ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

DÉSIRÉ GERNEZ

Recherches sur la durée de solidification des corps surfondus

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3e série, tome 1 (1884), p. 239-282
<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1884_3_1__239_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1884, 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 LA

DURÉE DE LA SOLIDIFICATION

DES

CORPS SURFONDUS,

PAR M. D. GERNEZ,

MAITRE DE CONFÉRENCES A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

On sait qu'un grand nombre de corps fondus peuvent être amenés à une température quelquefois très inférieure au point de fusion, sans cesser d'être liquides. J'ai montré antérieurement (1) qu'ils restent en cet état, entre certaines limites de température, jusqu'à ce qu'on exerce à leur intérieur une action mécanique, ou jusqu'à ce qu'on les touche avec une parcelle solide identique au corps solidifié ou isomorphe de ce corps. Le cristal qui prend naissance au point touché s'allonge dans la masse liquide, et je me suis proposé de mesurer la vitesse de cet allongement, en vue de tirer de cette détermination des indications sur les modifications isomériques que certains corps sont susceptibles d'éprouver, modifications que l'étude des constantes physiques de ces corps ne trahit souvent que par des variations insaisissables.

Cette vitesse du mouvement de progression des cristaux dans le liquide surfondu est évidemment très complexe : elle dépend, dans des conditions de température déterminées, de la valeur que présentent : 1° la chaleur de fusion du corps; 2° sa chaleur spécifique à l'état

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 217.

solide entre la température ambiante et le point de fusion; 3° ses coefficients de conductibilité intérieure et extérieure, etc. D'un autre côté, le dégagement de la chaleur de solidification au moment où le phénomène se produit élève la température des couches voisines de celle qui se solidifie et change ainsi les circonstances de production des cristaux dans cette couche. On peut, tout d'abord, éliminer cette cause perturbatrice en se rapprochant le plus possible du cas idéal où l'on aurait un filet liquide infiniment mince; il suffit, pour cela, d'opérer dans des tubes cylindriques suffisamment étroits. Pour le reste, malgré la multiplicité des éléments qui interviennent pour faire varier la quantité à déterminer, il m'a paru possible de trouver dans la mesure de cette quantité une indication sur les modifications isomériques permanentes ou temporaires, que l'on pourrait communiquer aux corps sous des influences diverses. L'expérience m'a montré, du reste, que, lorsqu'on réalise la solidification du corps surfondu dans des conditions identiques, on trouve que la vitesse du mouvement de progression prend la même valeur. Pour atteindre le but que je me proposais, il suffisait donc d'instituer des expériences telles que toutes les circonstances extérieures fussent les mêmes, sauf une dont on pouvait ainsi apprécier l'influence. Je ne dois point dissimuler que la principale difficulté de ces recherches a été de réaliser l'identité de toutes ces circonstances, sauf une, et que c'est à la condition expresse de ne négliger aucune d'elles qu'on obtient des résultats constants.

Le présent Mémoire comprend l'étude de deux corps remarquables par le nombre et l'importance de leurs transformations isomériques, le phosphore et le soufre; on y verra que la mesure de la vitesse de solidification du phosphore donne des résultats d'une extrême simplicité, tandis que, dans le cas du soufre, la quantité que l'on mesure est influencée par un si grand nombre de variables indépendantes, que je serai obligé, pour ne pas lasser la patience du lecteur, de n'indiquer que les points qui ont conduit à des résultats présentant quelque intérêt.

I.

ÉTUDE DE LA VITESSE DE SOLIDIFICATION DU PHOSPHORE.

Pour mesurer la durée de la solidification du phosphore, on introduit ce corps dans des tubes, auxquels on a donné la forme d'U, afin d'avoir dans le voisinage l'une de l'autre les deux extrémités de la colonne liquide, que recouvrait des deux côtés une couche d'eau destinée à préserver le phosphore de l'action de l'air. Après avoir fondu le phosphore, on plongeait le tube dans un bain à température constante, et, au moment voulu pour l'expérience, on touchait la surface du phosphore surfondu avec une parcelle de phosphore solide : la solidification commençait et l'on notait le temps qui s'écoulait, jusqu'au moment où la solidification s'était propagée jusqu'à l'extrémité de la colonne. Connaissant la longueur du cylindre solidifié, on en déduisait la durée pour l'unité de longueur. Je vais entrer dans quelques détails sur ces diverses opérations.

Le phosphore dont j'ai fait usage a été purifié au moyen d'une solution saturée de bichromate de potasse additionnée d'acide sulfurique ; en agitant cette solution chaude avec le phosphore, on le réduisait en gouttelettes très fines, qui étaient en contact par leur surface avec le liquide et, en prolongeant cette agitation, puis laissant reposer, on obtenait un liquide incolore d'une limpidité parfaite et qui, après quelques lavages à l'eau distillée chaude, pouvait servir aux expériences ; on le conservait dans l'obscurité ou dans un flacon entouré d'une solution saturée de bichromate de potasse, qui arrête, comme on le sait, presque toutes les radiations qui sont de nature à transformer le phosphore ordinaire en phosphore rouge.

Les tubes dans lesquels il fallait introduire le phosphore devaient être aussi minces que possible, afin que le liquide qu'ils devaient contenir se mît rapidement en équilibre de température avec le bain ambiant ; l'épaisseur de ceux dont je me suis servi ne dépassait pas $0^{mm},2$. Quant à leur diamètre, il a fallu chercher la limite qu'il importait de

ne pas dépasser; on conçoit, en effet, que la colonne liquide ne peut se mettre tout entière, au même instant, en équilibre de température avec le bain ambiant : les couches extérieures se solidifieront les premières, et la solidification ira moins vite dans l'axe du tube où la température sera plus élevée que dans la couche extérieure. En effectuant des expériences d'essai dans des tubes de plus en plus étroits, j'ai reconnu que, pour des tubes de diamètre inférieur à $2^{mm},7$, la vitesse de solidification est sensiblement indépendante du diamètre : ainsi, par exemple, dans deux tubes dont les diamètres étaient $1^{mm},4$ et $2^{mm},7$, les durées de la solidification d'une colonne de phosphore de 1^{m} de longueur ont été de $113^{s},8$ et $113^{s},2$ à la température de $42^{\circ},9$ et dans une autre expérience, où la température était de $42^{\circ},1$, ces durées ont été de $42^{s},6$ et $43^{s},0$. Les différences entre ces nombres sont de l'ordre des erreurs d'expériences.

Pour introduire le phosphore dans des tubes aussi étroits, j'ai eu recours à l'artifice suivant : j'ajustais à l'aide d'un caoutchouc l'extrémité D (*fig.* 1) du tube coudé DOE au bout effilé F d'une sorte de longue pipette FHG, composée d'un tube cylindrique étiré en H et portant une tubulure latérale IJ. Suivant l'axe du tube, descendait à travers un bouchon une longue tige en verre plein GH, dont l'extrémité H avait la forme d'un tronc de cône et avait été usée à l'émeri sur les parois intérieures de cette pipette qu'elle fermait exactement. Après avoir rempli tout l'appareil d'eau distillée, on introduisait par le tube JI des fragments de phosphore, puis on amenait le tube coudé et la pipette dans un large tube AB, que l'on venait de remplir d'eau bouillante et que l'on fixait verticalement par la pince C d'un support. Le phosphore fondu sous l'eau se rassemblait en HL : on soulevait alors la tige GH, et il passait aussitôt dans le tube coudé; car la pression à l'intérieur était plus grande que la pression extérieure, le niveau de l'eau en J étant au-dessus de P et la densité du phosphore supérieure à celle de l'eau. Quand on voyait le phosphore arriver vers le point O, ce qui correspondait à une longueur de la colonne d'environ $0^{m},70$, on arrêtait l'écoulement du phosphore, puis on soulevait la pipette et le tube, de manière à l'amener vers l'orifice A du large tube; on retirait alors le caoutchouc F sous l'eau; la pipette restait pleine et, dans le tube coudé, le phosphore descendait dans la branche D et montait d'au

tant dans l'autre. On pouvait retirer le tube coudé et procéder aux expériences.

Pour fondre le phosphore contenu dans le tube, il suffisait de porter ce tube dans un vase cylindrique profond rempli d'eau chauffée par

Fig. 1.

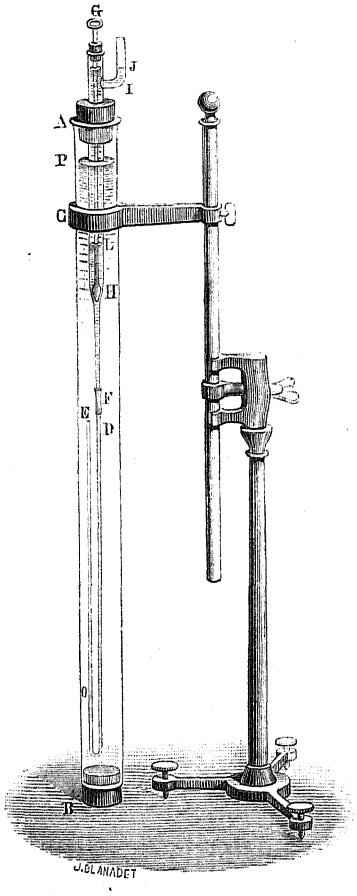
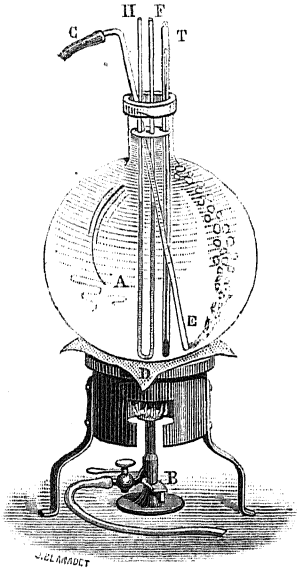


Fig. 2.



un fourneau à gaz. On le retirait après un temps déterminé pour l'introduire en HF (*fig.* 2) dans le bain de surfusion. C'était un grand ballon de verre A d'environ $0^m,30$ de diamètre, contenant près de 14^{lit} d'eau. On le chauffait par l'intermédiaire d'une toile métallique D, à l'aide d'un brûleur à gaz B en relation avec une conduite à régulateur.

La température donnée par un thermomètre T qui marquait les cinquièmes de degré était rendue uniforme au moyen d'un courant d'air qui arrivait d'une trompe par le tube CE et que l'on réglait à l'aide d'un robinet extérieur. Avec ces dispositions, on pouvait, à certaines heures du jour, obtenir une température qui ne variait pas de $\frac{1}{10}$ de degré en vingt minutes.

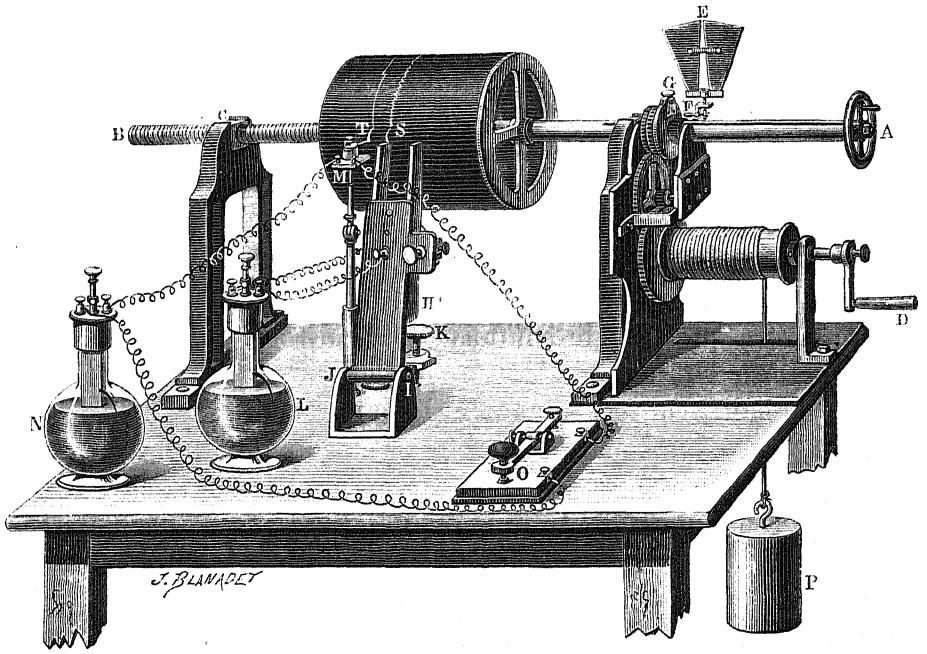
Pour provoquer la solidification du liquide surfondu, on employait une baguette extrêmement fine de phosphore, que l'on avait obtenue en aspirant du phosphore liquide dans un tube très mince et capillaire, où il se solidifiait. En pressant avec précaution l'extrémité de ce tube entre les mâchoires d'une pince, on brisait le verre et l'on mettait à nu une sorte de fil de phosphore, dont le contact avec le liquide surfondu provoque immédiatement la solidification : on en suit la marche au changement d'aspect de la colonne liquide qui, d'abord très limpide, devient trouble et presque opaque dès qu'elle est solidifiée. Du reste, après un peu d'exercice, on arrive à amener d'une main le bout de la baguette de phosphore au contact du liquide en même temps que de l'autre main on agit sur le bouton d'un chronomètre à pointage. On arrête l'aiguille lorsqu'on voit l'opacité gagner l'extrémité de la colonne liquide : on peut saisir cet instant avec précision si, dès l'abord, on porte son attention vers cette extrémité de la colonne; car, dès que la solidification commence, le niveau du liquide en ce point baisse régulièrement, par suite de la diminution de volume qui accompagne la solidification; ce mouvement s'arrête subitement quand tout est solidifié.

La durée du phénomène peut se mesurer au chronomètre avec une précision suffisante lorsque le phosphore est de 2° à 4° seulement au-dessous de son point de fusion, la durée de la solidification pour une longueur de 1^m étant, par exemple, à 42°,1 de $41^s,5$. Mais, pour des températures inférieures, il est nécessaire d'évaluer le temps avec plus de précision : je me suis servi, à cet effet, d'un chronographe enregistreur à diapason que j'ai fait construire par MM. J. et A. Duboscq, il y a quelques années, pour le cabinet de Physique du lycée Louis-le-Grand.

L'appareil est monté sur une table solide d'environ 1^m de haut et muni de pieds à vis calantes (*fig.* 3); il se compose d'un cylindre mobile autour d'un axe horizontal AB, dont la partie terminée en B est

taraudée et se meut dans l'écrou fixe C. Le mouvement du cylindre est déterminé par un poids P suspendu à l'extrémité d'une corde métallique enroulée sur un treuil qui entraîne le cylindre par l'intermédiaire d'un système de pignons et de roues dentées. Lorsque le poids est au bout de sa course, on peut le remonter en tournant la manivelle D du treuil, dont la roue se meut en glissant sous un doigt d'encliquetage sans entraîner le système de roues dentées. Pour rendre sensiblement

Fig. 3.



uniforme le mouvement du cylindre qui serait uniformément accéléré, on a mis le système de roues dentées en communication avec un régulateur E formé de deux ailettes retenues par un ressort, et qui s'écartent l'une de l'autre en augmentant le frottement contre l'air dès que la vitesse de rotation augmente. Il est utile de pouvoir arrêter après chaque expérience le mouvement du cylindre enregistreur; à cet effet, on a disposé sur l'axe vertical du régulateur un renflement conique, sur lequel on peut, à un moment donné, appliquer une petite fourchette F dont le frottement suffit pour immobiliser l'axe de rotation.

Du reste, la solidarité de l'axe AB avec le système de roues dentées peut être supprimée par un léger déplacement qu'on donne au bouton d'embrayage G, ce qui permet de ramener le cylindre à son point de départ sans mettre en mouvement tout le reste du mécanisme.

L'appareil inscripteur se compose d'un diapason H, réglé de manière à donner 100 vibrations par seconde et monté sur une plaque mobile autour de l'axe IJ; cette plaque forme un levier coudé avec une tige dont on peut lever ou abaisser l'extrémité à l'aide d'une vis K, ce qui permet d'amener avec précision la pointe du style S au contact de la feuille de papier enfumé qui couvre le cylindre. Le mouvement du diapason est entretenu à l'aide d'un petit électro-aimant actionné par un élément de pile à bichromate L. A côté du diapason et sur un support indépendant se trouve un autre électro-aimant M, actionné par un autre élément de pile N; sur le trajet du courant de cette pile, on a interposé une clef de Morse O. En appuyant sur la touche de ce manipulateur, on ferme le circuit, l'électro-aimant attire un contact qui porte un deuxième style T, voisin du premier. Ce style reposant sur le papier y laisse une trace continue; à l'instant où le courant passe, il éprouve un déplacement latéral qui marque le commencement ou la fin d'une expérience. On peut, du reste, régler le contact de la pointe du style à l'aide de l'articulation du support.

Pour procéder à une mesure, l'appareil étant réglé, on amenait dans le tube à phosphore surfondu et à quelques millimètres de distance de la surface liquide l'extrémité du fil de phosphore solide; en même temps, de l'autre main, on agissait sur le bouton G pour désembrayer, et, l'appareil étant en mouvement, on s'attachait à produire avec les deux mains deux mouvements simultanés qui consistaient : l'un à enfoncer le phosphore dans le liquide, l'autre à appuyer sur la touche du manipulateur. On suivait alors de l'œil la marche de la solidification, et, quand on la voyait gagner le niveau du liquide dans la seconde branche, on lâchait la touche sur laquelle on avait appuyé jusque-là. Bien que ce procédé de mesure ne soit pas automatique, il est cependant facile d'acquérir assez de dextérité dans ces diverses opérations pour trouver que des expériences successives, faites dans les mêmes conditions, donnent des résultats presque rigoureusement identiques. C'est ainsi qu'avec des tubes différents j'ai observé pour durées de la

solidification d'une colonne de phosphore de 1^m de longueur dans des tubes différents, chauffés tous à 37°,8, les nombres

$3^s,84$	$3^s,81$
3,86	3,86
3,87	3,81
3,80	3,83

Ceux de ces nombres qui s'écartent le plus de la moyenne n'en diffèrent que d'environ $0^s,03$, c'est-à-dire de $\frac{1}{127}$ de la quantité à mesurer; cette approximation peut être considérée comme très suffisante dans des recherches de ce genre.

1° *Propagation uniforme de la solidification.* — J'ai recherché, d'abord, comment se propageait la solidification dans la colonne de liquide surfondu. A cet effet, j'ai noté l'instant initial du phénomène, celui où on l'observait à une distance déterminée du point de départ et le moment où tout le liquide était solidifié. J'ai reconnu que les durées de la solidification de longueurs égales sont les mêmes. On peut, par conséquent, désigner sous le nom de *vitesse de solidification* la longueur constante, dans des circonstances données, dont se propage le phénomène pendant l'unité de temps.

2° *La vitesse de la solidification est indépendante de la direction suivant laquelle elle se propage.* — Il n'est pas évident *a priori* que la vitesse de la solidification sera la même, lorsque le mouvement de progression se fera de haut en bas ou de bas en haut; en effet, au moment où le corps devient solide, il y a dégagement de chaleur, et si la solidification était très lente, par exemple, il pourrait se faire que la couche liquide en contact avec celle qui se solidifie, devenant plus légère, ne s'élevât à travers le liquide non encore solidifié pour en élever la température et ralentir ainsi la marche du phénomène, lorsqu'il se propage de bas en haut, tandis qu'un pareil mélange ne peut s'effectuer dans le cas où la solidification se produit de haut en bas. L'expérience montre que la durée de la solidification de haut en bas est la même que celle que l'on observe de bas en haut, dans la seconde branche du même tube : par exemple, dans un tube de $1^{mm},4$ de diamètre, dans laquelle on a solidifié une colonne de phosphore de 645^{mm} de longueur à 39°,7, on a trouvé 253 centièmes de seconde pour durée de la so-

lidification dans la moitié du tube, où la solidification était descendante, et 255 centièmes de seconde dans la seconde moitié, où elle était ascendante. La différence trouvée est de l'ordre des erreurs d'expérience.

3° *La vitesse de la solidification est indépendante de la température à laquelle on a chauffé antérieurement le phosphore.* — On peut se proposer de rechercher si la vitesse de la solidification varie avec la température à laquelle le phosphore a été chauffé avant d'être introduit dans le bain, où on le maintient en surfusion, ou bien si elle a une valeur indépendante de cette température. On sait, en effet, que le phosphore se transforme partiellement en phosphore rouge à des températures inférieures même à 200°; on observe qu'il présente dans ces circonstances des reflets opalins, qui indiquent manifestement la présence d'une modification isomérique en suspension dans le phosphore fondu. Or il pourrait se faire que, avant de donner un produit insoluble, le phosphore éprouvât un changement transitoire, et que, les constantes calorifiques correspondant à cet état étant différentes, il en résultât une modification dans la vitesse de la solidification observée. Pour élucider cette question, j'ai employé des groupes de deux tubes de même diamètre, contenant des colonnes de phosphore de même longueur, et, pendant que l'un d'eux était chauffé à une température peu supérieure au point de fusion du phosphore, on élevait la température de l'autre jusqu'à 140°, 180°, 200° et même 215°. On portait les deux tubes dans le même bain de surfusion, on les y laissait prendre la même température et, après un séjour prolongé pendant une demi-heure, trois quarts d'heure ou une heure, on mesurait les deux vitesses de la solidification dans les deux tubes.

Avant de transcrire les résultats de plusieurs séries d'expériences, je dois indiquer le dispositif que j'ai employé pour chauffer les tubes au delà de 100°. On a vu qu'il était utile de laisser une couche d'eau au-dessus du phosphore, pour que sa surface fût bien nette et n'éprouvât pas d'altération au contact de l'air; lorsqu'il fallait chauffer les tubes au delà de 100°, on laissait très peu d'eau à la surface du phosphore, puis on fermait à la lampe les deux extrémités du tube et on l'introduisait dans un bain de paraffine, chauffé à la température voulue. On retirait ensuite le tube et on l'immergeait complètement dans un bain à température un peu supérieure à 44°, on ouvrait

alors *sous l'eau* les deux extrémités du tube, que l'on introduisait aussitôt dans le bain de surfusion. Si, pendant l'action de la chaleur, la colonne de phosphore avait été coupée par des bulles des gaz, provenant de la décomposition par le phosphore et sous l'influence de la chaleur, de quelques traces d'eau interposées entre le tube et le phosphore, on ramenait la continuité de la colonne, en communiquant au tube un mouvement de fronde à la sortie du bain de paraffine.

Voici les résultats de quelques séries d'expériences :

Première série. — Observations faites à 39°,7.

	Températures.	Durées de la solidification.
	°	s
Tube n° 1	60	7,79
» n° 2	200	7,93

Deuxième série. — Observations faites à 43°,1.

Mêmes tubes n° 1	55	152,54
» n° 2	200	154,47

Troisième série. — Observations faites à 39°,4.

Tube n° 3	55	6,84
» n° 4	215	6,81

Quatrième série. — Observations faites à 40°,75.

Mêmes tubes n° 3	50	12,47
n° 4	140	12,50

L'examen de ces nombres indique nettement que la vitesse de solidification est indépendante de la température, à laquelle on a chauffé le phosphore. On peut en conclure que la transformation partielle que le phosphore a éprouvée n'a pas eu d'influence appréciable sur le phénomène.

On peut tirer de ces résultats une autre conséquence :

En comparant les expériences de la première série à celles de la deuxième, puis celles des troisième et quatrième séries, on reconnaît que le phosphore se comporte de la même manière, qu'il ait été antérieurement porté plusieurs fois à de hautes températures ou qu'il n'ait été depuis longtemps chauffé que dans le voisinage du point de fusion. La vitesse de solidification est donc indépendante des opérations antérieures que le phosphore a éprouvées.

4° *Vitesses de la solidification du phosphore aux diverses températures.* — Il résulte de ce qui précède que la vitesse de la solidification du phosphore, observée dans des tubes suffisamment étroits, est une constante pour chaque température. Il y a donc un certain intérêt à déterminer les valeurs que prend cette quantité, quand on a fait varier la température.

On a réuni dans le Tableau suivant : 1° les vitesses de solidification, c'est-à-dire les longueurs dont progresse le phénomène pendant une seconde; 2° les durées de la solidification exprimées en secondes, aux mêmes températures d'une colonne de phosphore, qui occuperait 1^m de longueur à l'état liquide, à la température de fusion du phosphore. Les expériences ont été faites depuis la température de 43°,8, qui n'est inférieure que de 0°,4 au point de fusion du phosphore, jusqu'à 24°,9; au-dessous de cette température, il est difficile de faire des déterminations précises, non seulement à cause de l'instabilité du liquide qu'on peut cependant conserver, à l'état de surfusion, à des températures bien inférieures et jusqu'à la température ordinaire, mais surtout à cause de la rapidité extrême de la solidification. Les nombres qui correspondent à chaque température sont les moyennes de plusieurs déterminations très concordantes; quelques-uns même représentent la moyenne d'un grand nombre de mesures effectuées à des époques très éloignées et sur des tubes différents : tels sont, par exemple, les nombres correspondant à 37°,8, qui représentent la moyenne de 41 mesures effectuées en vue de reconnaître si la durée de la solidification à une température donnée était indépendante de toutes les autres circonstances extérieures : température et durée de l'échauffement du phosphore, durée de séjour dans le bain de surfusion, opérations antérieures effectuées avec le corps, etc.

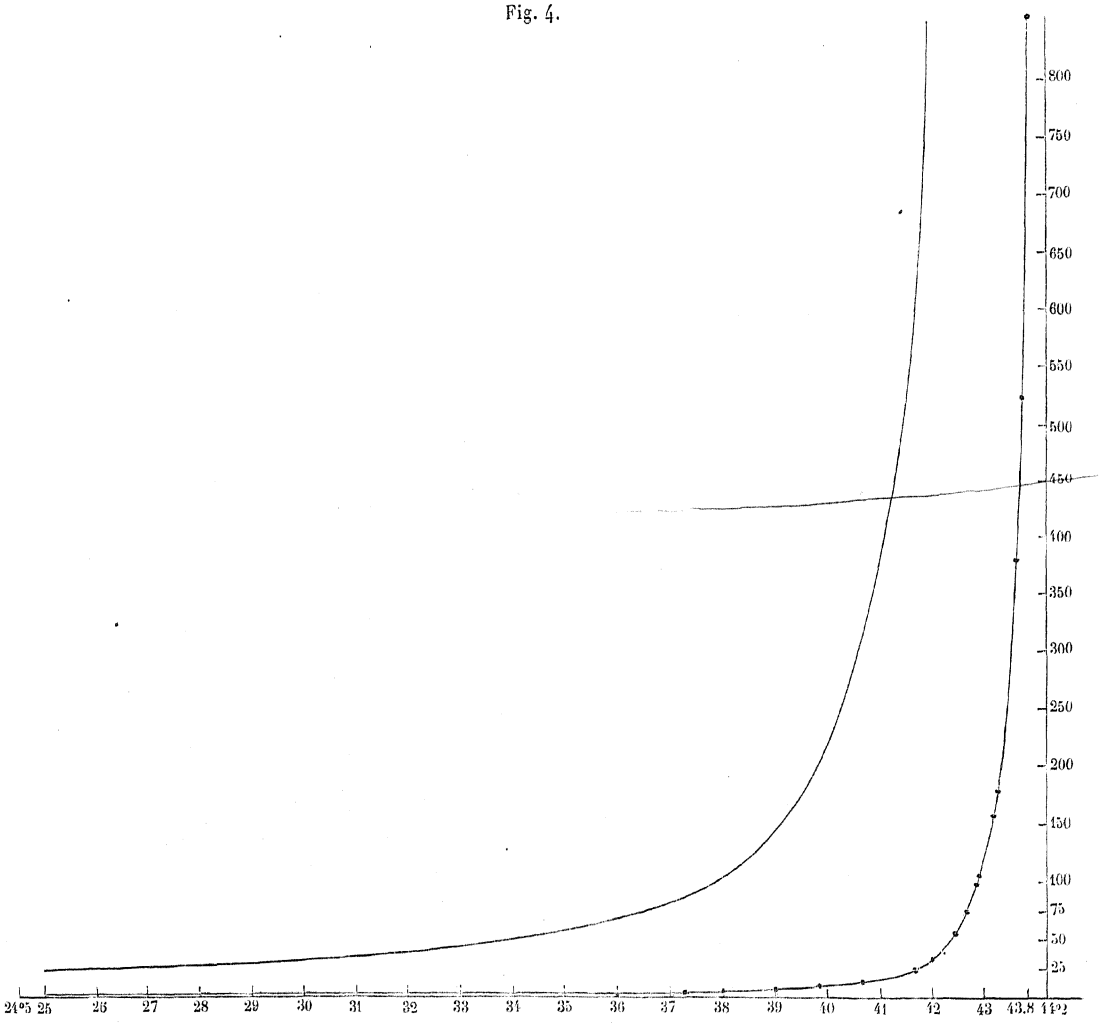
Températures.	Durées de la solidification en secondes pour 1^m.	Longueurs par seconde en millimètres.
°	s	mm
43,8	853,00	1,16
43,65	523,60	1,91
43,55	380,10	2,63
43,2	179,17	5,55
43,1	152,70	6,55
42,9	113,86	8,78
42,8	96,28	10,39

Températures.	Durées de la solidification en secondes pour 1m.	Longueurs par seconde en millimètres.
°	s	mm
42,6	66,95	14,93
42,4	54,48	18,35
42,1	41,50	24,09
41,9	32,63	30,65
41,6	21,82	45,83
41,4	17,56	56,94
40,6	11,33	88,26
39,8	8,10	123,46
39,6	7,42	134,77
39,55	7,18	139,27
39,2	6,56	152,44
39,0	6,16	162,36
38,85	6,04	165,56
38,6	5,31	188,32
38,5	5,05	198,02
38,0	4,13	243,13
37,85	3,96	252,52
37,8	3,83	261,09
37,3	3,45	289,85
36,7	3,16	316,45
36,0	2,83	353,35
35,7	2,68	373,13
35,4	2,59	286,10
34,2	1,88	531,90
33,6	1,69	591,70
33,5	1,64	609,80
33,0	1,59	628,90
32,5	1,53	653,60
32,4	1,51	662,30
31,2	1,48	675,70
30,4	1,36	735,30
29,5	1,28	781,30
29,0	1,25	800,00
28,3	1,14	877,20
27,75	1,07	934,60
27,4	1,05	952,40
24,9	0,97	1030,90

La courbe construite avec ces nombres (*fig.* 4), en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les durées de la solidification pour un mètre de longueur, a évidemment pour asymptotes l'axe

des températures et l'ordonnée correspondant à la température de 44°,2, point de fusion du phosphore. Ce résultat pouvait sans doute être prévu : j'appellerai seulement l'attention sur la valeur absolue de la vitesse de

Fig. 4.



solidification qui, à 10° au-dessous du point de fusion, est déjà de 531^{mm},9, et à 19°,3 au-dessous de ce point dépasse 1^{m} par seconde.

En résumé, on est conduit par ces expériences à considérer la vitesse de la solidification du phosphore pur comme une constante qui ne

dépend que de la température à laquelle le phosphore est amené à l'état solide. Les modifications que le corps peut éprouver sous l'influence de la chaleur, modifications qui se trahissent par la formation d'une certaine quantité de phosphore rouge, ne changent pas plus la vitesse de solidification que ne le ferait la présence de corps quelconques, insolubles dans le phosphore ordinaire. Nous allons voir que le soufre présente des résultats tout différents.

II.

ÉTUDE DE LA VITESSE DE SOLIDIFICATION DU SOUFRE.

Dans mes recherches sur le soufre, le dispositif dont j'ai fait usage ressemble beaucoup à celui que j'ai utilisé dans le cas du phosphore, avec cette différence que, la durée de la solidification du soufre étant beaucoup plus grande, dans les mêmes conditions de température, il a suffi d'employer un chronomètre à pointage pour déterminer les durées avec une approximation convenable. Des expériences antérieures sur les variations qu'éprouve le point de solidification du soufre lorsqu'il a été diversement chauffé ou lorsqu'il provient d'origines différentes m'avaient montré que, dans une étude comme celle que j'entreprenais, il n'était possible d'espérer de résultats constants qu'à la condition de se placer toujours dans des conditions identiques et bien définies; je me suis donc astreint à employer, pour les expériences, une variété de soufre bien déterminée : j'ai employé du soufre octaédrique cristallisé par évaporation d'une solution dans le sulfure de carbone. On pulvérise les cristaux et on les chauffe à 95° pendant vingt-quatre heures pour leur enlever les dernières traces de sulfure de carbone, dont la présence eût modifié les résultats [1]. On introduit ce soufre dans

[1] Il est très important de ne pas dépasser cette température de 95°; j'ai démontré, en effet (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 810), que le soufre octaédrique soumis à une température minima d'environ 97°,6 se change en soufre prismatique au contact d'une parcelle de cette substance : si l'on poussait l'action de la chaleur au delà de cette température, il pourrait arriver que le soufre octaédrique auquel on veut enlever du sulfure de carbone se transformât en éléments prismatiques, c'est-à-dire en une substance différente de celle sur laquelle on se propose d'opérer.

des tubes en U dont le diamètre ne dépasse pas 2^{mm}, en ayant soin d'enlever les parcelles de soufre solide adhérentes aux parois du tube au-dessus du niveau où doit arriver le soufre fondu : on évite ainsi leur chute accidentelle dans le liquide surfondu et la solidification prématurée du soufre (1). Si l'on a pris la précaution de nettoyer l'intérieur des tubes par des lavages à l'acide sulfurique, à l'eau distillée et à l'alcool, puis de les sécher à chaud avant l'introduction du soufre, on pourra y chauffer le soufre sans voir d'innombrables bulles de gaz se coller sur les parois, et l'on évitera en même temps que les poussières organiques, décomposées au contact du soufre, ne lui communiquent une teinte rouge virant plus ou moins vers le noir et qui persiste après le refroidissement. Le liquide se présentera sous forme d'une colonne continue (2) dont la couleur, variable avec la température, redeviendra d'un jaune clair dans le bain de surfusion.

Pour effectuer une expérience, on commence par chauffer le soufre à une température déterminée pendant un certain temps : on obtenait les plus hautes températures en utilisant la vapeur de soufre ou de mercure bouillant sous la pression atmosphérique; pour les températures inférieures comprises entre 290° et 160°, on s'est servi de paraffine chauffée dans un vase cylindrique de cuivre, de $0^{m},35$ de profondeur et de $0^{m},10$ de diamètre, et agitée d'une manière continue pendant toute la durée de l'immersion des tubes. Enfin, pour les basses températures, on a eu recours au chlorure de calcium chauffé dans un vase cylindrique en fonte. L'emploi de la fonte paraît, à première vue, peu convenir à cet usage, car c'est une substance poreuse qui, après quelques opérations, quelquefois même à la première, se fendille. Cet accident est sans inconvénient, car lorsqu'on chauffe de nouveau l'appareil, dès que le chlorure de calcium est en fusion, le liquide qui suinte par la fente se déshydrate à l'extérieur et ferme l'issue par laquelle la so-

(1) On élimine sûrement ces parcelles de soufre en introduisant dans la branche du tube un long tube très capillaire étiré à la lampe, et par lequel on fait arriver un courant d'air sec pendant qu'on chauffe le tube au delà de 300°; les parcelles de soufre brûlent, et il n'en reste pas trace sur les parois. On peut procéder alors aux expériences sans craindre les solidifications accidentelles.

(2) S'il se formait quelque chapelet de bulles d'air au moment de la fusion, une secousse imprimée au tube chaud le ferait facilement disparaître.

lution pourrait s'écouler. On peut donc continuer à se servir de l'appareil, et l'on règle facilement la composition du liquide, de manière à produire une température d'environ 130° en tous les points de la masse.

Au sortir du bain de fusion, le tube est introduit dans un bain d'eau ou d'une solution de chlorure de calcium, entretenue à température constante par un bec de gaz réglé convenablement et dans lequel on fait passer d'une manière continue un courant d'air qui rend la température uniforme en tous les points du vase, dont la capacité (4^{lit} à 5^{lit}) est du reste assez grande pour que la température ne puisse varier que très lentement.

Le tube étant, depuis un temps convenable, dans le bain de surfusion, il s'agit d'y provoquer la solidification du liquide; à cet effet, si l'on veut semer des octaèdres, on laisse tomber par l'orifice du tube maintenu verticalement quelques parcelles de la fine poussière obtenue en écrasant un petit cristal octaédrique entre deux feuilles de papier n'ayant pas séjourné dans le laboratoire, où elles pourraient avoir pris des traces de soufre prismatique suffisantes pour provoquer la solidification. Veut-on, au contraire, faire naître des prismes, on se sert d'un fil de verre très fin dont l'extrémité a été mise au contact de soufre prismatique, on l'introduit dans le tube et, au moment où la pointe de la tige rencontre la surface liquide, on pousse de la main restée libre le bouton du compteur à secondes; on note ensuite l'instant du passage des cristaux devant des traits équidistants gravés à l'acide fluorhydrique, sur le tube, de 5^{mm} en 5^{mm}, et l'on peut ainsi suivre la marche de la solidification d'un bout à l'autre de la colonne liquide.

Bien que ce mode d'opérer comporte des causes d'erreur qui tiennent surtout à la difficulté d'apprécier le passage de la pointe d'un cristal devant un trait d'une certaine épaisseur, on peut arriver, avec un peu d'exercice, à donner aux mesures une précision suffisante. Pour en donner une idée, je transcrirai les résultats de deux observations successives effectuées dans des circonstances qu'on a essayé de rendre aussi identiques que possible, sans y parvenir rigoureusement, bien entendu. Il s'agit, en effet, de maintenir pendant cinq minutes un tube de $0^{m},30$ de long à une température uniforme en tous ses points et constante, dans un bain de chlorure de calcium à 129°,5, puis de l'intro-

duire dans de l'eau maintenue en ébullition à la même température, 100°,7, dans deux expériences faites à trois quarts d'heure d'intervalle; enfin de semer des cristaux quinze minutes après l'immersion dans le bain de surfusion. Les durées d'allongement des cristaux dans les deux tubes ont été, pour 10^{mm} :

	Octaèdres.	Prismes.
	s	s
Tube n° 1	53,33	0,38
» n° 2	53,25	0,40

Ces nombres diffèrent assez peu pour qu'on puisse se contenter de ce degré d'approximation dans des expériences de ce genre.

Le problème est plus complexe dans le cas du soufre que dans celui du phosphore; j'ai montré, en effet, depuis longtemps [1] que, suivant la forme cristalline de la parcelle de soufre qu'on introduit dans le liquide surfondu, on peut obtenir soit des prismes obliques à base rhombe, soit des octaèdres droits à base rectangulaire.

Il y a donc lieu de considérer : 1° le cas où l'on fait naître des prismes; 2° celui où l'on provoque la formation des octaèdres; il y a de plus un troisième cas comprenant l'étude du développement d'une nouvelle variété cristalline de soufre que j'ai découverte en me servant, comme moyen d'investigation, de la durée d'accroissement des cristaux dans le liquide surfondu.

I. — Durée de la solidification des prismes.

1° *La vitesse d'allongement des prismes est constante.* — Considérons un tube à la surface duquel sont gravés des traits équidistants qui permettent de mesurer l'allongement des cristaux; supposons qu'on y ait fondu du soufre en le maintenant dans un bain de chlorure de calcium bouillant ou de paraffine à la température T, maintenue constante pendant un temps τ; puis, qu'on le retire de ce bain pour l'immerger dans un autre dont la température soit t, inférieure au point de fusion du soufre, le liquide restera surfondu. Après l'avoir maintenu en cet état pendant un temps τ', vient-on à y semer un cristal prismatique, dès qu'il touche la surface du liquide, il se développe de manière à en en-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 219.

vahir peu à peu toute la masse. On reconnaît que la région solidifiée augmente de longueurs égales pendant des temps égaux si, dans l'expérience, le bain ambiant a été agité de manière que toutes les régions du tube soient bien à la même température. En réalisant la même expérience sur un nouveau tube dont le diamètre ne dépasse pas 2^{mm}, les valeurs de T, τ, t et τ' étant les mêmes, on trouve que la durée de l'allongement des cristaux pour l'unité de longueur est la même : c'est donc une *constante*.

2° *Vitesses de la solidification des prismes aux diverses températures.* — Si, toutes choses étant égales d'ailleurs, on procède à des expériences sur des tubes n'ayant pas encore servi en changeant seulement la valeur de t, température du bain où le soufre est maintenu en surfusion, on trouve des durées qui vont en croissant à mesure que cette température se rapproche du point de fusion du soufre.

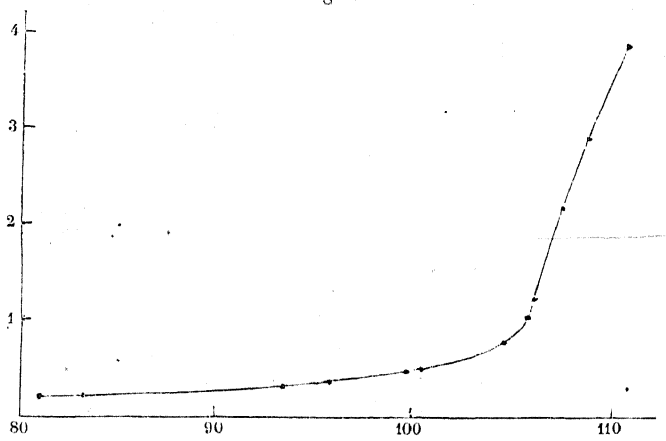
Voici quelques valeurs qui permettent de suivre la marche du phénomène pour $T = 129^{\circ},5$, $\tau = 5^{min}$ et $\tau' = 15^{min}$:

Températures du soufre surfondu.	Durées de la solidification pour 10^{mm}.
°	s
80,9	0,20
83,2	0,22
93,4	0,29
95,7	0,36
99,8	0,47
100,4	0,50
104,7	0,77
105,4	1,04
106,1	1,19
107,6	2,14
108,9	2,91
110,9	3,84

La courbe que l'on construit en prenant les températures comme abscisses et les durées de solidification comme ordonnées (*fig.* 5) a évidemment pour asymptotes l'axe des températures et l'ordonnée correspondant à la température du point de fusion du soufre considéré. Ces résultats sont analogues à ceux que présente le phosphore; il n'en est pas de même de ceux que je vais indiquer.

3° *Influence de la durée τ du séjour dans le bain de fusion.* — Au lieu de donner diverses valeurs à la température t, à laquelle on provoque la cristallisation des prismes, on peut maintenir cette température constante et faire varier successivement l'une des trois quantités T, τ, τ', en ayant soin seulement que la durée du contact du tube avec le bain ambiant soit suffisante pour qu'il en ait pris la température : on reconnaît alors que la durée de la solidification dépend à la fois de toutes ces quantités, de sorte que le Tableau transcrit ci-dessus ne correspond qu'aux valeurs $T = 129^\circ,5$, $\tau = 5^m$, $\tau' = 15^m$. Examinons l'influence des variations de τ, τ' et T.

Fig. 5.



Faisons d'abord varier la durée τ du séjour dans le bain où l'on a fondu le soufre. Voici les résultats de trois couples d'expériences comparatives dans lesquelles le soufre a été fondu à la même température $T = 129^\circ,5$, mais maintenu dans ce bain pendant des temps différents, puis laissé dans le bain de surfusion pendant le même temps (quinze minutes) :

		Durées de solidification.
$t = 100^\circ,5$	$\tau = 5^m$	$0^s,55$
	$\tau = 35$	4,66
$t = 100,3$	$\tau = 5$	0,50
	$\tau = 60$	5,79
$t = 106,6$	$\tau = 5$	0,56
	$\tau = 89$	8,48

On voit nettement, à l'inspection de ces nombres, que la durée de l'allongement des prismes augmente beaucoup à mesure qu'on maintient le soufre plus longtemps dans le bain initial, *à température constante*. Dans le prèmier groupe d'expériences, la durée devient 8,5 fois plus grande pour un séjour 7 fois plus long; dans le deuxième groupe, la durée est 11,58 fois plus grande pour un séjour 12 fois plus long, et, dans le troisième, la durée est 15,1 fois plus grande pour un séjour 17,8 fois plus long. Le changement produit sous l'influence de la chaleur se trouve être presque proportionnel à la durée de cette action.

4° *Influence de la durée τ' du séjour dans le bain de surfusion.* — Dans le cas où l'on fait varier seulement la durée τ' du séjour dans le bain de surfusion, on observe encore une variation dans la durée de l'allongement des cristaux. Cette variation est très faible si la valeur de T est peu élevée au-dessus du point de fusion, comme on peut en juger par les deux expériences dans lesquelles le soufre a été chauffé à 129°,5 pendant cinq minutes, et qui ont donné pour $t = 100°,3$:

	Durées d'accroissement.
	s
Avec $\tau' = 15^m$	0,50
Avec $\tau' = 60^m$	0,66

Les différences sont considérables, au contraire, si la température de fusion est supérieure à 170°, et elles vont en diminuant à mesure que la durée du séjour dans le bain de surfusion a été plus longtemps prolongée. Ainsi, pour $T = 219°$, $\tau = 5^m$, $t = 101°$, les durées ont été :

	s
Après 15^m	23,04
Après $3^h 15^m$	9,12
Après $4^h 45^m$	7,70

et, à partir de cette valeur, la durée d'allongement des cristaux a été sensiblement constante.

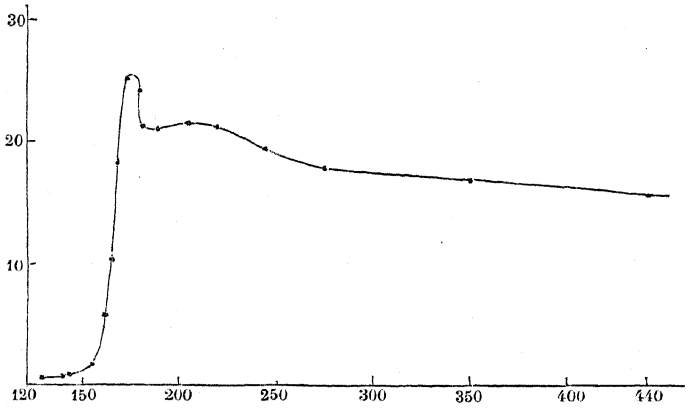
5° *Influence de la température* T *du bain de fusion.* — On observe des résultats analogues aux précédents en portant le soufre à des températures initiales différentes. Ainsi, lorsque la température du bain de surfusion est maintenue constante à 100°,3 pendant quinze minutes, on observe dans des tubes chauffés cinq minutes à diverses tempéra-

tures les durées correspondantes indiquées dans le Tableau suivant :

Températures du bain de fusion.	Durées de l'allongement des cristaux pour 10mm.
°	s
129,5	0,50
139,0	0,59
142,5	0,70
154,5	1,93
160,5	5,70
164,5	10,61
167,5	18,08
173,5	25,59
177,0	24,98
181,0	21,65
189,0	21,41
204,0	21,66
219,0	21,43
243,0	19,41
274,0	18,07
350,0	17,00
440,0	16,06

La courbe (*fig.* 6) construite avec les températures comme ab-

Fig. 6.



scisses et les durées correspondantes comme ordonnées montre nettement une variation très brusque dans la durée de la solidification, lorsqu'on passe d'un tube où le soufre a été chauffé à 167°,5 à un autre

où il a été porté à 173°,5. Cette durée prend vers cette dernière température une valeur maxima et elle diminue alors très lentement à mesure qu'on opère à des températures de plus en plus élevées, jusqu'à la température normale d'ébullition du soufre. Pour ce qui est des valeurs absolues de ces durées, il est bien entendu qu'elles changent avec la température t et les durées τ et τ', ainsi qu'il résulte de ce qui précède.

6° *Influence des opérations antérieures subies par le soufre.* — Jusqu'ici j'ai supposé qu'on provoquait la formation des prismes dans du soufre octaédrique fondu pour la première fois; examinons ce qui arrive si le soufre primitif a déjà été fondu et solidifié, puis soumis à l'expérience.

Soit, par exemple, du soufre nouveau maintenu dans une première expérience à 129°,5 pendant cinq minutes, puis laissé quinze minutes dans un bain à la température constante de 100°,3; dans ces conditions, la durée de la solidification pour une longueur de 10^{mm} est $0^{s},46$. Supposons qu'avec le même tube dont tout le soufre a été transformé en prismes, on recommence l'expérience dans les mêmes conditions 2, 3, 4, ..., n fois, on trouve les valeurs suivantes pour durées de la solidification.

	s
Première opération	0,46
Troisième »	0,62
Quatrième »	1,56
Cinquième »	1,84
Sixième »	2,66
Septième »	4,43
Huitième »	5,88

Dans une autre série d'expériences, qui ne différaient des précédentes qu'en ce que la température du bain de surfusion était de 99°,8 au lieu de 100°,3, les valeurs observées ont été :

	s
Première opération	0,47
Deuxième »	0,73
Troisième »	0,83
Quatrième »	1,26
Cinquième »	2,47
Dixième »	8,50

Ainsi, dans la première série d'expériences, après six opérations successives, la durée est devenue 12,78 fois plus longue, et dans la seconde série, après neuf opérations consécutives, elle est devenue

environ 18 fois plus longue. *Le liquide donne donc plus lentement des prismes lorsqu'il provient de la fusion des prismes que lorsqu'il résulte de la fusion des octaèdres et la cristallisation est d'autant plus lente que le soufre a subi plus de fois la fusion suivie d'une transformation en octaèdres* (1).

7° *Influence du temps écoulé entre des séries d'expériences successives.* — Ces deux résultats présentent une netteté remarquable lorsque les opérations se succèdent sans interruption. Vient-on à laisser s'écouler un temps un peu long entre deux opérations consécutives, le phénomène change d'allures. Je citerai, par exemple, une série d'expériences effectuées sur du soufre octaédrique n'ayant pas encore servi : ce soufre ayant été chauffé 5 minutes à 129°,5 dans toutes les expériences, la durée de la solidification monta de $0^s,67$ à $7^s,66$, nombre observé dans la septième des opérations consécutives; 22 heures après, les expériences furent recommencées dans des conditions identiques, et la première solidification dura $4^s,23$ et les suivantes prirent des valeurs croissantes jusqu'à $7^s,24$, durée de la cinquième opération. Ainsi, après 22 heures de repos à la température ordinaire, l'effet des fusions et solidifications successives s'était notablement atténué, puisque la solidification, qui devait durer plus de $7^s,66$ si l'état du soufre fût resté le même, ne durait plus que $4^s,23$.

---

(1) Il n'est pas sans intérêt de montrer par un exemple, comprenant des expériences réalisées dans les circonstances les plus propres à donner des résultats tout à fait comparables, l'influence de la forme antérieure du soufre sur la durée de l'accroissement des prismes. Dans un tube en U on a transformé en octaèdres tout le soufre de l'une des branches, que je désignerai par α, et l'on a produit des prismes dans l'autre branche β, puis on a expérimenté sur le tube et, toutes choses étant identiques dans les deux branches, on a obtenu pour durées de l'accroissement des prismes :

	Branche α.	Branche β.
	s	s
Première opération	3,23	4,23
Deuxième »	4,90	5,59
Troisième »	5,59	6,65
Quatrième »	6,48	6,98
Cinquième »	6,98	7,24

La durée a toujours été plus courte dans la branche où il y avait eu des octaèdres que dans celle où il y avait eu des prismes, et l'on voit que la durée de l'allongement dans la branche β est sensiblement la même que celle de l'opération suivante dans la branche α : les opérations qui donnent les mêmes valeurs dans les deux tubes correspondent, en effet, à du soufre ayant éprouvé le même nombre d fusions et solidifications dans des conditions identiques.

Si on laisse s'écouler un temps moins long entre les deux séries d'expériences, on observe moins de différence entre le nombre correspondant à la première opération d'une série et la dernière de la série précédente.

Au contraire, si l'on attend plusieurs jours avant de recommencer une nouvelle série d'expériences, on trouve pour durée de la solidification, dans la première opération d'une série, un nombre bien inférieur à celui qu'on a obtenu dans la dernière opération de la série précédente.

Si les séries d'expériences sont suffisamment espacées, ce nombre se rapproche beaucoup de la durée de la solidification des prismes observée après la première fusion du soufre octaédrique, mais il ne se confond jamais avec cette valeur à laquelle il est toujours supérieur. C'est ce qu'on reconnaît à l'inspection des déterminations suivantes effectuées sur du soufre chauffé 5 minutes à 129°,3 et refroidi 15 minutes dans le bain de surfusion :

Première série. — Température ambiante, 100°,7.

	s
Première opération	0,37
Deuxième »	0,62
Troisième »	0,87
Quatrième »	1,20
Cinquième »	1,50
Sixième »	1,73
Septième »	2,87
Huitième »	3,87
Neuvième »	4,69

Deuxième série. — Après quatre jours; température ambiante, 100°,4.

Première opération	0,93
Deuxième »	1,38
Troisième »	2,15
Quatrième »	2,84
Cinquième »	4,05
Sixième »	5,18

Troisième série. — Après dix-sept jours; température ambiante, 100°,7.

Première opération	0,81

Quatrième série. — Après vingt-huit jours; température ambiante, 100°,7;

Première opération	0,63

A partir de cette valeur la durée ne diminue plus; elle reste ainsi supérieure à $0^s,37$ qui serait la durée que l'on observerait dans un tube contenant du soufre fondu pour la première fois (l'expérience faite sur un tube témoin dans les mêmes conditions a donné $0^s,36$, qui se confond avec la première valeur observée).

Dans ces expériences, le soufre n'a été chauffé qu'à une température peu supérieure au point de fusion, et l'on voit qu'avec le temps il revient lentement à un état voisin de l'état octaédrique primitif, puisque la durée de solidification pour 10^{mm} descend à $0^s,60$.

Les expériences suivantes montrent que la modification permanente qu'éprouve le soufre est plus prononcée si on l'a antérieurement chauffé à une température élevée.

Considérons du soufre qui a été porté à une température supérieure à 170°, puis transformé en prismes. Abandonné à lui-même pendant un mois, ce soufre a été soumis à plusieurs séries d'épreuves dans chacune desquelles on l'a chauffé 5 minutes à 129°,5, puis refroidi 15 minutes dans le bain de surfusion; il a donné pour durées de la solidification pour 10^{mm} :

Première série. — Température ambiante, 100°,1.

	s
Première opération	1,20
Deuxième »	2,66
Troisième »	4,67
Quatrième »	5,58

Deuxième série. — Après trois jours; température ambiante, 100°,1.

Première opération	1,22
Deuxième »	2,75
Troisième »	4,91
Quatrième »	5,58
Cinquième »	6,50
Sixième »	6,83

Troisième série. — Après six jours; température ambiante, 100°,3.

Première opération	1,30
Deuxième »	3,22
Troisième »	4,83

Quatrième série. — Après onze jours; température ambiante, 100°,1.

Première opération	1,33
Deuxième »	3,16
Troisième »	5,08
Quatrième »	5,48

On voit d'après cela : 1° que l'opération initiale, qui a eu lieu un mois après la dernière solidification en prismes, a donné pour valeur de la durée $1^s,20$, au lieu de $0^s,45$, nombre que l'on eût observé avec du soufre n'ayant pas encore servi, placé dans les mêmes conditions : c'est une valeur presque trois fois plus grande qui indique nettement que le soufre n'est pas revenu à l'état initial; 2° dans chaque série, les opérations consécutives donnent une durée graduellement croissante, mais les expériences recommencées après un repos de 3 jours donnent à peu de chose près les mêmes nombres, les différences étant très faibles et de l'ordre des erreurs d'observation, comme on peut s'en assurer en comparant les quatrièmes opérations des première, deuxième et quatrième séries dont les valeurs sont $5^s,58$, $5^s,58$ et $5^s,48$. On peut en conclure que le soufre fortement chauffé éprouve une modification qui ne disparaît pas complètement avec le temps; mais, malgré les séries de fusions et solidifications successives qu'on peut lui faire éprouver, il revient en quelques jours à un état stable qui est toujours le même.

Ces résultats concordent bien avec le fait connu de la dévitrification du soufre prismatique qui se transforme peu à peu en éléments octaédriques, car nous avons vu que le soufre octaédrique étant surfondu donne plus rapidement des prismes que le soufre prismatique lui-même, mais ils conduisent à admettre, contrairement à ce que l'on pourrait déduire de la considération de cette dévitrification, que la transformation des prismes en octaèdres ne ramène pas le soufre à l'état initial, ce qui revient à dire qu'elle n'est jamais complète, ou du moins qu'elle amène le soufre dévitrifié à être à un état un peu différent de celui des octaèdres primitifs.

La variété de ces résultats, dont plusieurs étaient inattendus, m'avait conduit à rechercher si quelques-uns ne tiendraient pas à des traces de matières étrangères (sulfure de carbone ou autres) contenues dans le soufre soumis à l'expérience. En vue d'éclaircir ce point, je me suis procuré de magnifiques cristaux de soufre natif, d'une limpidité parfaite, et j'ai répété avec cette matière un certain nombre des expériences les plus caractéristiques : j'ai trouvé des résultats identiques à ceux que j'avais obtenus avec le soufre préparé comme je l'ai indiqué et qui m'a servi de même à réaliser les expériences que je vais décrire.

II. — Durée de la solidification des octaèdres.

Les procédés de mesure que j'ai indiqués pour le cas des prismes peuvent servir à la détermination de l'allongement des octaèdres. Le seul point sur lequel il soit nécessaire d'insister est la manière de semer le cristal octaédrique pour obtenir uniquement des octaèdres. Lorsqu'il s'agit des prismes on peut opérer sans précautions spéciales : en introduisant un cristal prismatique de dimensions quelconques, on observerait toujours le développement des prismes, même s'il arrivait que le cristal prismatique fût couvert d'une trace de soufre octaédrique; cela tient à ce que la durée de la solidification est bien plus courte pour les prismes que pour les octaèdres, et ceux-ci n'ont pas le temps de se développer. Mais, lorsqu'on veut faire naître des octaèdres, il faut éviter avec le plus grand soin toute trace de soufre prismatique. Il y a plus, c'est que même un cristal octaédrique pur, si ses dimensions ne sont pas très petites, introduit rapidement dans le soufre surfondu, se comporte comme un corps froid quelconque, lequel provoque la formation des variétés cristallisées autres que les octaèdres. Il est donc indispensable, pour éviter tout accident, de n'employer les octaèdres que sous forme d'une poussière extrêmement fine. On en prélève une *très petite* quantité à l'aide d'un fil de platine dont une extrémité a été préalablement un peu aplatie, chauffée au rouge, puis refroidie. On amène cette extrémité du fil au-dessus de l'orifice du tube à soufre surfondu, maintenu verticalement et, par une légère secousse, on fait tomber quelques grains de soufre. On voit bientôt un octaèdre grossir à la surface du liquide, y rester adhérent par capillarité, bien qu'il soit plus lourd que le soufre fondu, et s'allonger peu à peu, la pointe en bas.

Le fait qui frappe le plus tout d'abord quand on étudie le développement des octaèdres, surtout quand on le compare à celui des prismes, c'est sa lenteur qui tient surtout à ce que la chaleur de fusion des octaèdres est plus grande que celle des prismes.

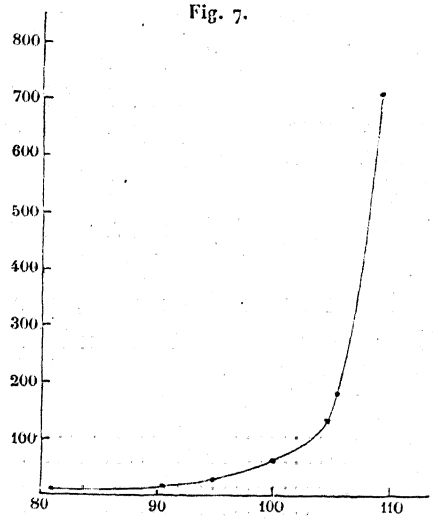
La durée de leur allongement change du reste à la fois avec la température T à laquelle a été porté le liquide, avec le temps τ pendant lequel on l'a chauffé, avec la température t du bain de surfusion et

avec la durée τ' du séjour dans le bain. Je vais indiquer l'influence de ces diverses variables :

1° *Influence de la température t du bain de surfusion.* — Supposons d'abord que la température T du bain initial soit constante, ainsi que τ et τ', et faisons varier seulement la température t; nous trouvons, pour $T = 129^{\circ},5$, $\tau = 5^{m}$, $\tau' = 15^{m}$:

Températures du soufre surfondu.	Durées de la solidification.
°	m s
80,9	0. 7,50
90,5	0.14,20
91,7	0.15,25
93,4	0.21,00
94,7	0.25,07
97,3	0.38,75
100,0	1. 4,00
100,6	1. 8,00
100,75	1.11,00
104,7	2.12,00
105,4	3. 5,00
108,7	12, 0,00
109,1	22. 0,00
110,2	87. 0,00
111,9	220. 0,00

Fig. 7.



La courbe (*fig.* 7), construite avec les températures comme abscisses et les durées de solidification comme ordonnées, a évidemment pour

asymptotes l'axe des températures et l'ordonnée de la température de fusion. Elle change, du reste, lorsqu'on donne à T, τ et τ' d'autres valeurs.

2° *Influence de la durée τ du séjour dans le bain initial.* — Si l'on effectue une série d'expériences, telles que T, t et τ' aient des valeurs constantes et que l'on fasse varier seulement la durée τ du séjour dans le bain initial, on trouve que le temps employé par les cristaux pour s'allonger d'une même quantité éprouve lui-même des variations qui peuvent être très considérables.

Voici quelques groupes d'expériences comparatives qui donneront une idée de l'influence qu'exerce l'action prolongée de la chaleur :

				Durées.
				m s
1° Pour	T = 129°,5,	τ = 5^m,	t = 100°,5, τ' = 8^m	1.16
	Id.	τ = 35^m,	Id. Id.	13.15
2° Pour	T = 129°,5,	τ = 5^m,	t = 100°,6, τ' = 15^m	1. 8
	Id.	τ = 89^m,	Id. Id.	40. 0
3° Pour	T = 129°,5,	τ = 5^m,	t = 100°,2° τ' = 15^m	1.3
	Id.	τ = 154^m,	Id. Id.	76.0

L'influence de la durée d'échauffement se fait sentir d'autant plus que l'expérience est plus longtemps prolongée, car, tandis que dans le premier groupe d'expériences la durée de la solidification est 6,5 fois plus grande pour un séjour 7 fois plus long, elle devient, dans la deuxième série, 35,3 fois plus grande si le séjour est 17,8 fois plus long, et dans la troisième série elle devient 72 fois plus grande pour un séjour 31 fois plus long.

L'influence de l'action de la chaleur à *température constante* est ici plus prononcée encore que dans le cas des prismes; mais les effets que l'on observe s'affaiblissent assez vite : voici, par exemple, le détail d'une expérience dans laquelle on a mesuré la durée de l'allongement des octaèdres de 5^{mm} en 5^{mm} :

		m	m
1°	Après	15	38
2°	»	53	24
3°	»	77	18
4°	»	95	18
5°	»	113	18
6°	»	131	15
7°	»	146	15
8°	»	161	13

et, l'expérience étant continuée encore pendant 2 heures, on trouve toujours 13 minutes pour durée d'un allongement de 5^{mm}. On voit ainsi que le changement produit par l'action prolongée de la chaleur diminue graduellement, mais que la durée de l'allongement a une valeur qui est encore 25 fois plus grande que $31^{s},5$, valeur observée avec le soufre qui n'a été chauffé que 5 minutes.

3° *Influence de la durée du séjour dans le bain de surfusion.* — La durée du séjour dans le bain de surfusion a aussi une influence sur la vitesse de solidification, mais l'effet est incomparablement plus faible que dans le cas précédent. Aussi, dans deux expériences comparatives faites simultanément, dans lesquelles on avait $T = 129^{\circ},5$, $\tau = 5^{m}$, $t = 100^{\circ},6$, on a trouvé $1^{m}8^{s}$ dans le cas où le séjour dans le bain de surfusion était de 15 minutes et $1^{m}32^{s}$, c'est-à-dire environ $\frac{1}{4}$ en plus, lorsque le séjour avait été prolongé pendant 55 minutes.

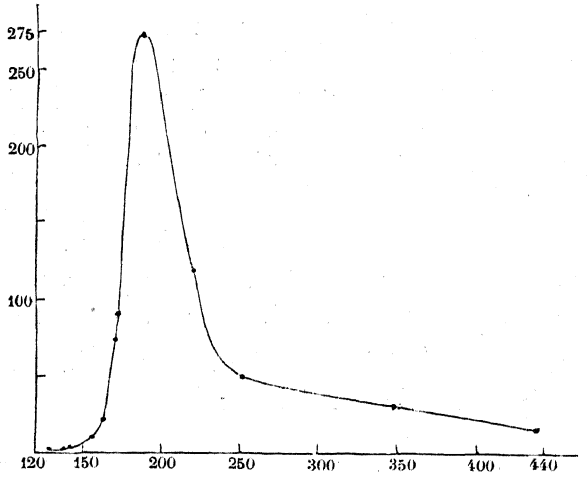
4° *Influence de la température* T *à laquelle le soufre a été porté d'abord.* — Des modifications de même ordre que celles que l'on observe à température constante sous l'influence prolongée de la chaleur se produisent lorsqu'on élève la température initiale à laquelle on porte le soufre. Voici les valeurs obtenues en chauffant le soufre 5 minutes à chaque température et le laissant séjourner 15 minutes dans un bain à $100^{\circ},7$ avant d'y semer des octaèdres :

Températures du bain de fusion.	Durées de l'allongement des octaèdres pour 10^{mm}.
°	m s
129,5	1.11
139,0	2.30
142,5	3.13
156,5	11.36
163,0	23.47
169,0	77.51
173,0	91.35
188,0	274.00
221,0	118.00
254,0	50.00
350,0	29.25
440,0	15.45

On voit, à l'inspection de ces nombres ou de la courbe (*fig.* 8), qui a les températures pour abscisses et les durées comme ordonnées, que

le soufre qui a été chauffé dans le voisinage de 170° éprouve une modification qui persiste quand on le fait séjourner dans le bain de surfusion et qui paraît être la plus accusée entre 170° et 190°, et il est un fait digne de remarque, c'est que, si la température a été portée au-dessus de ces limites, *bien que le liquide repasse par cette température qui correspond à un maximum de la durée d'accroissement,* lorsqu'on le ramène dans le bain de surfusion, il cristallise aussi rapidement que si on l'avait chauffé à une température notablement inférieure à 170°.

Fig. 8.



Du reste, il faut faire ici une remarque analogue à celle que j'ai présentée à l'occasion des effets de la chaleur à température constante. La vitesse de l'allongement des octaèdres n'est pas uniforme, elle augmente graduellement avec le temps, et l'on peut juger de la grandeur des variations par l'expérience suivante, dans laquelle on a noté les durées d'accroissement pour 5^{mm} dans un tube qui avait été chauffé 5 minutes à 210°, puis laissé dans un bain à 100°,8 pendant 30 minutes lorsqu'on a semé des octaèdres. On a trouvé successivement : 87, 65, 47, 36, 32, 29, 16, 14, 13 minutes.

5° *Influence des opérations antérieures effectuées, le soufre étant octaédrique.* — Les expériences précédentes ont été réalisées toutes sur du soufre octaédrique qui n'avait pas encore été liquéfié ; considérons ce qui arrive si le soufre sur lequel on opère a été déjà fondu et solidifié.

Soit d'abord du soufre qui a éprouvé la fusion une fois et dans lequel on fait naître des octaèdres. Supposons qu'on recommence l'expérience dans les mêmes conditions et que de nouveau l'on y produise des octaèdres en répétant l'expérience un certain nombre de fois. Si le soufre a été chauffé 5 minutes à 129°,5 et refroidi 8 minutes à 100°,5, on trouve :

	m s
Première opération	1. 9
Deuxième »	1.33
Troisième »	2. 2
Quatrième »	2.19
Cinquième »	2.10
Sixième »	2.10
Septième »	2.25

L'examen de ces nombres fait voir que la durée de la solidification augmente dans les premières opérations, de manière à devenir à peu près double de la valeur initiale : c'est l'indice d'une modification qui rend le soufre moins apte à donner des octaèdres. Mais, à partir de trois opérations, l'effet produit ne s'accentue pas davantage : la durée de la solidification reste sensiblement constante. Les octaèdres sont, pour toutes les opérations suivantes, également aptes à donner des octaèdres, tandis que, dans le cas de la solidification des prismes, nous avons constaté que les fusions et solidifications successives avaient pour effet de rendre plus lente la production des prismes.

6° *Influence des opérations antérieures, le soufre étant prismatique.* — Prenons maintenant un tube en U dans lequel, par plusieurs cristallisations en octaèdres, le soufre a été amené à l'état de stabilité que caractérise une vitesse constante de solidification; transformons le soufre de l'une des branches en prismes pendant que nous produisons des octaèdres dans l'autre. Chauffons alors le soufre 5 minutes à 129°,5 et portons-le dans le bain de surfusion à 100°,5 et, après 8 minutes, mesurons la durée d'accroissement des octaèdres dans les deux branches; répétons trois fois cette expérience, nous trouvons :

	Branche qui a toujours contenu des octaèdres.	Branche où l'on a fait naître une fois des prismes.
	m s	m s
Première opération	2.20	7.20
Deuxième »	2.20	2.40
Troisième »	2.13	2.20

On voit, d'après cela, que le soufre qui a été prismatique antérieurement donne bien moins rapidement des octaèdres que s'il n'avait pas cessé d'être octaédrique et qu'il faut plusieurs fusions et solidifications successives en octaèdres pour le ramener à l'état stable dont nous avons constaté l'existence.

Voici un autre exemple du même phénomène observé dans un tube ayant servi plusieurs fois et pour lequel on avait :

$$T = 129^\circ,5, \quad \tau = 5^m, \quad t = 100^\circ,1, \quad \tau' = 8^m;$$

		Durées.
		m s
Première opération :	Octaèdres.....	2.34
Deuxième »	Prismes.....	
Troisième »	Octaèdres.....	4.24
Quatrième »	»	2.55
Cinquième »	»	2.20

On reconnaît, du reste, que l'effet dont il s'agit est encore plus prononcé si le soufre subit plusieurs solidifications en prismes avant d'être ramené à la forme octaédrique. Les prismes jouent donc, par rapport aux octaèdres, un rôle inverse de celui que jouent ces derniers vis-à-vis des prismes dont la production est beaucoup plus rapide dans un liquide provenant de la fusion des octaèdres.

7° *Influence du temps écoulé entre plusieurs séries d'opérations.* — Au lieu de prendre comme point de départ, pour la production des octaèdres, du soufre qui n'a pas encore été fondu, si l'on se sert de soufre ayant éprouvé un certain nombre de fusions et solidifications successives, ou ayant été longtemps abaissé à la température ordinaire, on trouve une valeur constante pour durée de la solidification. Ainsi, avec du soufre qui, dans toutes les expériences, a été chauffé pendant 5 minutes à 129°,5, puis immergé dans un bain à 100°,1, où il est resté pendant 8 minutes avant le semis d'un octaèdre, on a observé pour un accroissement de 10^{mm} :

	Durées.
	m s
Première opération.....	2.36
Deux jours après.....	2.34

Deux jours plus tard, la température ambiante étant 100°,5 :

	Durées.
	m s
Première opération	2.31
Deuxième »	2.30
Troisième »	2.30
Quatrième »	2.24
Cinquième »	2.32
Sixième »	2.29
Septième »	2.32

On arrive donc rapidement par la solidification en octaèdres à un état invariable que l'on n'obtient pas par la cristallisation en prismes.

Ces différences que présentent les deux formes cristallines sont d'autant plus remarquables qu'elles se manifestent à des températures où la figure d'équilibre stable du soufre est la forme prismatique, comme je le démontrerai ultérieurement, tandis que la forme octaédrique est instable.

Nous avons vu aussi que le soufre octaédrique arrive rapidement à un état permanent, tandis que ce n'est que plusieurs jours après la dernière solidification que le soufre prismatique revient à un état de stabilité analogue. Ce fait peut s'interpréter facilement si l'on remarque que le soufre prismatique se dévitrifie dans cet intervalle de temps et se transforme en éléments octaédriques.

Ces divers résultats des expériences sur la solidification du soufre, soit prismatique, soit octaédrique, sont bien plus complexes que ceux que j'ai obtenus avec le phosphore dont la durée de solidification est indépendante de la température à laquelle on a chauffé, du temps pendant lequel on a maintenu le corps à cette température et de la durée du séjour dans le bain de surfusion. Cependant, aux températures élevées, le phosphore éprouve une transformation très sensible en phosphore rouge, de même que le soufre éprouve des modifications isomériques. Mais cette constance que j'ai observée dans la durée de la solidification du phosphore tient évidemment à ce que le phosphore rouge est insoluble dans le phosphore ordinaire fondu : il doit donc se comporter comme un corps inerte. Dans le cas du soufre, il n'en est plus ainsi : ce corps éprouve sous l'influence de la chaleur des transformations isomériques qui restent unies au soufre non transformé et,

tant qu'elles persistent, le liquide qui en résulte n'est plus identique au soufre que l'on a liquéfié aux plus basses températures. L'étude de l'allongement des cristaux prismatiques, octaédriques et des cristaux dont je vais parler met en relief les changements survenus dans le liquide mixte et en particulier ceux que l'on détermine en chauffant le soufre vers 170°, température à laquelle se produit, selon les expériences de M. Berthelot, la quantité maxima du soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

III. — Durée de l'allongement des cristaux appartenant à une nouvelle forme du soufre.

Les expériences précédentes montrent que la durée de l'accroissement des prismes et des octaèdres dépend des mêmes variables, mais de manières souvent différentes. Grâce à l'emploi de tubes en U, il m'a été facile de faire des déterminations simultanées sur la production des prismes dans une branche et des octaèdres dans l'autre, les circonstances extérieures étant ainsi rigoureusement identiques. En comparant les nombres obtenus dans les divers cas que j'ai considérés précédemment, on trouve que la durée de la solidification des octaèdres est, en valeur absolue, beaucoup plus longue que celle des prismes; elle est souvent supérieure à 100 fois et descend, seulement dans des cas particuliers, à 25 fois cette quantité.

En déterminant la solidification du soufre dans des conditions spéciales, j'ai reconnu la production de cristaux dont la vitesse d'allongement est différente de celles que présentent, toutes choses égales d'ailleurs, les prismes et les octaèdres. Cette circonstance attira mon attention et l'étude de leur allongement me montra que, dans tous les cas, la durée de leur solidification, quelle que fût sa valeur absolue, était toujours intermédiaire entre celles que présentent les prismes et les octaèdres : il y avait lieu de rechercher si j'étais en possession d'une nouvelle variété cristallisée du soufre. Or, si l'on songe à la multiplicité des circonstances qui, comme je l'ai établi précédemment, font passer la durée de la solidification de chacune des deux variétés connues du soufre par des valeurs variant dans des limites extrêmement étendues, de 1 à 75, par exemple, dans le cas des octaèdres, la mesure de cette

durée, pour les cristaux qui me semblaient nouveaux, devait être considérée comme ne fournissant qu'un caractère distinctif d'une valeur très discutable. Pour mettre hors de doute l'individualité de ces cristaux, j'ai eu recours à un artifice qui élimine l'incertitude provenant de l'influence des conditions extérieures; il consiste à faire naître simultanément dans diverses régions d'un même tube les trois variétés cristallines et à en suivre l'accroissement.

La forme sous laquelle se présentent les nouveaux cristaux facilite du reste l'expérience : ce sont, en effet, de longues baguettes prismatiques d'un éclat un peu chatoyant qui, au lieu de croître de quantités peu différentes suivant les trois dimensions, comme les octaèdres et les prismes ordinaires, se développent beaucoup plus vite dans le sens de la longueur que dans le sens transversal; il en résulte que, même dans les tubes dont le diamètre n'atteint pas 2^{mm}, un cristal s'allonge à partir du point où il a pris naissance, et il peut avoir une longueur de plusieurs centimètres avant que, par l'accroissement de ses dimensions transversales, il remplisse le tube; il en résulte que sa présence n'empêche pas qu'il y ait communication entre les deux branches au moyen d'une colonne liquide. Cela posé, voici comment on peut *faire naître* ces cristaux et en mesurer l'allongement : dans une des branches d'un tube en U gradué et contenant du soufre surfondu, on sème un octaèdre qui pousse très lentement à la surface du liquide en obstruant le tube par ce côté, et l'on en suit l'allongement; dans l'autre branche du tube, on a introduit, au moment de la fusion, un fil de verre ou de platine dont un bout descend jusqu'au fond du tube et l'autre dépasse à l'extérieur. A l'aide de ce fil on produit un *léger frottement* (1) sur le fond du tube, et il naît aux points frottés les cristaux nacrés dont on mesure l'allongement qui est plus rapide que celui des octaèdres. Enfin, en introduisant à la surface du liquide dans la même branche du tube un cristal prismatique ordinaire, on provoque la formation des prismes qui est très rapide : après avoir envahi la région liquide, ces prismes solidifient très vite le liquide qui baigne les baguettes nacrées, et la cristallisation s'étend dans l'autre branche où

(1) Un frottement trop énergique aurait pour effet, si la température ambiante était inférieure à 100°, de provoquer la formation de cristaux prismatiques ordinaires.

les octaèdres continuaient à s'allonger lentement, et l'on mesure le mouvement de progression des prismes dans le liquide. On obtient ainsi directement les durées d'allongement des trois espèces de cristaux.

Les cristaux nacrés peuvent encore être obtenus par un *faible refroidissement* local produit en un point du tube contenant le soufre préalablement chauffé à une température assez élevée au-dessus du point de fusion et que l'on a laissé en surfusion à une température voisine de 100°. Semés dans le liquide, ils donnent exclusivement des cristaux qui leur ressemblent : du reste, ils se dévitrifient quand on les refroidit à la température ordinaire; on peut les briser au sein du liquide surfondu sans en changer la forme; mais, si dans cette opération on frottait en même temps un peu vivement les parois du tube baignées par le soufre liquide, on pourrait faire naître des prismes ordinaires qui solidifieraient très vite tout le liquide.

J'ai soumis ces cristaux à une étude analogue à celle que j'avais réalisée sur les deux autres variétés, et voici quels en ont été les résultats :

1° *Influence de la température t du bain de surfusion.* — Si l'on provoque la formation de ces cristaux dans des bains de surfusion, à des températures différentes, on trouve que la durée de la solidification très faible, lorsque la température ambiante est très basse, devient de plus en plus longue à mesure qu'on se rapproche davantage de la température de fusion du soufre.

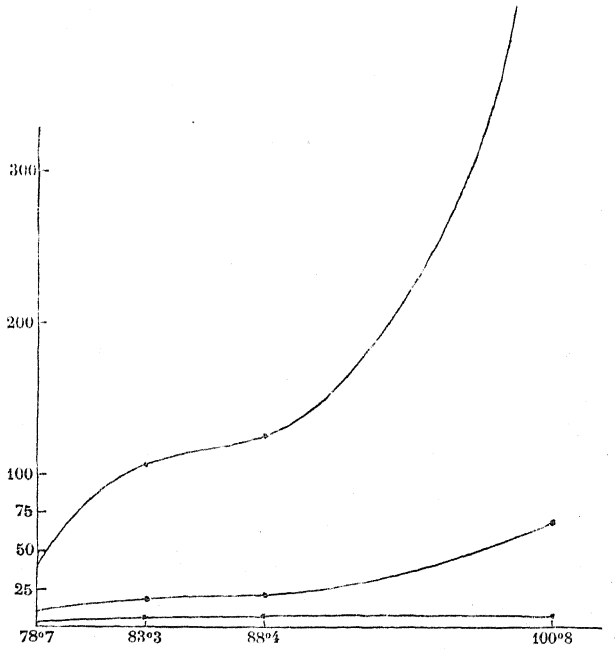
Voici, par exemple, quelques déterminations effectuées sur du soufre maintenu pendant $1^h 45^m$ dans des bains à températures constantes : on a effectué sur le même tube et simultanément les trois mesures de l'allongement des octaèdres, des baguettes nacrées et des prismes ordinaires, et l'on a obtenu :

Température ambiante.	Durées de l'allongement		
	des octaèdres.	des baguettes nacrées.	des prismes.
°	m s	m s	
78,7	0.40	11,00	3,0
83,2	1.47	18,85	5,6
88,4	2. 6	22,00	6,5
100,8	17. 8	1.10,00	7,75

On voit, à l'inspection de ces nombres, que la durée de l'allongement des cristaux nacrés augmente, de même que pour les autres

formes cristallines, à mesure que l'on se rapproche de la température de fusion du soufre. Il y a du reste toujours de grandes différences, toutes choses étant égales d'ailleurs, entre les durées d'accroissement de ces divers genres de cristaux, comme on en peut juger sur la *fig.* 9.

Fig. 9.

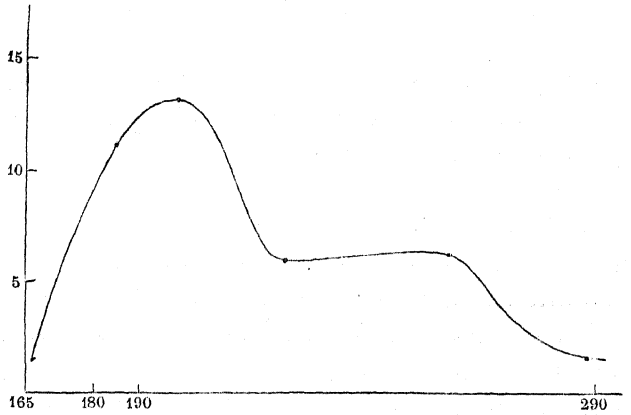


2° *Influence de la durée τ du séjour dans le bain de fusion.* — La durée de l'allongement dépend du temps pendant lequel on a fait séjourner le soufre dans le bain de fusion; mais les effets observés diminuent de grandeur à mesure que l'on observe cet allongement plus tard. En d'autres termes, ici encore on constate que la modification qui a demandé un certain temps pour se produire s'affaiblit avec le temps.

3° *Influence de la durée τ' du séjour dans le bain de surfusion.* — La durée de l'allongement dépend aussi de la durée du séjour dans le bain de surfusion, mais de quantités bien moindres que celles qu'on observe dans les cas précédents. Elles sont même presque insensibles dans un certain nombre de cas où la durée de l'allongement des octaèdres diminue beaucoup.

4° *Influence de la température* T *à laquelle on a chauffé le soufre.* — L'influence de la température à laquelle on a chauffé le soufre sur la durée de l'allongement des baguettes nacrées montre aussi qu'elles se comportent d'une manière analogue à celle que nous avons constatée dans le cas des prismes et des octaèdres : la durée de la solidification augmente très rapidement si le soufre a été chauffé entre 185° et 200° et diminue si la température a été moins élevée. Voici une courbe (*fig.* 10) résumant une colonne d'un Tableau qui comprend une série

Fig. 10.



d'observations simultanées, la durée d'immersion dans le bain de fusion ayant été de 5 minutes, la température du bain de surfusion de 100°,7 et le temps écoulé jusqu'au commencement de l'expérience 15 minutes :

Température du bain de fusion.	Durées d'allongement pour 100mm.		
	Octaèdres.	Baguettes nacrées.	Prismes.
°	m s	m s	m s
166,0	30.30	1.20	17. 0
185,0	200. 0	11. 0	15.86
198,0	188. 0	13. 0	15.50
222,0	118.34	6. 0	14.75
258,0	50. 0	6.20	12.92
288,5	31.49	1.59	13. 0

5° *Influence des opérations antérieures subies par le soufre.* — Ces résultats ont été obtenus avec du soufre n'ayant pas encore été fondu.

Les nombres que l'on obtient avec du soufre ayant déjà éprouvé la fusion diffèrent suivant qu'on a antérieurement transformé le soufre en octaèdres ou en prismes et suivant le nombre d'opérations effectuées. Voici, par exemple, les résultats de deux opérations successives réalisées dans le même tube, chauffé 15 minutes à 280° et laissé $3^h 10^m$ dans le bain de surfusion à 100°, 8 :

	Octaèdres.	Cristaux nacrés.	Prismes.
	m s	m s	m s
Première opération.....	19.46	0.56	6.6
Deuxième »	18. 0	1. 5	7.5

On voit ainsi que, tandis que les octaèdres se produisent plus rapidement dans un milieu antérieurement octaédrique, les prismes et les cristaux nacrés se développent moins facilement dans un milieu ayant eu cette même forme.

6° *Influence du temps écoulé entre plusieurs séries d'expériences.* — Si l'on soumet à l'expérience des tubes ayant antérieurement subi une ou plusieurs opérations, mais qui ont été dans l'intervalle abandonnés pendant plusieurs jours à la température ordinaire, on trouve qu'ils se comportent sensiblement de la même manière; on reconnaît, de plus, que, s'ils ont été chauffés même à des températures très diverses supérieures à 160° jusqu'au delà de 270°, et que l'on *ne provoque la formation des cristaux que 4 heures au moins après leur immersion dans un bain de surfusion voisin de* 100°, la durée de l'accroissement des cristaux de chaque espèce est peu différente. Dans le cas où la température du bain de surfusion est de 100°,8, la durée de l'allongement des octaèdres est comprise entre 17 et 22 minutes, celle des cristaux nacrés varie de 48 à 70 secondes et celle des prismes diffère peu de 7 secondes. Ces résultats indiquent bien : 1° que les divers cristaux solides reviennent lentement à un état stable, lorsqu'on les maintient à la température ordinaire; 2° que les variations produites sous l'influence de la chaleur et dont nous avons suivi la trace s'affaiblissent pour tendre aussi vers un état d'équilibre stable. Ce sont des conséquences auxquelles nous avons été conduits par l'étude des trois variétés de soufre cristallisé.

7° *Mode particulier d'allongement des baguettes nacrées.* — Il me reste à signaler une particularité curieuse que l'on observe facilement

dans les tubes où l'on fait naître les cristaux nacrés [1]. Je rappellerai d'abord que les vitesses de solidification des diverses variétés de soufre sont indépendantes du diamètre des tubes qui les contiennent lorsque ces tubes sont très étroits, comme ceux sur lesquels j'ai expérimenté. Or, si l'on fait naître des baguettes nacrées par frottement, refroidissement rapide, etc., dans une des branches d'un tube coudé, on peut en suivre l'allongement dans cette branche sur une longueur de $0^m,04$ à $0^m,05$ sans que le tube soit obstrué, les cristaux grossissant très lentement dans le sens transversal. Vient-on alors à toucher avec un prisme ordinaire le soufre surfondu qui les baigne, on y fait naître des prismes qui envahissent avec une très grande rapidité la région partiellement occupée par les cristaux nacrés, puis arrivent à l'autre branche, où ils continuent, mais bien plus lentement, à solidifier la région qui était encore tout entière liquide. En mesurant l'allongement de ces mêmes prismes dans les deux régions du liquide, on trouve que, si cette durée varie de 5 à 25 secondes pour un allongement de 10^{mm} dans le liquide libre, il n'est que d'environ 1 seconde dans la région partiellement occupée par les cristaux nacrés. J'ai fait un grand nombre de mesures sur des tubes soumis aux conditions les plus variées et dans lesquels j'ai produit simultanément des octaèdres, des cristaux nacrés et aussi des prismes dont j'ai suivi la formation dans les deux régions, celle où le liquide occupait toute la largeur du tube et celle où il baignait les baguettes nacrées. La température ambiante étant voisine de 100° et la mesure effectuée *quelques heures* après l'immersion dans le bain de surfusion, la durée de l'allongement dans ces conditions était d'environ 7 secondes pour 10^{mm}; dans la région où le liquide était libre, elle était toujours un peu inférieure à 1 seconde dans la région où les cristaux nacrés s'étaient développés.

Je ferai d'abord remarquer que la vitesse de solidification est indé-

---

(1) Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer qu'on peut obtenir très facilement ces cristaux nacrés par voie de dissolution : il suffit pour cela de faire, dans un tube scellé, une solution *sursaturée à chaud sans résidu de soufre,* dans le sulfure de carbone, la benzine, le toluène, l'alcool, etc., puis d'introduire l'extrémité du tube seulement dans un mélange réfrigérant, par exemple dans de l'eau froide où l'on jette quelques cristaux d'azotate d'ammoniaque; de longs feuillets nacrés prennent naissance peu à peu dans le reste du liquide encore chaud.

pendante du diamètre du tube lorsqu'il n'est pas supérieur à 2^{mm}, comme c'est le cas dans ces expériences; on ne peut donc attribuer la différence des deux vitesses de solidification des prismes au fait que le liquide qui baigne les cristaux se trouve comme dans un tube plus étroit. De plus, le mode de développement des cristaux nacrés est très différent de celui que présentent les deux autres formes; ainsi, tandis que les octaèdres ou les prismes semés dans le liquide surfondu grossissent aux dépens du liquide ambiant, qu'ils transforment totalement, suivant la forme du germe, en octaèdres ou en prismes, les baguettes nacrées s'allongent dans le liquide ambiant comme le feraient des cristaux dans un liquide peu sursaturé. Pour interpréter tous ces résultats, sans s'écarter de la réserve qu'il convient de garder lorsqu'il s'agit de se prononcer sur la constitution d'un liquide, admettons, comme point de départ, que l'action de la chaleur sur le soufre ait pour effet d'en produire la transformation *partielle* en une variété allotropique soluble dans le liquide non modifié : à l'appui de cette manière de voir nous pouvons, en effet, remarquer que le liquide reste limpide et que les changements qu'il éprouve ne sont jamais complets, puisque, comme je l'ai démontré précédemment, ils dépendent de la température et de la durée pendant laquelle elle a été maintenue. Faisons, de plus, l'hypothèse que les baguettes nacrées représentent la forme cristalline de la partie modifiée du soufre et considérons un cristal nacré introduit dans le liquide mixte qui résulte de l'action de la chaleur; il se développerait aux dépens du soufre transformé et le liquide ambiant serait, au bout de peu de temps, presque entièrement composé par la partie de soufre non modifiée.

Si cette manière de voir est exacte, ce liquide doit présenter les caractères du soufre chauffé peu de temps et à une température peu élevée. Or j'ai montré que, dans ces conditions, la durée de la solidification du soufre prismatique est très petite et, de plus, sensiblement constante, puisqu'il s'agit de soufre non modifié. Ce sont bien là les résultats de l'expérience, car, tandis que les durées de la solidification, observées dans un bain de surfusion toujours à la même température, varient beaucoup avec les conditions de l'expérience, lorsqu'on mesure l'accroissement des cristaux dans la branche du tube qui contient le liquide mixte, on trouvera, au contraire, dans l'autre branche, où le

liquide baigne les cristaux nacrés, que la durée de la solidification des prismes a une valeur très sensiblement constante dans les diverses expériences, et cette valeur est un peu inférieure à une seconde pour 10^{mm} quand la température ambiante est très peu différente de 100°. Cette explication se trouve aussi corroborée par ce fait que la production des baguettes nacrées n'est facile que si le soufre a été chauffé au delà de 160°, c'est-à-dire aux températures les plus favorables à la transformation qu'éprouve le soufre fondu.

Résumé.

Pour résumer l'étude complexe dont je viens de présenter les principales particularités, je ferai remarquer que la mesure de la vitesse de solidification des corps surfondus constitue un moyen d'investigation nouveau qui, appliqué au soufre, permet de mettre en évidence des faits inattendus, tels que : 1° modifications produites *à température constante* sous l'influence de la chaleur; 2° effet plus prononcé de la chaleur à une température inférieure à une autre, bien que le corps qui a été porté à cette dernière température repasse par l'autre température en se refroidissant; 3° changement produit par une simple fusion ne disparaissant pas même après un temps considérable, etc.

La mesure de cette vitesse de solidification se prête à la détermination de la marche de ces transformations dans des circonstances diverses et elle m'a conduit à mettre en évidence une variété cristalline de soufre qui avait jusqu'ici échappé aux recherches dirigées suivant les autres procédés. Ces résultats m'excuseront peut-être près du lecteur de l'avoir retenu si longtemps sur les particularités nombreuses de cette étude.