à 15". Ici, comme dans toutes mes expériences, je cherchais par tâtonnements quelle est la position des lames obturatrices qui donne la déviation minimum. On diminue ainsi le terme correctif et on augmente la précision des résultats. Si l'on se reporte à la Table de correction (voir p. 257), on peut voir qu'ici le terme correctif serait certainement inférieur à 0,000017, c'est-à-dire qu'il tombe dans la limite des erreurs d'expérience; il n'y a donc pas lieu ici de tenir compte du non-parallélisme des lames.

Entre les températures extrêmes, j'ai fait neuf observations, la source lumineuse étant toujours le tube à hydrogène. Pour les températures très basses, la raie violette  $H_{\gamma}$  était parfois peu visible. Pour conserver le même degré d'exactitude, ou j'augmentais la vitesse de rotation de la machine de Gramme, ou bien je lançais dans la bobine un courant accessoire qui renforçait le courant principal.

La formule à deux termes

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

suffit ici pour représenter le phénomène. Pour calculer les constantes,

je me suis servi des observations faites à l'aide de  $H_\alpha$  et  $H_\gamma$ . J'ai aussi mesuré l'indice correspondant à  $H_\beta$ , et je donne dans le Tableau ci-contre les valeurs trouvées expérimentalement et celles qui ont été déduites de la formule.

Avec les nombres contenus dans ce Tableau, il est facile de calculer les valeurs numériques correspondant aux diverses définitions données pour le pouvoir réfringent, c'est-à-dire  $\frac{A-1}{d}$ ,  $\frac{n-1}{d}$ ,  $\frac{A^2-1}{d}$ ,  $\frac{n^2-1}{d}$ , .... Pour  $n$ , j'ai pris les indices correspondant à la raie rouge  $H_\alpha$  de l'hydrogène.

Le calcul montre qu'aucune de ces expressions n'est absolument constante et indépendante de la température. Toutes diminuent quand la température s'élève, et la diminution est à peu près proportionnelle à l'accroissement de la température.

J'ai alors cherché à représenter les variations de ces quantités par une formule de la forme

$$M = M_0(1 - \alpha t);$$

$\alpha$  est ce qu'on peut appeler le *coefficient de variation du pouvoir réfringent*. Il est clair que plus ce coefficient sera petit, plus l'expression correspondante sera près d'être constante.

J'ai fait concourir toutes les observations à l'établissement de cette formule, et j'ai ainsi obtenu

$$\frac{A-1}{d} = 0,344950(1 - 0,0000394t),$$

$$\frac{n_\alpha-1}{d} = 0,353681(1 - 0,000195t),$$

$$\frac{A^2-1}{d} = 0,817700(1 - 0,000216t),$$

$$\frac{n_\alpha^2-1}{d} = 0,841673(1 - 0,000396t),$$

On voit donc immédiatement que la loi

$$\frac{A-1}{d} = \text{const.}$$

est la plus approchée. Pour de faibles différences de température, le

écarts entre les observations et le calcul seraient du même ordre de grandeur que les erreurs d'expérience, ce qui est le cas dans lequel s'est placé M. Wüllner <sup>(1)</sup> et ce qui confirme ses conclusions.

J'indique dans le Tableau suivant les diverses valeurs de  $\frac{A-1}{d}$ , déduites de l'observation et de la formule donnée plus haut :

Températures.	$\frac{A-1}{d}$		Différence.
	observé.	calculé.	
8,6.....	0,344806	0,344833	+ 0,000027
10,5.....	786	807	+ 21
14,8.....	771	749	— 22
17,2.....	729	716	— 13
20,0.....	694	678	— 16
22,3.....	632	647	+ 15
26,5.....	596	590	— 6
30,1.....	541	541	— 0
32,0.....	524	515	— 9

## 2° Phosphore.

Les indices de réfraction du phosphore sont considérables; il n'y a guère que ceux du chromate de plomb, du diamant et de quelques autres corps qui lui soient supérieurs. Son coefficient de dispersion et son pouvoir dispersif excèdent de beaucoup ceux du sulfure de carbone et des flints les plus dispersifs : l'étude optique du phosphore est donc particulièrement intéressante, et c'est ce qui m'a engagé à l'entreprendre, malgré les difficultés qu'elle présente.

Les seules expériences où l'on ait mesuré les indices pour des raies bien déterminées du spectre sont celles de Dale et Gladstone <sup>(2)</sup>. Ils opéraient avec de la lumière solaire. Sous l'influence de cette lumière trop vive, il se produisait très rapidement une certaine opalescence, due

<sup>(1)</sup> *Annales de Poggendorff*, loc. cit., t. CXXXIII, p. 51, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 498.

<sup>(2)</sup> *Philosophical Magazine*, 4<sup>e</sup> série, t. XVIII, p. 30. Une analyse a été donnée par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LVIII, p. 125.



probablement à la formation d'une petite quantité de phosphore amorphe dans le liquide. Dans mes expériences, le phosphore restait presque toujours dans l'obscurité et n'était éclairé que par une lumière relativement faible, celle du tube à hydrogène. Aussi l'inconvénient précédent, signalé par MM. Dale et Gladstone eux-mêmes, était-il considérablement atténué, et le liquide conservait-il pendant longtemps sa transparence.

Quand le phosphore est bien purifié, il est presque incolore et laisse apercevoir très nettement les trois raies de l'hydrogène. Ces raies sont seulement un peu élargies, par suite de la très grande dispersion du phosphore. Avec quelques précautions, on a encore une grande précision dans les mesures; il suffit de pointer les bords extrêmes de la fente et de prendre la moyenne. Ce pointé, très net quand toute la masse est à la même température, est indécis dans le cas contraire, de sorte que la difficulté même des mesures en assure la précision.

Un point important, c'est d'obtenir du phosphore bien purifié et bien transparent; cette purification s'obtenait en soumettant le phosphore à l'action de l'acide chromique. A cet effet, le phosphore était fondu dans l'eau, et l'on y ajoutait, en agitant vivement et par petites portions, un peu de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Il se produisait une certaine effervescence, et le phosphore devenait translucide et presque incolore. Pour plus de précautions encore, le phosphore était filtré avant d'être introduit dans le prisme. Le phosphore fondu était placé dans un entonnoir fermé au moyen d'un agitateur rodé; en soulevant légèrement cet agitateur, le phosphore tombait filtré par petites gouttes dans le prisme ou dans les flacons à densité.

Les densités ont été observées par la méthode indiquée précédemment, à trois températures différentes.

On a trouvé :

à 30,0.....	1,7684
42,3.....	1,7573
56,5.....	1,7444

C'est aussi à peu près entre ces limites qu'ont été effectuées les mesures d'indices. Comme le point de solidification du phosphore est 44°, 2 [et mes expériences ont donné ici une vérification du résultat obtenu

par M. Ed. Desains <sup>(1)</sup>], on voit que les observations ont été poussées bien au-dessous du point de fusion.

Les nombres précédents montrent encore que la dilatation du phosphore liquide est à peu près uniforme, ce qui confirme les expériences de H. Kopp <sup>(2)</sup> et de M. Billet <sup>(3)</sup>.

Les déterminations optiques ont été faites dans un prisme de 53° environ, de volume beaucoup plus petit que le précédent, dont la déviation propre est de 45". J'ai indiqué plus haut l'importance de la correction à effectuer ici.

Il est indispensable, pour un corps d'aussi grande dispersion, de calculer les trois coefficients A, B, C de la formule de Cauchy; ce calcul a été fait au moyen des indices correspondant aux trois raies de l'hydrogène. Le Tableau II donne les résultats des expériences.

TABLEAU II. — INDICES DE RÉFRACTION DU PHOSPHORE LIQUIDE.

T.	D.	H <sub>α</sub> .	H <sub>β</sub> .	H <sub>γ</sub> .	A.	B.	C.
29,2	1,7692	2,06032	2,12372	2,16298	1,99379	2,61663	10,824
34,7	1,7641	2,05700	2,12035	2,15965	1,99066	2,60491	10,968
37,5	1,7616	2,05370	2,11675	2,15634	1,98921	2,49046	12,467
44,0	1,7557	2,05010	2,11311	2,15274	1,98579	2,47928	12,614
49,2	1,7514	2,04628	2,10907	2,14890	1,98330	2,39726	13,682
52,9	1,7476	2,04204	2,10436	2,14471	1,98111	2,26182	15,478
55,3	1,7454	2,03754	2,09943	2,14012	1,97983	2,07134	17,942

J'en ai encore déduit les valeurs des diverses définitions du pouvoir réfringent et j'ai représenté ces valeurs par des formules empiriques; j'ai ainsi obtenu :

$$\frac{A-1}{d} = 0,561984(1 - 0,0000197t),$$

$$\frac{n_d-1}{d} = 0,604435(1 - 0,000264t),$$

$$\frac{A^2-1}{d} = 1,690919(1 - 0,000193t),$$

$$\frac{n_d^2-1}{d} = 1,864135(1 - 0,000519t).$$

<sup>(1)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXII, p. 432.

<sup>(2)</sup> *Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. XCIII, p. 129. Une analyse a été donnée par Verdet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LVIII, p. 125.

<sup>(3)</sup> Thèse de Chimie. Paris, 1843.

Ici encore le pouvoir réfringent, comme l'a défini Wüllner, diminue avec la température, mais son coefficient de diminution est plus faible que celui des autres expressions analogues.

Le Tableau comparatif suivant montre que la formule précédente représente très approximativement les valeurs de  $\frac{A-1}{d}$ .

Températures.	$\frac{A-1}{d}$		Différence.
	observé.	calculé.	
29,2.....	0,561718	0,561660	— 0,000058
34,7.....	567	599	+ 32
37,5.....	541	568	+ 27
44,0.....	480	495	+ 15
49,2.....	436	438	+ 2
52,9.....	404	397	— 7
55,3.....	378	370	— 8

*Phosphore solide.* — J'ai complété l'étude précédente en mesurant les indices de réfraction du phosphore solide et en comparant les diverses valeurs du pouvoir réfringent sous les deux états. Le phosphore présente, comme cela résulte des expériences de M. Ed. Desains<sup>(1)</sup>, une sorte de continuité dans la plupart de ses propriétés physiques, de l'état solide à l'état liquide. J'ai voulu voir si cette continuité existe encore au point de vue des propriétés optiques.

Les densités, déterminées directement à trois températures différentes, sont :

à 24,2.....	1,8280
35,2.....	1,8206
40,1.....	1,8173

Elles permettent de constater que la dilatation du phosphore solide est uniforme comme celle du phosphore liquide. Les coefficients de dilatation, d'ailleurs différents, étant 0,000384 dans le premier cas et 0,000517 dans le second. On peut aisément calculer ce que seraient les densités à 44°, 2 sous les deux états. On trouve 1,8140 et 1,7555.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXII, p. 432.

On en conclut qu'au moment de sa solidification le phosphore se dilate de 0,0033 de son volume, ce qui est une confirmation d'un fait déjà signalé par H. Kopp <sup>(1)</sup>.

Pour mesurer les indices, j'ai dû provoquer la solidification du phosphore dans un prisme et j'ai cherché à apercevoir, au travers du prisme solide ainsi obtenu, quelques-unes des raies du spectre de l'hydrogène. Mes premiers essais ne furent pas heureux, et le prisme obtenu était presque opaque. J'ai alors eu recours à des prismes de plus en plus aigus. La précision des mesures devient moindre, et il est indispensable d'avoir alors des prismes formés par des lames de verre à faces rigoureusement parallèles, si l'on veut éviter une correction considérable. J'ai pu me procurer des prismes de 45°, 30° et 15° construits avec une grande perfection par M. Steinheil, de Munich, et qui ne donnaient aucune déviation propre. Je me suis servi du plus aigu. Après de nombreux essais, j'ai pu produire un prisme solide à peu près transparent qui m'a permis les mesures. Je dois pourtant dire que la raie violette de l'hydrogène était très pâle et que ce n'est qu'en augmentant beaucoup l'intensité du courant de la bobine que je suis parvenu à l'apercevoir.

J'ai mesuré les indices à 29°, 2, 34°, 7 et 37°, 5, températures que j'avais obtenues pour le phosphore en surfusion :

T.	D.	H <sub>α</sub> .	H <sub>β</sub> .	H <sub>γ</sub> .
29,2.....	1,8244	2,09300	2,15831	2,19885
34,7.....	1,8209	2,09154	2,15766	2,19748
37,5.....	1,8191	2,08873	2,15388	2,19462

Les formules générales de dispersion, déduites des résultats précédents, sont

$$n = 2,02478 + \frac{2,67467}{\lambda^2} + \frac{11,464}{\lambda^4},$$

$$n = 2,02266 + \frac{2,79076}{\lambda^2} + \frac{9,540}{\lambda^4},$$

$$n = 2,02161 + \frac{2,60600}{\lambda^2} + \frac{12,385}{\lambda^4}.$$

---

<sup>(1)</sup> *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIII, p. 129. Un extrait a été donné par Verdet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 291.

Calculons maintenant le pouvoir réfringent  $\frac{A-1}{d}$  du phosphore solide et comparons les diverses valeurs obtenues à celles du phosphore liquide aux mêmes températures :

T.	Phosphore solide.	Phosphore liquide.	Différence.
0			
29,2... ..	0,561707	0,561718	+ 0,000011
34,7... ..	0,561623	0,561567	— 54
37,5... ..	0,561601	0,561541	— 60

Les différences sont extrêmement faibles et certainement du même ordre que celles qu'entraînent les erreurs d'expérience. Le pouvoir réfringent du phosphore solide est donc le même que celui du phosphore liquide à la même température. Il y a ici une propriété analogue à celle qu'a signalée M. Desains <sup>(1)</sup> dans les termes suivants :

Il n'y a pas de différence sensible entre la chaleur spécifique du phosphore liquide et celle du phosphore solide, prise aux mêmes degrés.

On peut donc aussi dire :

*Il n'y a pas de différence sensible entre le pouvoir réfringent du phosphore liquide et celui du phosphore solide, pris aux mêmes degrés.*

### 3° Eau.

La plupart des expérimentateurs qui se sont occupés de l'étude des indices de réfraction ont mesuré les indices de l'eau, les uns pour s'assurer de la précision de leurs déterminations, les autres pour étendre les mesures à des limites de température plus larges. Le travail le plus complet est celui de M. Rühlmann <sup>(2)</sup>, qui a déterminé les indices pour les trois raies du lithium, du sodium et du thallium entre 0° et 100°.

(1) *Loco citato*, p. 450.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXII, p. 1-29 et 17-204. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 460.

Les divers résultats sont bien peu concordants, comme le montrent les nombres suivants :

	$t$ .	$n_D$ .	$n_D$ réduit à 20°.
Frauenhofer <sup>(1)</sup> .....	18,75	1,33358	1,33346
Dale et Gladstone <sup>(2)</sup> ...	20,0	1,3320	1,3320
Baden Powell <sup>(3)</sup> .....	15,8	1,3343	1,3339
Schmidt <sup>(4)</sup> .....	23,09	1,33417	1,33448

J'ai moi-même eu l'occasion d'observer, ainsi que l'avait signalé M. Van der Willigen <sup>(5)</sup>, que des échantillons d'eau en apparence identiques, dans lesquels on ne peut chimiquement découvrir aucune impureté, donnaient des indices différents, tandis qu'un même échantillon fournit toujours les mêmes valeurs. Il semble vraiment que les moyens généralement employés, point d'ébullition, densité, point de fusion, ne sont pas suffisants pour démontrer l'identité d'un liquide, et qu'il faudrait y joindre la mesure des indices à une température déterminée.

La réfraction de l'eau au-dessous de 0° n'avait pas encore été déterminée. La seule expérience que je connaisse sur ce sujet, est celle d'Arago <sup>(6)</sup> qui, par la méthode ordinaire, a vu que « dans le passage de  $-1^{\circ},3$  à  $+1^{\circ},2$  la réfraction de l'eau ne varie pas suffisamment pour qu'avec un prisme de  $30^{\circ}$  on aperçoive un déplacement sensible dans l'image ».

Après quelques essais infructueux, Arago fait comprendre l'importance d'une pareille mesure et propose le programme suivant <sup>(7)</sup> :

Mesurer avec la lunette du théodolite ou du cercle répétiteur la réfraction de l'eau, en prenant pour point de mire l'une des bandes de Frauenhofer ou l'une des solutions de continuité produites dans le spectre à l'aide du verre bleu de cobalt, ce verre restant le même dans toutes les expériences comparatives.

<sup>(1)</sup> *Deutschriften der Munchener Akademie*, t. V; 1812-1815.

<sup>(2)</sup> *Philosophical Transactions*, p. 887; 1858. Un extrait a été donné par Verdet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LVIII, p. 118.

<sup>(3)</sup> *Annales de Poggendorff*, t. LXIX, p. 110.

<sup>(4)</sup> *Id.*, t. CVII, p. 539.

<sup>(5)</sup> *Archives du Musée Teyler*, t. I, p. 235.

<sup>(6)</sup> et <sup>(7)</sup> ARAGO, *Œuvres complètes*, t. X, p. 306 et 577.

*Ann. de l'Éc. Normale*. 2<sup>e</sup> Série. Tome X. — Août 1881.

Faire, s'il est possible, ces mêmes observations sur l'eau qui reste liquide au-dessous de  $0^{\circ}$ , lorsqu'on ne lui fait éprouver aucune vibration et qu'on la garantit par une légère couche d'huile du contact des petits glaçons flottant dans l'atmosphère.

Voir si la loi des réfractions éprouve un changement brusque soit à  $4^{\circ}$ , soit à  $0^{\circ}$ .

Répéter les mêmes expériences par voie d'interférence et soumettre les résultats à la même discussion.

Ce programme a été rempli en partie par M. Jamin <sup>(1)</sup>, qui, par la méthode si élégante et si délicate du réfractomètre interférentiel, a montré que de  $30^{\circ}$  à  $0^{\circ}$  les indices croissent d'une manière continue. Cet important résultat a été confirmé depuis par Dale et Gladstone et Rühlmann par la méthode du prisme, et tout dernièrement par Lorenz <sup>(2)</sup> au moyen de la méthode interférentielle.

Pour opérer au-dessous de  $0^{\circ}$ , on ne peut pas songer à refroidir en quelque sorte artificiellement le prisme contenant l'eau. J'ai profité des journées de froid intense que nous avons eues cet hiver, et je me suis installé dans un laboratoire sans feu et dont les fenêtres étaient ouvertes. Dans ces conditions, j'ai pu faire cinq déterminations au-dessous de  $0^{\circ}$ , la dernière étant à  $-7^{\circ}, 8$ ; j'ai ainsi obtenu les variations pour  $1^{\circ}$  des indices aux diverses températures entre  $0^{\circ}$  et  $-8^{\circ}$ . Pour mieux voir la marche générale des indices, je partirai de  $20^{\circ}$ , et, à partir de  $10^{\circ}$  et jusqu'à  $-8^{\circ}$ , je donnerai les valeurs de  $2^{\circ}$  en  $2^{\circ}$  déduites par interpolation des mesures directes.

J'ai eu bien souvent l'occasion, dans le courant de cette étude, d'observer une brusque diminution de l'indice sans cause apparente. L'image d'une raie étant superposée au réticule, on voyait tout à coup cette image se déplacer lentement et graduellement. Un instant après seulement, des aiguilles de glace se formaient dans le prisme. Comme le fait remarquer M. Jamin, « la congélation se prépare pour ainsi dire à l'avance au moment où elle va s'opérer ».

Les indices ont été mesurés avec un prisme dont l'angle au sommet était d'environ  $60^{\circ}$ , qui, dans les conditions ordinaires, donne une ap-

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIII, p. 1192; 1856.

<sup>(2)</sup> *Annales de Poggendorff*, n° 9, p. 83; 1880. — *Journal de Physique*, t. X, p. 86-89.

proximation égale à 3 unités sur la cinquième décimale de l'indice quand la déviation minima est d'environ  $25^\circ$ , ce qui est le cas de l'eau. Mais il faut remarquer qu'ici la méthode employée est en quelque sorte une méthode différentielle, permettant une plus grande précision dans les mesures. En effet, la lunette étant pointée sur une raie à une température fixe, on attend environ une demi-heure et on fait une nouvelle détermination. La moindre variation de l'indice est accusée par un déplacement de la raie, qui ne coïncide plus avec le réticule et dont il est facile de mesurer très exactement l'écart. La précision est ici plus grande, parce que, dans les conditions où je me suis placé, la température était celle de l'atmosphère ambiante connue toujours très exactement et variant peu pendant la durée des expériences.

Ici, comme dans le cas de l'acide acétique anhydre, il suffisait des deux premiers termes de la formule de Cauchy pour représenter le phénomène. Les deux coefficients A et B ont encore été calculés au moyen des indices correspondant aux raies  $H_\alpha$  et  $H_\gamma$  du spectre de l'hydrogène.

TABLEAU III. — INDICES DE RÉFRACTION DE L'EAU.

T.	D.	$H_{\alpha}$ .	$H_{\gamma}$ .	A.	B.	$H_{\beta}$		Diff.	
						observé.	calculé.		
20°	0,998213	1,33108	1,34035	1,32387	0,310761	1,33705	1,33700	-0,00005	
15	0,999125	160	088	438	0,311096	751	753	+	2
10	0,999731	192	120	470	0,311096	789	785	-	4
8	0,999878	203	132	481	0,311431	793	797	+	4
6	0,999969	212	141	490	0,311431	811	806	-	5
4	1,000000	218	148	495	0,311767	818	813	-	5
2	0,999966	223	153	500	»	822	818	-	4
0	0,999873	225	155	502	»	825	820	-	5
-2	0,999692	228	158	505	»	827	823	-	4
-4	0,999437	230	160	507	»	829	825	-	4
-6	0,999082	232	161	510	0,311431	831	826	-	5
-8	0,998628	233	162	511	0,311431	832	827	-	5

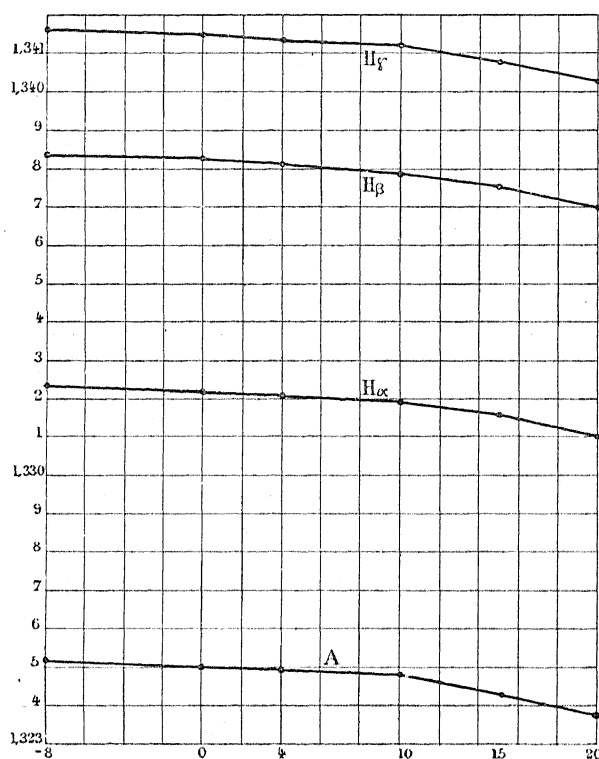
Les densités indiquées au Tableau III sont extraites des Tables de Despretz. Les nombres qui y figurent donnent d'abord une confirmation de ce fait, établi par M. Jamin, que le passage par le maximum de densité ne trouble en rien la marche des indices. Ils mettent aussi en évidence un résultat nouveau :



*Les indices de réfraction de l'eau continuent à croître au-dessous de 0° bien que la densité diminue.*

Pour rendre plus sensibles ces variations, je les ai représentées graphiquement (fig. 3).

Fig. 3.



On peut remarquer que les variations des indices au-dessous de 0° sont très faibles. Je crois pourtant les avoir mesurées avec assez de précision pour mettre en évidence la marche générale, ce qui est le point important. Mais, pour apprécier rigoureusement des différences aussi faibles, il faudrait une méthode comportant plus de précision que celle du prisme. La méthode du réfractomètre interférentiel s'impose donc ici. Ce serait ainsi répondre à tous les points du programme tracé par Arago. De semblables expériences ne pourraient être faites aisément, je crois, en refroidissant l'eau par un mélange réfrigérant. Ce n'est qu'après de nombreux tâtonnements et des précautions minutieuses que j'ai pu

arriver à conserver l'eau liquide jusqu'à  $-8^{\circ}$  environ, et cela dans un prisme de très petit volume exposé au refroidissement très lent de l'atmosphère; dans le tube de l'appareil interférentiel, la difficulté serait peut-être plus grande encore. Malheureusement, à l'époque où j'ai terminé les expériences précédentes, la saison était trop avancée, et je n'ai pas pu songer à une installation nouvelle. J'ai donc dû remettre la fin de cette étude à l'hiver prochain.

Le Tableau précédent montre également que les variations du coefficient  $A$  sont de même sens que celles des indices; il n'y a pas non plus de maximum correspondant à  $4^{\circ}$ . Malgré cela, les variations que présentent les valeurs numériques du pouvoir réfringent sont très faibles. Ainsi :

de $20^{\circ}$ à $10^{\circ}$	$\frac{A-1}{D}$	varie de	0,000338
$10^{\circ}$ à $4^{\circ}$	»		101
$4^{\circ}$ à $0^{\circ}$	»		111
$0^{\circ}$ à $-8^{\circ}$	»		395

On peut donc, ici encore, regarder la loi  $\frac{A-1}{d} = \text{const.}$  comme une loi empirique suffisamment approchée, beaucoup moins approchée toutefois que dans le cas de liquides se dilatant régulièrement. Il faut d'ailleurs remarquer que les densités n'ont pas été déterminées directement et que je me suis contenté de les emprunter aux Tables de Despretz.

M. Lorenz <sup>(1)</sup> vient de publier un résultat contraire à celui que j'ai mis en évidence : il trouve, en effet, que le coefficient  $A$  a une valeur maximum à  $4^{\circ}$ . Au moyen d'un appareil à lames épaisses analogue à celui de M. Jamin, il a déterminé entre  $0^{\circ}$  et  $30^{\circ}$  les variations des indices  $n$  et  $n_1$ , correspondant aux raies du sodium et du lithium, deux radiations très voisines, ce qui est déjà un inconvénient, et a déduit de ses expériences des expressions de la forme

$$\frac{dn}{dt} = a - bt + ct^2,$$

$$\frac{dn_1}{dt} = a_1 - b_1t + c_1t^2.$$

---

<sup>(1)</sup> *Loco citato*, p. 83; 1880.

En substituant dans la formule de Cauchy, réduite à deux termes, on aurait

$$\frac{dA}{dt} = \alpha - \beta t + \gamma t^2.$$

L'auteur calcule ainsi  $\beta$  et  $\gamma$ , nombres très petits. Pour  $\alpha$ , qui est le terme principal, il dit que les différences entre  $a$  et  $a_1$  sont tellement considérables, que le calcul serait « illusoire ». Il a recours alors à une formule analogue à celle qu'avait employée M. Matthiesen<sup>(1)</sup> pour représenter le volume spécifique de l'eau entre 4° et 32°. Il rend le coefficient de  $t^2$  égal dans les deux formules en mettant un terme en facteur commun; il remarque qu'alors les coefficients de  $t$  sont à peu près identiques et *admet* qu'il doit en être de même pour le terme principal  $\alpha$ . Il n'est dès lors pas étonnant que deux fonctions *supposées* identiques à un facteur numérique près s'annulent pour la même valeur  $t = 4$  de la variable.

#### 4° Azotate de chaux.

Les sels qui présentent le plus facilement le phénomène de la sursaturation ont été depuis longtemps signalés par M. Gernez<sup>(2)</sup>. L'azotate de chaux, en particulier, peut rester liquide pendant des mois entiers dans un laboratoire; car ce sel, étant hygrométrique, ne peut se disséminer dans l'air. Le choix de ce corps m'était donc tout indiqué.

J'ai préparé de l'azotate de chaux cristallisé et pur ( $\text{CaO}, \text{AzO}^5 + 4 \text{HO}$ ) en traitant du marbre par de l'acide nitrique pur. Ces cristaux, légèrement mouillés, sont fondus dans un ballon et fournissent un liquide incolore visqueux, pouvant, comme du collodion, être versé sur une plaque de verre et s'y étaler. Le point de solidification du liquide était 41°, 4, et à la température ordinaire il n'y a aucune solidification. J'ai pris le soin de ne pas chauffer le sel fondu jusqu'à l'ébullition, pour ne pas chasser complètement la petite quantité d'eau ajoutée aux cristaux. Dans mes premiers essais; où je ne prenais pas cette précaution, il se formait parfois dans le prisme des cristaux

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVIII, p. 512; 1866.

(2) *Annales de l'École Normale supérieure*, 1<sup>re</sup> série, t. III, p. 166; 2<sup>e</sup> série, t. V, p. 9; 2<sup>e</sup> série, t. VII, p. 1.

moins hydratés, étudiés aussi par M. Gernez, et dont la formule est  $\text{CaO}, \text{AzO}^5 + 3,5\text{HO}$ , et les déterminations étaient alors à recommencer.

Les densités du liquide étudié ont été mesurées directement à quatre températures. J'ai obtenu

à 10°.....	1,7642
20.....	1,7552
39.....	1,7381
48,5.....	1,7295

d'où la formule d'interpolation

$$d = 1,77321 - 0,0009006 t.$$

En ce qui concerne les déterminations optiques, je dois signaler un fait qui m'a longtemps arrêté. Lorsque la température n'est pas identiquement la même dans toute la masse du liquide, on aperçoit dans la lunette deux images souvent très nettes de la fente du collimateur. J'ai d'abord cru à une sorte de biréfringence analogue à celle que M. Mach <sup>(1)</sup> a constatée en soumettant à la pression certaines substances à moitié fluides, telles que le verre fondu et le baume du Canada; ce n'est qu'après avoir constaté ce phénomène chez la plupart des liquides visqueux que je me suis demandé s'il n'était pas dû à un défaut d'homogénéité du liquide. En couvrant une partie du prisme au moyen d'un écran, l'une des images disparaît: il y aurait donc ici un phénomène analogue à celui qui est présenté par l'expérience classique du polyprisme. En secouant le prisme de manière à agiter le liquide, une des images disparaît également.

Les indices sont ici assez considérables, 1,5 à peu près. Néanmoins la formule de Cauchy, réduite à deux termes, est encore suffisante pour représenter le phénomène. Les indices de réfraction étant très voisins de ceux du verre et les expériences ayant été faites dans le prisme dont la déviation propre est inférieure à 15", il n'y avait pas ici, comme dans le cas du phosphore et de l'eau, à tenir compte du défaut de parallélisme des lames de verre.

---

<sup>(1)</sup> *Annales de Poggendorff*, t. CLVI, p. 313. Un extrait a été donné dans le *Journal de Physique*, par M. Terquem, t. II, p. 220.

L'influence de la température est assez considérable, la variation moyenne pour 1° des indices entre les limites de température considérées étant 0,0003.

TABLEAU IV. — AZOTATE DE CHAUX.

T.	D.	H <sub>α</sub> .	H <sub>γ</sub> .	A.	B.	H <sub>β</sub>		Diff.
						observé.	calculé.	
12,3	1,7621	1,46436	1,48341	1,44954	0,638619	1,47657	1,47662	+ 0,00005
15,1	1,7596	355	243	886	0,632919	550	562	+ 12
17,0	1,7580	308	192	843	0,631578	520	512	— 8
25,6	1,7502	033	1,47838	629	0,605095	180	187	+ 7
34,1	1,7425	1,45782	534	419	0,587328	1,46915	1,46902	— 13
42,7	1,7347	519	207	206	0,565873	586	598	+ 12
49,0	1,7290	329	1,46972	051	0,550788	372	379	+ 7
53,2	1,7252	201	813	1,43947	0,540395	221	231	+ 10

On trouve pour l'expression des diverses quantités que j'ai considérées

$$\frac{A-1}{d} = 0,255232 (1 - 0,0000365t),$$

$$\frac{n_a-1}{d} = 0,264004 (1 - 0,0001418t),$$

$$\frac{A^2-1}{d} = 0,625991 (1 - 0,0001373t),$$

$$\frac{n_a^2-1}{d} = 0,651757 (1 - 0,0002717t).$$

Le Tableau suivant donne les valeurs de  $\frac{A-1}{D}$  déduites du calcul et des observations :

Températures.	$\frac{A-1}{D}$		Différence.
	observé.	calculé.	
12,3.....	0,255116	0,255118	+ 0,000002
15,1.....	092	092	0
17,0.....	079	074	— 5
25,6.....	0,254993	0,254994	+ 1
34,1.....	915	915	0
42,7.....	834	835	+ 1
49,0.....	777	777	0
53,2.....	736	737	+ 1

Les résultats précédents permettent de tirer des conclusions analogues à celles qui ont pu être établies plus haut.

L'expression  $\frac{A-1}{D}$  varie peu avec la température et peut être considérée comme sensiblement constante.

### 5° Hyposulfite de soude.

J'ai étudié une dissolution d'hyposulfite de soude cristallisé ( $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 5\text{HO}$ ), dont le point de solidification est  $45^{\circ}, 1$ . Les dissolutions de ce sel, évaporées entre  $160^{\circ}$  et  $170^{\circ}$ , fournissent l'hyposulfite anhydre; il était donc ici facile de titrer la dissolution. Le titre était 0,9551. Pour une dissolution plus concentrée, on court encore le risque de voir se déposer des cristaux d'un hydrate moins hydraté ( $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 2\text{HO}$ ), surtout si l'on amène le liquide à une température inférieure à  $15^{\circ}$ . Les précautions à prendre étaient donc les mêmes que celles qui ont été indiquées à propos de l'azotate de chaux; la manipulation est seulement ici plus délicate. Il est bien difficile d'éviter toujours la solidification de liquides ainsi maintenus à une température inférieure de  $25^{\circ}$  à  $30^{\circ}$  à la température de solidification. Avec l'hyposulfite de soude, au moment où la solidification est complète, l'expansion de la masse provoque souvent la rupture des flacons à densité ou des lames obturatrices des prismes à liquides.

TABLEAU V. — HYPOSULFITE DE SOUDE.

T.	D.	$H_a$ .	$H_r$ .	A.	B.	$H_p$		Différence.
						observé.	calculé.	
17,2	1,6335	1,47737	1,48732	1,46963	0,333556	1,48365	1,48373	+ 0,00008
19,0	1,6322	693	683	923	0,331880	314	325	+ 11
28,5	1,6251	441	389	704	0,317801	052	047	— 5
32,2	1,6223	340	268	618	0,311096	1,47946	1,47933	+ 13
37,0	1,6185	222	141	507	0,308079	824	809	+ 15
44,6	1,6131	038	1,47931	343	0,299363	602	609	+ 7
49,7	1,6093	1,46896	757	226	0,288635	441	446	— 5
53,1	1,6073	833	691	160	0,287630	369	382	— 13
59,8	1,6019	645	474	1,46000	0,277908	182	175	+ 7

J'avais trouvé, pour la densité de ce liquide :

à 16,2.....	1,6342
19,0 .....	1,6322
28,5.....	1,6251
42,6.....	1,6146
61,7.....	1,6005

Ces cinq observations conduisent à la formule d'interpolation suivante :

$$D = 1,64626 - 0,0007423 t.$$

On déduit, des résultats contenus dans le Tableau V, les formules

$$\frac{A-1}{D} = 0,287614(1 - 0,0000259 t),$$

$$\frac{n_a-1}{D} = 0,292694(1 - 0,0000813 t),$$

$$\frac{A^2-1}{D} = 0,711373(1 - 0,0001161 t),$$

$$\frac{n_a^2-1}{D} = 0,726180(1 - 0,0001823 t).$$

Ces formules suffisent à représenter les variations de ces diverses expressions, comme le montre, en ce qui concerne les valeurs de  $\frac{A-1}{D}$ , le Tableau suivant :

T.	$\frac{A-1}{D}$		Différence.
	observé.	calculé.	
17,2.....	0,287500	0,287496	- 0,000004
19,0.....	483	472	- 11
28,5.....	391	401	+ 10
32,2.....	357	374	+ 17
37,0.....	346	338	- 8
44,6.....	292	281	- 11
49,7.....	243	243	0
53,1.....	221	218	- 3
59,8.....	159	168	+ 9

En résumé, deux faits généraux semblent résulter des expériences précédentes :

1° La marche générale de la variation des indices de réfraction n'est pas troublée quand la température passe par le point de solidification. Cela est aussi vrai pour l'eau.

2° Dans les limites de mes expériences, l'expression  $\frac{A-1}{D}$  varie assez peu avec la température pour être considérée comme sensiblement constante.

Il est bon de remarquer que cette conclusion n'est pas identique à celle qu'avait établie M. Wüllner <sup>(1)</sup>.  $\frac{A-1}{D}$  *diminue* quand la température s'élève; on ne peut donc pas dire « que la loi

$$\frac{A-1}{D} = \text{const.}$$

peut être employée de la même manière que la loi de Mariotte, c'est-à-dire comme une loi approchée dont les diverses substances s'écartent toujours très peu, les unes en plus, les autres en moins ».

C'est une loi purement empirique, que l'on ne peut regarder comme exacte que dans les limites de température peu étendues entre lesquelles sont faites les déterminations.

Y a-t-il aussi avantage à remplacer le pouvoir réfringent  $\frac{n-1}{D}$  par  $\frac{A-1}{D}$  dans la loi des mélanges, et, dans cette hypothèse, sur quelle approximation peut-on compter?

C'est ce que je me propose de chercher dans la suite de ce travail.

*Nota.* — Dans un des derniers numéros des *Annales de Poggendorff* <sup>(2)</sup>, M. Lorenz, en appliquant la théorie électromagnétique de la lumière proposée par Maxwell à la recherche de la relation entre l'indice de réfraction d'un corps et sa densité, a été conduit à l'expression

$$\frac{A^2 - 1}{(A^2 + 2)d} = P,$$

qu'il appelle *constante de réfraction*.

<sup>(1)</sup> *Annales de Poggendorff*, loco citato, p. 53.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, p. 83.



Les nombreux résultats numériques contenus dans les Tableaux précédents me rendaient facile l'étude de cette constante.

Pour les liquides que j'ai étudiés, il n'y a aucun avantage à substituer à l'expression  $\frac{\Lambda - 1}{D}$  la relation beaucoup plus compliquée proposée par M. Lorenz. Ainsi, pour l'acide acétique anhydre, dans les limites de température considérées,

$$\frac{\Lambda - 1}{D} \text{ varie de } 0,000282,$$

$$P \text{ varie de } 0,000381.$$

Il faut en outre remarquer que la constante de M. Lorenz est à peu près les  $\frac{2}{3}$  de la valeur moyenne de  $\frac{\Lambda - 1}{D}$ .

## CHAPITRE II.

*Mélanges et dissolutions salines* : Glycérine et eau. — Dissolutions aqueuses d'iodure de potassium, d'acide acétique, d'hyposulfite de soude. — Mélange ternaire d'iodure de potassium, d'alcool et d'eau. — Iode dans divers dissolvants : sulfure de carbone, alcool et iodure de potassium.

### 1° Mélange de glycérine et d'eau.

Je me suis servi d'une glycérine vendue comme pure et anhydre, et dont la densité à 15° est 1,2255. La glycérine et l'eau, comme on l'admet, n'ont aucune action chimique l'une sur l'autre; elles forment en quelque sorte des *mélanges types*; c'est ce qui m'a déterminé dans le choix de ces dissolutions, d'ailleurs déjà étudiées par MM. Landolt et Wüllner <sup>(1)</sup>.

(1) *Annales de Poggendorff*, loco citato, p. 16 et 558.

M. Landolt indique, pour la densité de la glycérine pure à 20°, 1,2615, l'eau à 20° étant prise comme unité. En réduisant ce résultat à ce qu'il serait par rapport à l'eau à 4°, on trouve 1,25925.

Cette glycérine, qui avait été distillée dans le vide, peut être considérée comme absolument pure. Si l'on admet que la glycérine et l'eau se mélangent sans changement de volume, on peut facilement déduire des densités des trois liquides (glycérine, eau et mélange) la proportion centésimale du liquide que j'ai étudié. Le calcul donne 0,8862 pour le titre de ce liquide. Les Tables de Fabian <sup>(1)</sup>, les seules que je connaisse donnant la richesse des dissolutions aqueuses de glycérine, fournissent à peu près le même résultat.

Je n'ai donc pas considéré un mélange de glycérine anhydre et d'eau, mais des dissolutions dans l'eau d'une glycérine déjà hydratée.

Toutes les mesures ont été rapportées à 15°. Dans le voisinage de cette température, la variation moyenne des indices des raies de l'hydrogène pour 1° est 0,000268. Les mesures directes ont toujours été faites à une température voisine de 15°, qui était à peu près la température moyenne de la journée dans le laboratoire à l'époque où je faisais ces expériences.

Tous les dosages ont été obtenus en mettant un poids connu de glycérine dans le flacon à densité; j'ajoutais ensuite de l'eau en proportion convenable.

TABLEAU VI. — MÉLANGES DE GLYCÉRINE ET D'EAU A 15°.

N <sup>os</sup> .	Titre.	Densité à 15°.	H <sub>g</sub> .							Différence.
			H <sub>α</sub> .	H <sub>β</sub> .	A.	B.	observé.	calculé.		
1....	0	0,99915	1,33157	1,34084	1,32436	0,310775	1,33738	1,33749	+ 0,00011	
2....	0,1067	1,0236	1,34325	1,35265	1,33594	0,315086	1,34930	1,34926	— 4	
3....	0,2112	1,0433	1,35397	1,36370	1,34640	0,326293	1,36007	1,36019	+ 12	
4....	0,3305	1,0742	1,36829	1,37783	1,36087	0,319812	1,37435	1,37439	+ 4	
5....	0,4822	1,1056	1,38600	1,39713	1,37734	0,373114	1,39302	1,39312	+ 10	
6....	0,6211	1,1240	1,39633	1,40633	1,38855	0,335232	1,40283	1,40272	— 11	
7....	0,8531	1,1865	1,42891	1,44044	1,41994	0,386523	1,43609	1,43627	+ 18	
8....	1	1,2255	1,44907	1,46102	1,43978	0,400603	1,45671	1,45672	+ 1	

<sup>(1)</sup> *Dingler's polyt. Journal*, t. CLV, p. 347; 1860. — STORER, *First outlines of a dictionary of solubilities of chemical substances*, p. 291. Cambridge (U. S.), 1854.

Pour chacune des observations résumées dans le Tableau VI, je pouvais obtenir la valeur du pouvoir réfringent  $\frac{A-1}{D}$ . On peut aussi calculer cette quantité d'après la formule

$$\frac{A-1}{D} = p \frac{a-1}{d} + (1-p) \frac{a'-1}{d'},$$

qui exprime que le pouvoir réfringent du mélange est égal à la somme des pouvoirs réfringents des corps mélangés. Dans cette formule,  $p$  représente le titre de la dissolution, c'est-à-dire sa composition centésimale. J'indique ici le résultat numérique de cette comparaison :

Numéros.	$\frac{A-1}{D}$		Différence.
	calculé.	observé.	
1.....	»	0,324635	»
2.....	0,328286	0,328195	+ 0,000091
3.....	0,331862	0,332023	— 161
4.....	0,335945	0,335943	+ 2
5.....	0,341136	0,341299	— 163
6.....	0,345890	0,345685	+ 195
7.....	0,353828	0,353931	— 103
8.....	»	0,358857	»

Les différences sont très faibles, et, si l'on se reporte aux différences qui existent entre les valeurs de l'indice, correspondant à la raie  $H_{\beta}$  de l'hydrogène, déduites de la formule de Cauchy ou de l'observation, on peut conclure que les différences sont du même ordre de grandeur dans les deux cas. Autrement dit, *la loi des mélanges, modifiée comme nous venons de le faire, est une loi empirique aussi exacte que la formule de Cauchy elle-même.*

Malheureusement, au point de vue pratique et analytique, cette loi perd beaucoup de son importance; car elle ne peut servir qu'à déterminer la constante  $A$  de la formule de Cauchy. Si l'on veut connaître un des indices d'un des corps du mélange, il faut remplacer les constantes  $A$ ,  $a$  et  $a'$  de la formule précédente par les indices, conformément à la loi de Biot. J'ai donc cherché, en vue des applications pra-

tiques, l'approximation sur laquelle on peut alors compter en prenant  $\frac{n_\alpha - 1}{D}$  comme définition du pouvoir réfringent :

Numéros.	$\frac{n_\alpha - 1}{D}$		Différence.
	calculé.	observé.	
1.....	»	0,331852	»
2.....	0,335542	0,335336	+ 0,000206
3.....	0,339157	0,339279	— 122
4.....	0,343284	0,342850	+ 434
5.....	0,348532	0,349132	— 600
6.....	0,353337	0,352607	+ 730
7.....	0,361364	0,361492	— 128
8.....	»	0,366446	»

L'accord n'est plus ici aussi satisfaisant, mais on peut remarquer que les différences n'affectent pas la troisième décimale de l'indice.

## 2° Dissolutions d'iodure de potassium dans l'eau.

L'iodure de potassium produit, en se dissolvant dans l'eau, un abaissement de température considérable, qui peut aller jusqu'à  $-24^\circ$ . Ce phénomène thermique semblerait accuser, dans ces dissolutions, l'existence de composés définis. Mais rien de semblable ne se produit quand on met en présence de l'eau et une dissolution étendue d'iodure de potassium. Je pouvais donc espérer étudier ici encore de véritables mélanges. C'est ce que l'analyse optique m'a d'ailleurs démontré.

TABLEAU VII. — DISSOLUTIONS D'IODURE DE POTASSIUM DANS L'EAU A  $20^\circ$ .

N <sup>os</sup> .	Titre.	Titre par rapport		$H_\alpha$ .	$H_\gamma$ .	A.	B.	$H_\beta$		Diff.
		au n <sup>o</sup> 6.	Densité à $20^\circ$ .					observé.	calculé.	
1...	0	0	0,99827	1,33108	1,34035	1,32387	0,310761	1,33706	1,33701	— 0.
2...	0,1870	0,3392	1,1562	1,35810	1,37044	1,34850	0,413677	1,36601	1,36598	—
3...	0,2344	0,4252	1,2180	1,37035	1,38341	1,36019	0,437814	1,37856	1,37869	+
4...	0,3970	0,7202	1,3920	1,39889	1,41792	1,38409	0,637948	1,41110	1,41105	—
5...	0,4422	0,8022	1,4475	1,40770	1,42814	1,39180	0,685216	1,42065	1,42076	+
6...	0,5512	1	1,6290	1,43741	1,46103	1,41903	0,792155	1,45250	1,45251	+

Les expériences ont été faites à  $20^\circ$ . A cette température, la disso-

lution la plus concentrée que j'aie pu obtenir contenait 55,12 pour 100 de sel pur.

Les dosages se font ici très rapidement, soit directement, soit en évaporant la dissolution et en calcinant au rouge sombre. J'indique dans le Tableau VII le titre des dissolutions par rapport au sel pur et le titre par rapport à la dissolution la plus concentrée (n° 6 du Tableau).

Ce qui a été considéré ici, c'est, en somme, le mélange de deux liquides : l'eau d'une part et la dissolution n° 6 d'autre part.

J'indique encore ici les valeurs de  $\frac{A-1}{D}$  et de  $\frac{n_x-1}{D}$  déduites des observations et du calcul, en appliquant la loi des mélanges :

Numéros.	$\frac{A-1}{D}$		Différence.
	calculé.	observé.	
1.....	»	0,324431	»
2.....	0,301636	0,301418	+ 0,000218
3.....	0,295856	0,295722	+ 134
4.....	0,276032	0,275926	+ 106
5.....	0,270522	0,270673	- 151
6.....	»	0,257231	»

Numéros.	$\frac{n_x-1}{D}$		Différence.
	calculé.	observé.	
1.....	»	0,331653	»
2.....	0,310232	0,309721	+ 0,000511
3.....	0,304801	0,304064	+ 737
4.....	0,286171	0,286558	- 387
5.....	0,280994	0,281658	- 664
6.....	»	0,268508	»

Les conclusions sont les mêmes que dans les mélanges de glycérine et d'eau. L'accord est aussi satisfaisant que possible avec  $\frac{A-1}{D}$ . Avec  $\frac{n_x-1}{D}$ , les différences n'affectent pas encore la troisième décimale de l'indice, tout en étant beaucoup plus considérables que dans le premier cas.

3° Mélange d'eau, d'alcool et d'iodure de potassium (*voir* Tableau VIII).

Ce mélange ternaire avait pour composition centésimale :

Eau.....	0,4436
Alcool.....	0,4693
Iodure de potassium.....	0,0871

ou, en rapportant ces proportions à la dissolution n° 6.

Eau.....	0,3727
Alcool.....	0,4693
Dissolution n° 6.....	0,1580

TABLEAU VIII. — MÉLANGE D'EAU, D'ALCOOL ET D'IODURE DE POTASSIUM

	Densité à 20°.	$H_a$ .	$H_r$ .	A.	B.	$H_b$		Différence
						observé.	calculé.	
Eau... ..	0,99827	1,33108	1,34035	1,32387	0,310761	1,33706	1,33701	+ 0,00005
Alcool.....	0,7903	1,36005	1,36968	1,35256	0,322829	1,36614	1,36620	+ 7
Liquide 6...	1,6290	1,43741	1,46103	1,41903	0,792155	1,45250	1,45251	— 1
Mélange....	0,9716	1,36850	1,37916	1,36020	0,357358	1,37523	1,37531	+ 8

Appliquons maintenant la loi des mélanges. On trouve, pour la valeur de  $\frac{A-1}{D}$ ,

Par le calcul.....	0,370869
D'après les observations....	<u>0,370729</u>
Différence... ..	+ 0,000140

En ce qui concerne  $\frac{n_a-1}{D}$  :

Le calcul donne.....	0,379838
Et les observations... ..	<u>0,379267</u>
Différence.....	+ 0,000571

Les valeurs absolues de ces différences sont bien encore comparables à celles qui ont été constatées plus haut.

4<sup>e</sup> Dissolutions aqueuses d'acide acétique.

Les dissolutions aqueuses de l'acide acétique présentent, d'après les Tables de Mohr <sup>(1)</sup>, un maximum de densité correspondant à l'hydrate  $C^4H^4O^4 + 2HO$ , contenant 77 pour 100 d'acide et 23 parties d'eau. D'un autre côté, Oudemans <sup>(2)</sup>, Roscoe <sup>(3)</sup> et Van Toorn <sup>(4)</sup> ont montré que la densité des mélanges aqueux est la même pour des acides variant de 76,5 à 80 pour 100. L'hydrate précédent semblerait donc ne pas exister, et cependant un acide de cette composition distille d'une façon constante sous la pression ordinaire à 106°. On peut dès lors penser que la précision avec laquelle on mesure ordinairement une densité n'est pas suffisante ici pour apprécier exactement le maximum de cette densité.

TABLEAU IX. — DENSITÉS ET INDICES DES DISSOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE ACÉTIQUE À 20°.

Nos.	Titre.	Densité à 20°.	n.	H <sub>a</sub> .	H <sub>v</sub> .	A.	B.	H <sub>p</sub>		Différence.
								observé.	calculé.	
1...	1	1,0507	0	1,37022	1,38057	1,36217	0,346966	1,37680	1,37684	+ 0,00004
2...	0,9302	1,0621	0,5	431	493	605	0,356017	1,38121	1,38110	—
3...	0,8696	1,0673	1	624	696	790	0,359370	300	309	—
4...	0,8163	1,0683	1,5	563	636	728	0,359705	245	248	+
5...	0,7692	1,0710	2	473	550	635	0,361046	169	161	—
6...	0,7273	1,0680	2,5	271	355	428	0,363392	1,37975	1,37964	—
7...	0,6897	1,0672	3	120	203	278	0,363057	810	813	+
8...	0,6250	1,0640	4	1,36835	1,37915	1,35995	0,362051	520	525	+
9...	0,5714	1,0615	5	594	653	770	0,355011	272	271	—
10...	0,5181	1,0601	6,2	374	478	515	0,370097	070	079	+
11...	0,4149	1,0532	9,4	1,35878	1,36972	027	0,366744	1,36569	1,36577	+
12...	0,3077	1,0420	15	321	413	1,34472	0,366074	024	019	—
13...	0,2072	1,0296	25,5	1,34637	1,35656	1,33845	0,341602	1,35282	1,35289	+
14...	0,1081	1,0143	55	1,33911	1,34930	118	0,341602	1,34557	1,34562	+
15...	0	0,99827	∞	1,33108	1,34035	1,32387	0,310761	1,33706	1,33701	—

Le Tableau précédent renferme les déterminations se rapportant à

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXI, p. 277.

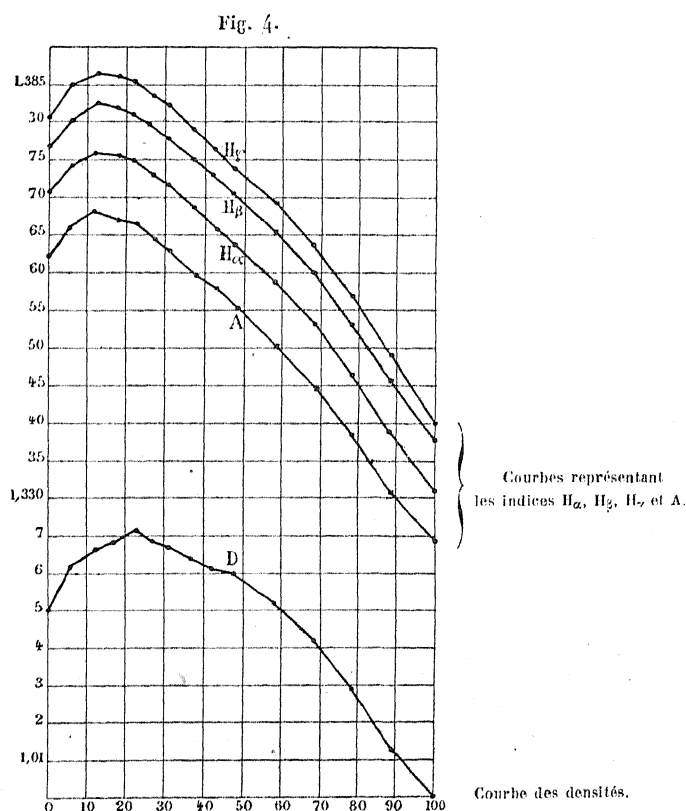
(2) *Jahresbericht für Chem.*, p. 300; 1866.

(3) *Journal of the chem. Society*, t. XV, p. 270.

(4) *Journal für Chem.*, t. VII, p. 171.

quinze dissolutions; dans la colonne marquée  $n$  se trouve indiqué le nombre des équivalents d'eau. Pour les dissolutions concentrées, je me suis attaché à obtenir une composition centésimale se rapportant à des nombres simples,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$ , 2, ..., d'équivalents d'eau mélangés à l'acide.

Par cette étude, je me proposais de voir si la marche de l'indice est la même que celle de la densité, et, en outre, si la loi des mélanges est applicable aux dissolutions concentrées, dans lesquelles peuvent prendre naissance divers hydrates définis.



On voit immédiatement que *le maximum de densité ne coïncide pas avec le maximum des indices*; le premier semble correspondre à l'hydrate  $C^4H^4O^4 + 2HO$  et le second à  $C^4H^4O^4 + HO$ .

C'est pour mieux mettre en évidence ce résultat, déjà signalé par



M. Landolt <sup>(1)</sup>, que j'ai représenté graphiquement la variation de la densité et des indices des raies de l'hydrogène, en prenant pour abscisses (*fig. 4*) les proportions centésimales d'eau.

On peut voir par cette construction que, pour deux acides dont la densité est la même, 1,0507, la différence des indices est considérable, supérieure à 0,01144. La différence de composition correspondant au maximum de densité et à celui des indices est aussi relativement grande, puisqu'elle atteint 0,1004.

Appliquons maintenant la loi des mélanges et comparons, avec les valeurs de  $\frac{\Lambda - 1}{D}$  déduites de l'expérience, celles que fournit le calcul :

Numéros.	$\frac{\Lambda - 1}{D}$		Différence.
	calculé.	observé.	
1. . . . .	»	0,344694	»
2. . . . .	0,343279	0,344647	— 0,001368
3. . . . .	0,342052	0,344701	— 2649
4. . . . .	0,340952	0,343798	— 2846
5. . . . .	0,340017	0,342063	— 2046
6. . . . .	0,339168	0,341086	— 1918
7. . . . .	0,338406	0,339936	— 530
8. . . . .	0,337095	0,338298	— 1203
9. . . . .	0,336009	0,336976	— 967
10. . . . .	0,334929	0,335015	— 86
11. . . . .	0,332837	0,332577	+ 260
12. . . . .	0,330665	0,330825	— 160
13. . . . .	0,328630	0,328719	— 89
14. . . . .	0,326621	0,326511	+ 110
15. . . . .	»	0,324431	»

On voit, pour les huit premières dissolutions, combien sont considérables les différences entre les résultats du calcul et ceux de l'observation. Ces différences atteignent près de trois unités de la troisième décimale; la loi des mélanges ne s'applique donc plus. Pour les dissolutions étendues, au contraire, les différences sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons observées dans des mélanges étudiés plus haut. L'analyse optique conduit donc à admettre l'existence,

(1) *Annales de Poggendorff*, loco citato, p. 368.

dans les dissolutions concentrées, d'un mélange variable de différents hydrates. Cette constitution du mélange paraît subsister tant que la proportion d'eau n'atteint pas 48 pour 100 environ, et par suite les dissolutions étendues seules obéissent à la loi des mélanges.

Il est intéressant de remarquer que M. Grimaux <sup>(1)</sup> est arrivé à une conclusion analogue en observant le point de solidification de ces mêmes dissolutions et en construisant la courbe représentative des variations des températures ainsi obtenues. A la température de  $-11^{\circ}$ , 7, cette courbe présente un point singulier correspondant à l'hydrate renfermant 23 pour 100 d'eau et dont la formule serait  $C^4H^4O^4 + 2HO$ . D'après M. Grimaux, la température de solidification la plus basse,  $-24^{\circ}$ , se rapporterait à un acide renfermant 37,5 pour 100 d'eau, dont la formule serait  $C^4H^4O^4 + 4HO$ . L'étude des indices de réfraction semble, en effet, démontrer l'existence de pareilles combinaisons, puisque les acides correspondants n'obéissent plus à la loi des mélanges.

On arrive à des conclusions analogues en remplaçant  $\frac{A-1}{D}$  par  $\frac{n_a-1}{D}$  dans la loi des mélanges, comme le montrent les nombres suivants :

Numéros.	$\frac{n_a-1}{D}$		Différence.
	calculé.	observé.	
1.....	»	0,352355	»
2.....	0,350910	0,352424	— 0,001514
3.....	0,349655	0,352515	— 2860
4.....	0,348552	0,351614	— 3062
5.....	0,347577	0,349887	— 2310
6.....	0,346710	0,348979	— 2269
7.....	0,345931	0,347826	— 1895
8.....	0,344592	0,346193	— 1601
9.....	0,343482	0,344738	— 1256
10.....	0,342379	0,343118	— 739
11.....	0,340242	0,340657	— 415
12.....	0,338023	0,338973	— 850
13.....	0,335942	0,336412	— 470
14.....	0,333890	0,334329	— 439
15.....	»	0,331653	»

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 393; 1873.

Les différences sont ici beaucoup plus considérables, surtout en ce qui concerne les dissolutions étendues; dans ce dernier cas, ces différences n'atteignent pas encore la troisième décimale. Dans les solutions concentrées elles affectent, au contraire, de plusieurs unités, cette troisième décimale.

### 5° Dissolutions d'hyposulfite de soude dans l'eau.

J'ai préparé une dissolution d'hyposulfite de soude cristallisé ( $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 5\text{HO}$ ) dont le titre est égal à 1, c'est-à-dire du sel fondu dans son eau de cristallisation. Cette préparation peut se faire de deux manières: soit en partant du sel déshydraté entre  $160^\circ$  et  $170^\circ$  auquel on ajoute un poids convenable d'eau, le tout étant ensuite chauffé légèrement en vase clos; soit en évaporant une dissolution obtenue par la fusion de cristaux d'hyposulfite de soude légèrement mouillés. Après quelques tâtonnements, je suis arrivé ainsi à une dissolution contenant 63,71 pour 100 de sel anhydre et qui, par conséquent, avait bien pour composition celle qu'indique la formule  $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 5\text{HO}$ . La densité de ce liquide à  $19^\circ$  est 1,6371 et son point de solidification  $48^\circ, 7$ .

J'ai considéré dix mélanges de ce liquide avec l'eau, et, pour chacun de ces mélanges, j'ai mesuré la densité à  $19^\circ$  et, à la même température, les indices des trois raies de l'hydrogène.

TABLEAU X. — DISSOLUTION DANS L'EAU DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE À  $19^\circ$ .

	Titre.	Densité.	$H_\alpha$ .	$H_\gamma$ .	A.	B.	$H_\beta$		Différence.
							observé.	calculé.	
....	0	0,99847	1,33117	1,34045	1,32396	0,311096	1,33716	1,33711	— 0,00005
....	0,1080	1,0553	1,34581	1,35586	1,33799	0,336909	1,35227	1,35223	— 4
....	0,1260	1,0667	1,34905	1,35941	1,34099	0,347301	1,35560	1,35567	+ 7
....	0,1574	1,0830	1,35239	1,36239	1,34461	0,335233	1,35871	1,35878	+ 7
....	0,2418	1,1298	1,36530	1,37697	1,35622	0,391216	1,37280	1,37276	— 4
....	0,3272	1,1785	1,37478	1,38348	1,36801	0,291652	1,38024	1,38034	+ 10
....	0,4046	1,2219	1,38769	1,40074	1,37754	0,437459	1,39605	1,39603	— 2
....	0,5280	1,3012	1,40689	1,42112	1,39582	0,477036	1,41602	1,41598	— 4
....	0,6634	1,4056	1,42786	1,43971	1,41864	0,397251	1,43558	1,43563	+ 5
....	0,8325	1,5247	1,45304	1,46504	1,44370	0,402380	1,45062	1,45071	+ 9
...	0,9033	1,5733	1,46224	1,47530	1,45208	0,437814	1,47051	1,47058	+ 7
....	1	1,6371	1,48071	1,49795	1,46731	0,527941	1,49184	1,49173	— 0,00011

Des résultats consignés dans le Tableau X j'ai déduit les valeurs de  $\frac{A-1}{D}$  et de  $\frac{n_a-1}{D}$ , et j'ai comparé ces valeurs avec celles que donne le calcul pour les mêmes expressions en appliquant la loi des mélanges :

Numéros.	$\frac{A-1}{D}$		Différence.
	calculé.	observé.	
1.....	»	0,324456	»
2.....	0,320242	0,320279	— 0,000037
3.....	0,319540	0,319668	— 128
4.....	0,318315	0,318199	+ 116
5.....	0,315023	0,315295	— 272
6.....	0,312691	0,312270	+ 421
7.....	0,308673	0,308978	— 305
8.....	0,303860	0,304196	— 336
9.....	0,298577	0,297837	+ 740
10.....	0,291982	0,291108	+ 874
11.....	0,289220	0,287345	+ 1875
12.....	»	0,285449	»

La loi des mélanges, vraie ici encore pour les dissolutions étendues, ne s'applique plus du tout pour les dissolutions concentrées comme pour les dissolutions aqueuses de l'acide acétique.

La considération des diverses valeurs de  $\frac{n_a-1}{D}$  conduit à la même conclusion :

Numéros.	$\frac{n_a-1}{d}$		Différence.
	calculé.	observé.	
1.....	»	0,331677	»
2.....	0,327567	0,327689	— 0,000122
3.....	0,326883	0,327224	— 341
4.....	0,325689	0,325383	+ 306
5.....	0,322477	0,323331	— 854
6.....	0,319229	0,318014	+ 1215
7.....	0,316284	0,317284	— 1000
8.....	0,311590	0,312704	— 1114
9.....	0,306439	0,304397	+ 2042
10.....	0,300006	0,297134	+ 2872
11.....	0,297313	0,293803	+ 3510
12.....	»	0,293635	»

J'ai déjà fait remarquer que, dans les dissolutions concentrées suffisamment refroidies, on voit se former des cristaux de l'hydrate  $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 2\text{HO}$ . J'ai recueilli ces cristaux, dont la composition a été donnée par M. Gernez (<sup>1</sup>); j'ai pu les étudier à l'état liquide et en mesurer à 19° la densité et les indices. J'ai ainsi obtenu

$$\begin{aligned} D &= 1,8150, \\ H_\alpha &= 1,52724, \\ H_\beta &= 1,53802, \\ H_\gamma &= 1,54567. \end{aligned}$$

J'espérais élucider cette question si délicate de la nature des hydrates dans les solutions. La question serait peut-être abordable s'il n'y avait que deux hydrates dans ces dissolutions. Or, en appliquant la loi des mélanges et pour les liquides que j'ai étudiés, le désaccord est aussi complet que possible en ne considérant que les deux hydrates  $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 5\text{HO}$  et  $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 2\text{HO}$ . Il est donc probable qu'il existe dans les liquides concentrés un très grand nombre d'hydrates qui se dissocient suivant des lois inconnues quand on ajoute de l'eau. La constitution de l'hydrate ne serait constante que dans les dissolutions étendues, qui seraient alors des mélanges proprement dits.

#### 6° Indices de l'iodure de potassium solide.

Pour compléter l'étude précédente, il fallait évidemment voir ce que donne la loi expérimentale des mélanges liquides pour les dissolutions considérées comme des mélanges du corps solide dissous avec le dissolvant. Il y a aussi lieu de se demander si l'on peut déduire, des indices de réfraction d'une dissolution, les indices du corps solide dissous. Cela semblerait résulter des expériences de MM. J.-H. Gladstone (<sup>2</sup>) et Haagen (<sup>3</sup>), qui ont donné les équivalents de réfraction  $\left(p \frac{n-1}{d}\right)$  de vingt-cinq corps simples, treize métaux et douze métalloïdes, si ce n'est

(<sup>1</sup>) *Annales de l'École Normale supérieure, loco citato*, p. 47.

(<sup>2</sup>) *Philosophical Magazine, loco citato*, p. 315.

(<sup>3</sup>) *Annales de Poggendorff, loco citato*, p. 127.

à l'état solide et de liberté, du moins à l'état dans lequel se trouve le corps dans la combinaison.

On peut aborder la question de deux manières différentes, soit en prenant une série de dissolutions plus ou moins concentrées d'un même corps, soit ayant recours à plusieurs dissolvants.

Prenant d'abord les dissolutions d'iodure de potassium précédemment étudiées et appliquant la loi des mélanges, j'ai calculé le pouvoir réfringent  $\frac{A-1}{D}$  du sel, successivement pour chacune des dissolutions contenues dans le Tableau de la page 287. En faisant ensuite le même calcul pour  $\frac{n_x-1}{D}$ , j'ai trouvé :

	$\frac{A-1}{D}$ .	$\frac{n_x-1}{D}$ .
De la dissolution n° 2 . . . . .	0,201368	0,214369
» " n° 3 . . . . .	0,201953	0,213954
» " n° 4 . . . . .	0,202254	0,218062
» " n° 5 . . . . .	0,202862	0,218593
» " n° 6 . . . . .	0,201674	0,217093

L'accord est assez satisfaisant pour  $\frac{A-1}{D}$ ; pour  $\frac{n_x-1}{D}$ , les différences atteignent 0,004. Les différences ont à peu près la même valeur que dans les expériences de M. Gladstone, puisqu'il considère comme égaux les pouvoirs réfringents du potassium et du sodium, pour lesquels il avait trouvé les nombres 0,205 et 0,200.

J'ai fait aussi une dissolution d'iodure de potassium dans l'alcool absolu. La dissolution la plus concentrée que j'aie pu obtenir contenait 1,96 pour 100 de sel. Sa densité à 20° et les indices également à 20° des trois raies de l'hydrogène étaient

$$D = 0,8018,$$

$$H_\alpha = 1,36147,$$

$$H_\beta = 1,36772,$$

$$H_\gamma = 1,37131,$$

d'où

$$n = 1,35382 + \frac{0,329869}{\lambda^2}.$$

On déduit pour le corps solide

$$\frac{A-1}{D} = 0,212602,$$

$$\frac{n_z-1}{D} = 0,224847,$$

résultats un peu différents des précédents. Je montrerai tout à l'heure que cela tient à ce que la dissolution considérée est trop étendue. Il faudrait avoir une dissolution notablement plus concentrée de sel pur, ce qui est ici impossible.

Dans les deux séries d'expériences qui précèdent, j'ai calculé aussi les valeurs de  $\frac{n_\beta-1}{D}$  et  $\frac{n_\gamma-1}{D}$ ; on peut en déduire les valeurs des indices du sel si l'on en connaît la densité. Cette densité, déterminée à l'aide du sulfure de carbone, est 2,9842. J'ai alors obtenu :

	A.	$n_z$ .	$n_\beta$ .	$n_\gamma$ .
De la dissolution aqueuse n° 2..	1,60092	1,63971	1,67119	1,68955
„ n° 3..	1,60266	1,63848	1,66589	1,68446
„ n° 4..	1,60356	1,65074	1,68953	1,71140
„ n° 5..	1,60538	1,65232	1,69014	1,71265
„ n° 6..	1,60183	1,64784	1,68364	1,70382
De la dissolution alcoolique....	1,59638	1,63444	1,67099	1,68408

On voit que les résultats concordent à 0,005 près pour les diverses valeurs de A. Pour les indices, les écarts sont tellement considérables, qu'il est impossible de compter sur la deuxième décimale.

#### 7° Indices de l'iode déduits de ses dissolutions.

Les indices de l'iodure de potassium obtenus par les calculs précédents diffèrent souvent, comme nous l'avons vu, de 0,02. J'ai voulu voir si les résultats fournis par l'iode dans ses divers dissolvants donneraient la même approximation.

Le véritable dissolvant de l'iode est le sulfure de carbone; malheureusement les solutions deviennent rapidement opaques, au moins pour les rayons violets. Si l'on veut étudier une dissolution fortement

colorée, il faut faire tomber la lumière près de l'arête du prisme. On a alors un faisceau émergent très étroit qui donne une mise au point défectueuse si ce faisceau ne tombe pas au centre de l'objectif. De plus, d'après une remarque de M. Kundt (1), le prisme produit l'effet d'une fente fine placée entre le collimateur et la lunette, et il en résulte des phénomènes de diffraction. Ces inconvénients disparaissent si l'on emploie des solutions très étendues; mais ici il faut compter avec une autre cause d'inexactitude, tenant à la limite de précision que comporte la méthode du prisme. On peut d'ailleurs, dans chaque cas, calculer quel doit être le titre de la dissolution pour que l'indice du corps solide dissous soit connu avec une approximation donnée à l'avance.

Désignons, en effet, par  $N$  l'indice du mélange,  $n$  et  $x$  les indices du dissolvant et du corps dissous; si  $p$  est le titre, on a

$$\frac{N-1}{D} = p \frac{x-1}{d} + (1-p) \frac{n-1}{d'},$$

$D$ ,  $d$  et  $d'$  étant les densités du mélange, du corps dissous et du dissolvant.

Admettons que le volume du mélange soit égal à la somme des volumes des composants; on a

$$\frac{1}{D} = \frac{p}{d} + \frac{1-p}{d'},$$

d'où, par substitution,

$$(N-1) \left( \frac{p}{d} + \frac{1-p}{d'} \right) = p \frac{x-1}{d} + (1-p) \frac{n-1}{d'},$$

d'où, en réduisant,

$$(1) \quad x = N + (N-n) \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \frac{d}{d'}.$$

En se plaçant dans les meilleures conditions possibles, c'est-à-dire en se servant d'un prisme d'environ 60°, la différence  $N-n$  est connue à 0,00005 près. Pour que  $x$  soit déterminé à 0,01 près, on aura pour chaque solution une valeur minima du titre, donnée par

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXIII, p. 163.



l'inégalité

$$0,00005 \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \frac{d}{d'} < 0,01,$$

ou

$$\left( \frac{1}{p} - 1 \right) \frac{d}{d'} < 200,$$

et

$$p > \frac{d}{200d' + d}.$$

Pour les dissolutions d'iodure de potassium considérées plus haut,  $d = 3$ , et l'on trouve :

Dissolutions aqueuses.....	$p > 0,0147$
Dissolutions alcooliques.....	$p > 0,019$

Ces conditions sont réalisées pour les premières; mais, pour la dissolution alcoolique, son titre est justement égal à la limite minima, et par conséquent trop faible.

J'ai considéré les dissolutions de l'iode dans l'acide acétique, le sulfure de carbone, l'alcool et l'iodure de potassium. Pour l'iode,  $d = 4,49$ ; on trouve alors, pour la valeur minima du titre des dissolutions précédentes :

Acide acétique.....	$p > 0,0207$
Sulfure de carbone.....	$p > 0,0173$
Alcool.....	$p > 0,0274$
Iodure de potassium.....	$p > 0,0155$

Cette discussion montre que les mesures sur la solution dans l'acide acétique seraient absolument illusoires, puisque la dissolution la plus concentrée que j'aie pu obtenir contenait 0,5 d'iode pour 100. Avec le sulfure de carbone, les résultats ne peuvent pas non plus être bien satisfaisants; j'ai fait une dissolution dont le titre est 0,0143. Cette dissolution est presque opaque et à peu près au maximum de concentration. Pour l'alcool et l'iodure de potassium, au contraire, le titre des dissolutions est supérieur aux valeurs précédemment indiquées, et la transparence est suffisante pour laisser voir à travers un prisme de 45° la raie rouge ( $H_\alpha = C$ ) de l'hydrogène et la raie D du sodium, obtenue au moyen du brûleur d'Edelmann.

Je donne aussi, malgré la cause d'inexactitude que je viens de signaler, les déterminations relatives à la dissolution dans le sulfure de carbone.

Toutes les mesures ont été faites à 15°, et l'angle du prisme ayant servi aux expériences était de 45° 6' 7", 5.

1° *Solution dans le sulfure de carbone.*

$$d' = 1,2701,$$

$$p = 0,0143.$$

Raies.	Indices de réfraction		Différence N — n.
	n. Dissolvant.	N. Solution iodée.	
C. . . . .	1,62253	1,62446	0,00193
D. . . . .	1,63199	1,63395	0,00196

On en déduit, pour les indices de l'iode, par substitution dans la formule (1),

$$x_c = 2,095,$$

$$x_D = 2,111.$$

La raie D était beaucoup moins visible que la raie C, et, pour permettre le pointé, j'ai dû avoir recours au chalumeau d'Edelmann, un brûleur ordinaire ne donnant pas une intensité suffisante.

2° *Solution dans l'alcool.*

$$d' = 0,7951,$$

$$p = 0,04895.$$

Raies.	Indices de réfraction		Différence N — n.
	n. Dissolvant.	N. Solution iodée.	
C. . . . .	1,36200	1,36875	0,00675
D. . . . .	1,36379	1,37069	0,00690

d'où, pour l'iode,

$$x_c = 2,109,$$

$$x_D = 2,128,$$

La dissolution était encore ici presque opaque, et il m'a été impossible d'apercevoir aucune raie au delà du jaune.

3° *Solution dans l'iodure de potassium.*

$$d' = 1,4260,$$

$$p = 0,0291.$$

Raies.	Indices de réfraction		Différence $N - n.$
	$n.$ Dissolvant.	$N.$ Solution iodée.	
C.....	1,40621	1,41275	0,00654
D... ..	1,41089	1,41756	0,00667

d'où, pour l'iode,

$$x_C = 2,100,$$

$$x_D = 2,119.$$

Les deux valeurs ainsi obtenues, et surtout celles qui proviennent des deux dernières déterminations, sont assez concordantes si l'on a égard à l'approximation que comporte la méthode du prisme.

J'avais en vue, en commençant ces expériences, de chercher à déterminer la dispersion de l'iode solide en la déduisant de celles de ses solutions. Les résultats qui précèdent montrent que la question est tout à fait inabordable par la méthode du prisme. La précision des mesures n'est pas suffisante, et, de plus, les dissolutions sont trop opaques pour permettre la mesure des indices correspondant à des radiations suffisamment espacées dans le spectre, ce qui, ici, est absolument indispensable, surtout si l'on considère que l'iode solide doit présenter le phénomène de la dispersion anormale. C'est donc par une autre méthode qu'il faudrait faire cette étude : c'est ce que j'ai voulu établir préalablement.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

L'étude expérimentale que j'ai entreprise me permet d'énoncer les résultats suivants :

1° La marche générale de la variation des indices de réfraction d'un liquide n'est pas troublée quand la température passe par le point de solidification et que le liquide est refroidi à l'état de surfusion ou de sursaturation.

2° Cette propriété est en particulier vraie *pour l'eau, dont les indices continuent à croître au-dessous de 0°.*

3° Il n'y a pour l'eau aucun maximum de réfraction correspondant à la température du maximum de densité; c'est là un fait mis en évidence par M. Jamin et que j'ai vérifié.

4° Aucune des expressions proposées pour définir le pouvoir réfringent  $\left( \frac{A-1}{D}, \frac{n-1}{D}, \frac{A^2-1}{D}, \frac{n^2-1}{D}, \dots \right)$  n'est constante. Toutes diminuent quand la température s'élève.

5° La diminution est la plus petite possible pour  $\frac{A-1}{D}$ , A étant le premier terme de la formule de Cauchy, autrement dit, l'indice correspondant à une longueur d'onde infinie. Pour des variations de température peu considérables, les différences sont très faibles, souvent négligeables, de sorte que l'on peut alors énoncer comme une loi empirique suffisamment approchée la loi suivante :

*Le pouvoir réfringent  $\frac{A-1}{D}$  d'un corps est une quantité constante.*

6° L'étude particulière du phosphore à l'état solide et à l'état liquide indique une propriété optique curieuse de ce corps, savoir qu'il n'y a pas de différence sensible entre le pouvoir réfringent du phosphore solide et du phosphore liquide considérés à la même température. C'est là une continuité analogue à celle que présentent d'autres propriétés physiques de ce corps et qui doivent toutes tenir à la faiblesse de la valeur de sa chaleur latente.

7° En observant des mélanges bien définis (eau et glycérine), j'ai été conduit à modifier ainsi la loi de Biot :

*En mélangeant des poids  $p, p', \dots$  de corps dont les pouvoirs réfringents sont  $\frac{a-1}{d}, \frac{a'-1}{d'}, \dots$ , on aura un poids d'un mélange dont le pouvoir réfringent  $\frac{A-1}{D}$  sera donné par la relation*

$$p \frac{A-1}{D} = p \frac{a-1}{d} + p' \frac{a'-1}{d'} + \dots$$

Les différences entre les observations et le calcul sont du même

ordre de grandeur que celles qu'entraîne l'emploi de la formule de Cauchy elle-même.

8° Cette loi, vraie pour les dissolutions étendues, ne s'applique plus aux dissolutions concentrées, qui, dès lors, ne sont plus de véritables mélanges, de sorte qu'on peut alors optiquement démontrer l'existence, dans ces dissolutions, d'hydrates ou de combinaisons définies.

9° L'acide acétique présente des particularités intéressantes. La valeur maxima des indices correspondrait à l'hydrate  $C^4H^4O^1 + HO$ , tandis que le maximum de densité correspondrait à l'hydrate  $C^4H^4O^4 + 2HO$ , et l'analyse optique semble indiquer la présence de combinaisons définies dans les dissolutions concentrées.

10° En vue d'applications pratiques, j'ai remplacé  $\frac{\Lambda - 1}{D}$  par  $\frac{n - 1}{D}$  dans la loi des mélanges, et j'ai montré qu'on ne peut songer à déduire l'indice d'un liquide de celui du mélange dont il fait partie avec une approximation supérieure à 0,001.

11° Pour un corps solide, l'incertitude atteint la deuxième décimale. J'ai ainsi établi, en vue d'études postérieures, que la méthode du prisme ne comporte pas assez de précision pour qu'on puisse espérer déduire la dispersion d'un corps solide, l'iode par exemple, de ses solutions dans ses divers dissolvants.

Ce travail a été fait au laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Lille.

