



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

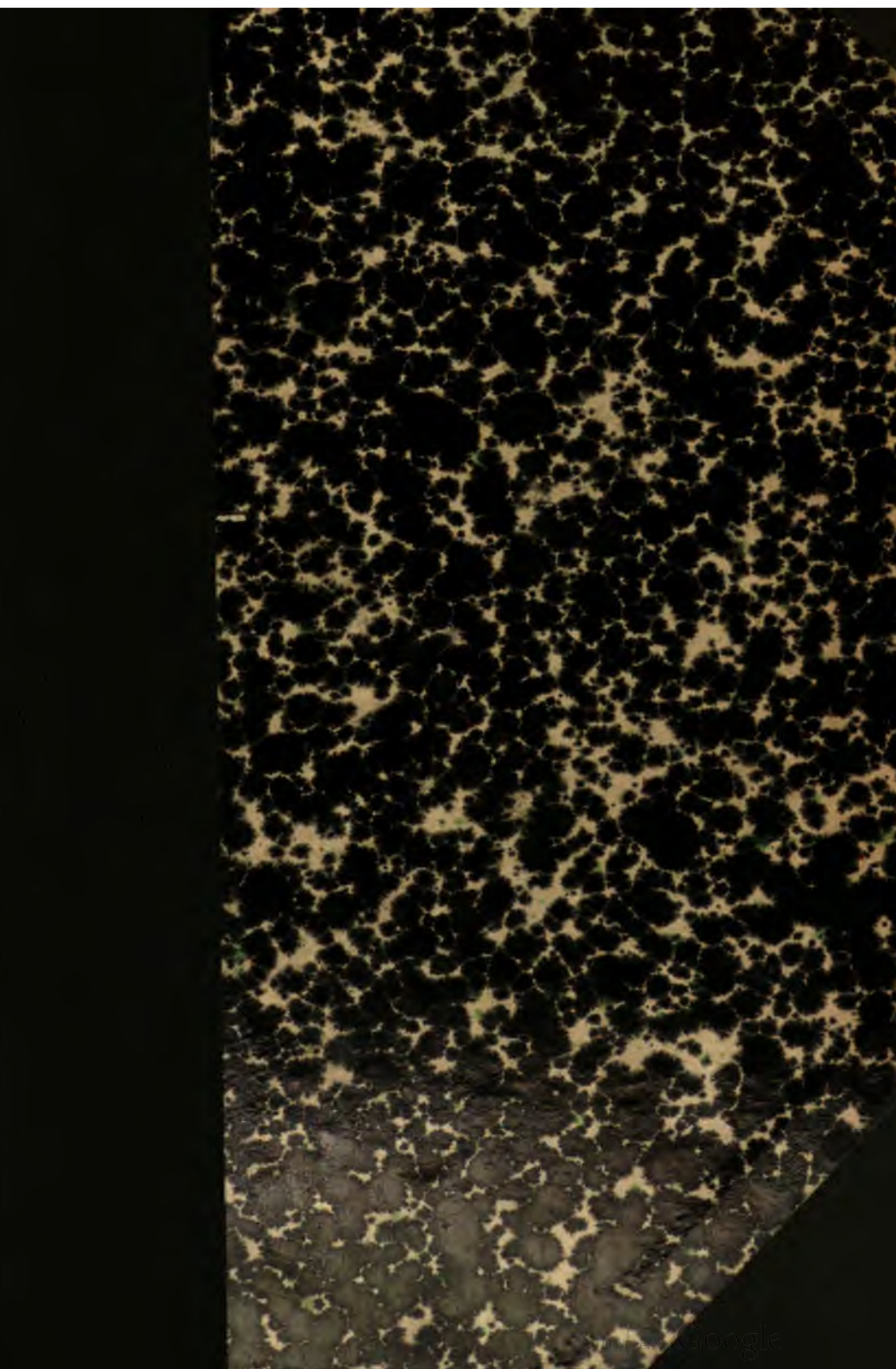
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

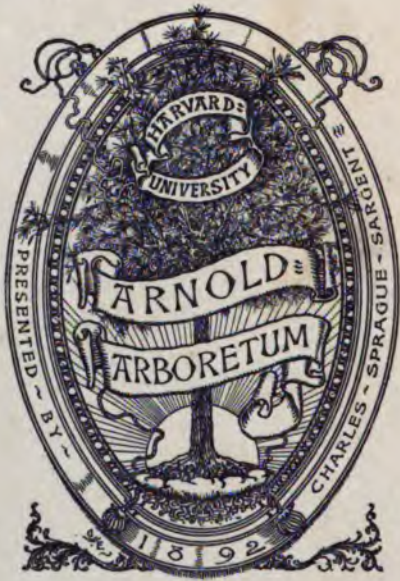
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>





3 2044 106 337 124

Per Neth  
4-4









ARCHIVES NÉERLANDAISES  
DES  
SCIENCES  
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,  
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

---

SÉRIE II, TOME X.

---

LA HAYE  
MARTINUS NIJHOFF  
1905.

---

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM

## TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société pour l'année 1905. . . . .	Page 1
E. VERSCHAFFELT. — Mesure de l'action des poisons sur les plantes. . . . .	1
G. J. STRACKE. — Recherches sur l'immunité des plantes supérieures pour leur propre poison. . . . .	8
H. KAMERLINGH ONNES et H. HAPPEL. — La représentation de la continuité des états liquide et gazeux d'une part, et des divers états solides d'autre part, par la surface entropie-volume-énergie de GIBBS. . . . .	62
W. H. JULIUS. — Bandes de dispersion dans les spectres d'absorption. . . . .	90
W. H. JULIUS. — Les images spectrohéliographiques et leur interprétation par la dispersion anormale. . . . .	97
W. H. JULIUS. — Bandes de dispersion dans les spectres de $\delta$ Orionis et de Nova Persei. . . . .	106
J. D. VAN DER WAALS. — Dédution de la formule qui fait connaître la relation entre les compositions des phases coexistantes d'un mélange binaire. . . . .	113
M. C. DEKHUIZEN. — Sur la pression osmotique dans le sang et dans l'urine des poissons. . . . .	121
W. EINTHOVEN. — Une nouvelle méthode d'amortissement des oscillations dans les indications galvanométriques. . . . .	137
J. J. HALLO. — La rotation magnétique du plan de polarisation dans le voisinage d'une bande d'absorption. . . . .	148
J. M. VAN BEMMELN. — Contributions à la connaissance des produits de décomposition des silicates dans les terrains argileux, volcaniques et latéritiques. . . . .	207
J. M. VAN BEMMELN. — L'absorption d'eau par l'argile. . . . .	266
G. VAN DIJK. — L'influence d'un chauffage au rouge du voltamètre à argent sur la valeur de l'équivalent électrochimique. . . . .	277
J. D. VAN DER WAALS. — Sur la transformation d'un pli latéral en pli principal et inversement. . . . .	284



J. GEEST. — La double réfraction magnétique de la vapeur de sodium	Page 291
H. A. LORENTZ. — Le mouvement des électrons dans les métaux...	" 336
J. J. VAN LAAR. — Sur l'allure des courbes spinodales et des courbes de plissement.....	" 373
W. EINTHOVEN. — Sur le galvanomètre à corde.....	" 414
J. D. VAN DER WAALS. — La forme des sections de la surface de saturation par des plans perpendiculaires à l'axe des $x$ , dans le cas où existe, entre deux températures, un système de trois phases.	" 483
H. ZWAARDEMAKER CZN. — Sur la pression des ondes sonores dans l'organe de Corti.....	" 496

---

Série II, Tome X.

1<sup>o</sup> et 2<sup>o</sup> Livraisons.

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

## SCIENCES

# EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

**J. BOSSCHA,**

SÉCRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

---

LA HAYE  
MARTINUS NIJHOFF.  
1905.



# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

## Sciences exactes et naturelles.

---

MESURE DE L'ACTION DES POISONS SUR LES PLANTES

PAR

**E. VERSCHAFFELT.**

---

Quand on plonge dans l'eau un fragment d'un organe vivant d'une plante terrestre, ce fragment absorbe ordinairement de l'eau, en vertu des propriétés osmotiques bien connues du protoplasme, et l'absorption d'eau continue jusqu'à ce que les parois cellulaires résistent à une extension plus forte. Depuis que M. HUGO DE VRIES a établi les principes de cette absorption, l'augmentation de volume qui l'accompagne et les phénomènes de turgescence qui en peuvent résulter ont fait l'objet de plusieurs recherches, qu'il serait superflu de citer encore une fois ici. Il va de soi que par cette absorption d'eau le fragment végétal doit augmenter en poids, et l'on conçoit aisément que l'augmentation de poids peut devenir considérable, du moment que l'organe que l'on emploie est riche en parenchyme.

Cela ne s'observe toutefois qu'aussi longtemps que le fragment végétal est vivant. Quand on plonge dans l'eau un morceau d'un organe que l'on a préalablement tué, on n'observe plus une absorption d'eau. Au contraire, le protoplasme ayant perdu la propriété d'être semiper-méable, les substances dissoutes dans le liquide cellulaire sortent de la cellule par diffusion; en même temps une partie de l'eau qui tend les parois cellulaires abandonne le tissu, qui diminue par conséquent de poids aussi bien que de volume.

Il semble donc que par la détermination des changements de poids qui se produisent dans l'eau, il soit possible de juger si un organe



végétal est mort ou vivant. S'il n'y a donc pas d'influences perturbatrices, nous disposerions ainsi, à côté de la diffusion des substances colorantes après la mort des cellules, employée par M. HUGO DE VRIES<sup>1)</sup>, et du fait, appliqué dernièrement par M. A. J. J. VAN DE VELDE<sup>2)</sup>, que dans une cellule morte la plasmolyse ne se produit plus, d'un nouveau critérium dont nous pourrions nous servir pour déterminer la limite mortelle d'influences extérieures, susceptibles de mesure. Pour examiner si cette méthode peut rendre des services, j'ai tâché de déterminer de cette façon la limite de toxicité de quelques substances, et il me semble que les résultats ont été très satisfaisants. On peut s'attendre à ce que certains organes végétaux conviennent mieux que d'autres pour ce genre d'expériences; pourtant j'ai reconnu que la plupart s'y prêtaient, et je citerai comme convenant particulièrement bien le tubercule de la pomme de terre, la racine de la betterave, les feuilles charnues de l'aloès, les tiges, riches en sucs, de *Begonia*, de *Rheum* et d'autres plantes encore.

Je ferai comprendre par un exemple la manière d'opérer; on pourra en même temps se faire une idée des différences de poids que l'on observe.

Après avoir constaté par une expérience préliminaire que la limite de toxicité de  $CuSO_4$  était située, pour la pomme de terre, au-dessous d'une concentration de 0,005 mol. gr. par litre, j'ai essayé au moyen de papier à filtre quatre fragments de pomme de terre, je les ai pesés et plongés ensuite dans des solutions de  $CuSO_4$  contenant:

*a* 0,001; *b* 0,002; *c* 0,003 et *d* 0,004 mol. gr.

Les morceaux de pomme de terre pesaient respectivement:

*a* 3,775; *b* 3,225; *c* 2,860 et *d* 3,195 gr.;

après avoir séjourné pendant 24 heures dans les solutions cuivriques, ils furent essayés de nouveau et pesés; je trouvai alors:

*a* 4,620; *b* 3,310; *c* 2,895 et *d* 3,260 gr.

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (1), 6, 1871.

<sup>2)</sup> *Handelingen van het Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres*, I, II, III et IV.

Tous les morceaux avaient donc absorbé de l'eau; mais l'action vénéneuse du sulfate de cuivre, absorbé en même temps, allait bientôt se faire sentir. Les morceaux furent lavés et mis dans de l'eau de conduite (eau des dunes); après 24 heures ils pesaient:

*a* 4,670; *b* 3,350; *c* 2,825 et *d* 3,150 gr.

Les fragments *c* et *d* avaient maintenant perdu de leur poids, et cette diminution continuait encore sans interruption le jour suivant, tandis que *a* et *b* en absorbaient encore davantage. Il en résulte qu'après 24 heures la limite de toxicité de  $CuSO^4$  est située, pour des fragments de pomme de terre pesant de 3 à 5 gr., entre 0,002 et 0,003 mol. gr. par litre, c. à d. entre 0,03 et 0,05 % (poids moléculaire de  $CuSO^4 = 159$ ).

J'ai considéré dans la suite comme intact un morceau de tissu qui, plongé pendant 48 heures dans l'eau pure (renouvelée une ou deux fois) après avoir séjourné pendant 24 heures dans une solution vénéneuse, devenait plus lourd, ou du moins ne perdait pas de son poids. Il est évident que de pareilles expériences ne peuvent se faire qu'avec des organes qui peuvent continuer à vivre assez longtemps sous l'eau. A ce propos je ferai remarquer que, pour ce qui regarde la pomme de terre, des fragments normaux, plongés dans une eau journallement renouvelée, ne perdaient pas encore de leur poids au bout de 18 à 20 jours, et absorbaient même encore de petites quantités d'eau au bout de ce temps. Il était d'ailleurs indifférent, du moins dans ces 18 à 20 premières journées, que l'eau fût distillée ou une eau de conduite. Dans toutes les expériences de ce genre, les résultats obtenus par les pesées sont confirmés d'une manière frappante par cette circonstance, qu'après leur mort les fragments de pomme de terre deviennent gris (par la transformation de tyrosine en acide homogentisique, sous l'action d'un enzyme). Bien d'autres parties végétales présentent du reste un phénomène analogue, qui peut servir de preuve, et en premier lieu la diffusion d'une substance colorante, comme c'est le cas chez la betterave, *Begonia* et d'autres plantes encore.

De la même manière que ci-dessus on peut déterminer la limite de concentration où commencent à devenir nuisibles des sels minéraux neutres, inoffensifs tant qu'ils sont en solution diluée, mais qui font sentir une influence défavorable dès que la concentration devient assez forte, par suite de la forte action osmotique sur les cellules végétales;

en d'autres termes, on peut déterminer la limite de toxicité de substances plasmolysantes. Dans ce cas les résultats des pesées diffèrent quelque peu des précédents, en ce sens que les fragments d'organes, placés dans la solution saline, commencent évidemment par perdre de leur poids, pour augmenter de nouveau en poids quand on les transporte dans l'eau pure, du moins aussi longtemps qu'ils sont restés intacts. Si la *déplasmolyse* entraînait la mort, on s'en apercevrait dans la suite par une diminution de poids.

J'ai pu me convaincre de cette façon que le tubercule de la pomme de terre est assez sensible à l'influence de substances plasmolysantes. J'ai reconnu que des morceaux de cet organe sont endommagés quand on les transporte dans l'eau pure, après un séjour de 24 heures dans une solution de 0,4 mol. gr. *NaCl* (2,34%). Je laisserai indécise la question de savoir si l'organe meurt déjà dans la solution, ou bien si la mort est produite par le transport dans l'eau; je ferai remarquer cependant que dans quelques cas la coloration grise se manifestait déjà dans le sel. Une solution à 0,3 mol. gr. *NaCl* (1,75%) est absolument inoffensive, même après avoir agi pendant toute une journée. D'autres parties végétales résistent beaucoup mieux aux sels neutres. Ainsi par exemple, pour des morceaux de betterave, la limite de concentration, pour une action d'un jour, est comprise entre 1 et 1,5 mol. gr.; je ne l'ai pas déterminée plus exactement. J'ai trouvé des valeurs analogues pour diverses autres parties de plantes, telles que le tubercule de *Colchicum autumnale* et la feuille d'*Aloë dichotoma* ou d'*Aloë succotrina*.

Pour *KBr* et *KNO<sub>3</sub>*, la concentration moléculaire qui commençait à devenir nuisible pour des morceaux de pomme de terre était à peu près la même que celle que je viens de communiquer pour *NaCl*. Mais ce n'était pas mon intention, pour le moment du moins, d'étendre ce genre de recherches à un plus grand nombre de sels, bien qu'on puisse en attendre sans aucun doute maint résultat important, peut-être même en rapport avec l'action des ions sur la cellule vivante. Il mérite pourtant d'être mentionné que, pour le glucose et le saccharose, l'action nuisible commence déjà à se faire sentir quand la concentration est de 0,5 à 0,6 mol. gr., c. à d. à peine plus élevée que dans le cas de *NaCl*.

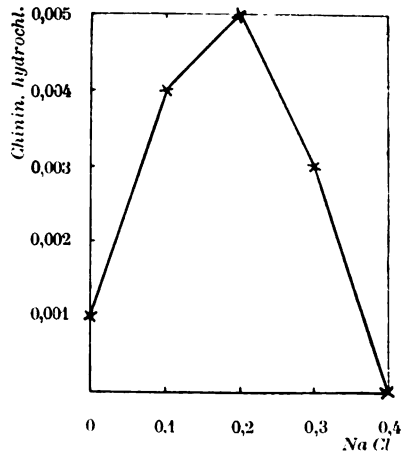
Des observations importantes au sujet de l'action de solutions salines sur des cellules végétales ont été faites dans le temps par M. J. C. COSTERUS<sup>1)</sup>;

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (1), 15, 1880.

bien qu'elles n'aient pas été répétées par la méthode des pesées, je ne puis pourtant pas négliger d'y attirer l'attention, parce qu'elles indiquent que les cellules se comportent d'autre façon vis à vis de la solution saline, suivant que l'oxygène est présent ou non; et cette observation peut avoir son importance quand on la met en rapport avec ce qui suit.

A propos des déterminations de la concentration la plus faible où les substances commencent à devenir toxiques. on s'est demandé si cette limite pourrait être déplacée par l'addition d'autres composés à la solution. Tel est réellement le cas; et la méthode des pesées peut également servir à répéter les recherches de MM. KAHLBERG et TRUE <sup>1)</sup>, ainsi que celles de MM. TRUE et GIES <sup>2)</sup>, qui ont prouvé par d'autres moyens que la toxicité de combinaisons métalliques pour les plantes peut être diminuée par l'addition de certains sels. Le cas que j'ai examiné de plus près n'est pas celui d'un poison métallique, mais d'un alcaloïde.

La concentration la plus basse dans laquelle le chlorhydrate de quinine est vénéneux pour la pomme de terre est très faible, de 0,001 mol. gr. par litre <sup>3)</sup>, la durée de l'action étant de 24 heures. J'ai constaté d'un reste que toutes les parties de plantes que j'ai examinées étaient à peu près également sensibles à l'action de ce poison. Or, quand on ajoute à la solution de quinine une certaine quantité de chlorure de sodium, on trouve qu'au bout du même temps la mort ne survient que dans une solution notablement plus riche en quinine, et la concentration de cette solution dépend de la quantité de *NaCl* dissous.



La figure ci-contre donne une représentation graphique de ce déplacement de la limite de toxicité. On y voit que par l'addition de 0,2

<sup>1)</sup> *Bot. Gaz.*, 22, 1896.

<sup>2)</sup> *Bull. Torrey Botan. Club*, 30, 1903.

<sup>3)</sup> Soit 0,03965 %; poids mol. de  $C^{20}H^{25}N^2O^2 \cdot HCl + 2H^2O = 396,5$ .



mol. gr.  $NaCl$  p. l. la concentration nuisible du chlorhydrate de quinine est portée de 0,001 à 0,005 mol. gr., mais que l'addition d'une quantité plus grande de sel de cuisine est défavorable. Ainsi que nous l'avons vu plus haut, le chlorure de sodium pur est nuisible pour la pomme de terre à partir de 0,4 mol. gr.

Pour autant que j'ai pu m'en assurer, le degré de toxicité du chlorhydrate de quinine est modifié par  $NaCl$  de la même façon pour toutes les plantes. J'ai obtenu du moins les mêmes résultats avec des fragments de betterave, les pétioles de *Begonia* et des fragments foliaires d'*Aloë*. Mais, comme les cellules de la betterave résistent à des concentrations de chlorure de sodium beaucoup plus élevées que celles de la pomme de terre, il n'est pas étonnant qu'avec la betterave on peut observer l'action antagoniste de  $NaCl$  vis à vis de la quinine jusqu'au delà de 1 mol. gr.  $NaCl$  par litre.

Les auteurs attribuent généralement la diminution de toxicité qu'ils ont observée, dans le cas où certains sels, inoffensifs par eux-mêmes, sont ajoutés à des combinaisons métalliques, à la diminution de la concentration des ions vénéneux; leurs résultats pourraient donc être mis en rapport avec la relation, découverte auparavant par MM. PAUL et KRÖNIG, entre l'action désinfectante et le degré de dissociation <sup>1)</sup>. Cependant, des actions antitoxiques d'un métal sur un autre, étudiées par M. LOEB, avec des cellules animales comme réactifs, ont appris que l'explication ne devait pas toujours être cherchée dans ce sens <sup>2)</sup>, et dans le cas qui nous occupe nous devons aussi nous garder de donner une interprétation pour le moment; d'autant plus que, selon toute probabilité, cette interprétation ne devra pas être cherchée dans le domaine de la physiologie, mais dans celui de la chimie pure.

Voici enfin les résultats de quelques expériences, faites avec d'autres substances pour compléter ceux que j'ai déjà communiqués.

La toxicité du chlorhydrate de quinine pour la pomme de terre et la betterave est réduite par  $KBr$ ,  $LiBr$  et  $Cu(NO_3)_2$  tout aussi nettement que par  $NaCl$ ; donc par des sels très différents. Par contre le glucose et le saccharose n'ont pas la moindre influence.

<sup>1)</sup> *Zeitschr. f. physikal. Chem.*, 12, 1896. *Zeitschr. f. Hygiene*, 25, 1897.

<sup>2)</sup> *Pflüger's Archiv*, 88, 1901 et 93, 1903. *Americ. Journ. of Physiol.*, 6, 1902.

D'autres observations dans le domaine de la physiologie animale, appartenant à la même catégorie, ont été faites par MM. E. LESNÉ et CH. RICHEL FILS (*Arch. internat. de Pharmacodynamie*, 12, 1903).

D'un autre poison organique encore, l'acide oxalique, l'action est partiellement neutralisée, à ce que j'ai pu voir, par la présence de *NaCl* dissous. C'est surtout la betterave qui a donné, dans ce cas, des résultats particulièrement convaincants, mais chez la pomme de terre aussi l'influence antitoxique du sel de cuisine était nette. La toxicité de l'acide oxalique est contrariée du reste, à un plus faible degré, il est vrai, mais d'une façon indubitable, par l'addition de saccharose.

Quelques expériences entreprises avec des poisons métalliques (sels de cuivre) ont conduit à des résultats qui étaient généralement d'accord avec ceux de M. KAHLBERG et ses collaborateurs.

RECHERCHES SUR L'IMMUNITÉ DES PLANTES SUPÉRIEURES  
POUR LEUR PROPRE POISON,

PAR

**G. J. STRACKE.**

I.

INTRODUCTION.

Les recherches suivantes, entreprises sur le conseil de M. le Prof. É. VERSCHAFFELT et faites sous sa direction au Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université communale d'Amsterdam, avaient pour but de déterminer jusqu'à quel point il existe, chez les végétaux supérieurs, une immunité pour les poisons qu'ils produisent eux-mêmes. Ce qui m'engagea à entreprendre cette étude, c'est la remarque, faite par M. DE VRIES dans „Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft" <sup>1)</sup>, que des plantes soumises à l'examen, seules les écailles épidermiques rouges de *Begonia manicata* étaient en état de résister à de fortes concentrations d'acide oxalique et d'autres acides. Cette circonstance, mise en rapport avec la richesse de cette plante en acide oxalique, me fit songer à une immunité pour ce poison.

Le premier travail où, à ma connaissance, cette immunité est réellement un sujet d'étude, date de 1827. C'est la dissertation de ZELLER, écrite sous la direction de SCHÜBLER et intitulée: „Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Stoffe des organischen und anorganischen Reichs auf das Leben der Pflanzen" <sup>2)</sup>. Le résultat auquel arrive ZELLER, c'est que diverses plantes vénéneuses, ainsi que des plantes à substances amères et à huiles essentielles, se fanent et péris-

<sup>1)</sup> *Jahrb. f. wissenschaftl. Bot.*, T. 14.

<sup>2)</sup> Voir un extrait dans *Flora ou Bot. Zeitung*, 10<sup>e</sup> année, p. 753.

sent quand on les force à absorber les substances qu'elles produisent. Aussi ZELLER considère-t-il ces substances comme des excrétiions et fait-il remarquer l'analogie avec les animaux, qui eux aussi deviennent malades en se nourrissant de leurs propres excrétiions.

D'autres physiologistes, au contraire, sont parvenus à démontrer l'existence d'une immunité des plantes supérieures pour leur propre poison. C'est ainsi que M. ERHART <sup>1)</sup>, en employant des acides, M. CORNEVIN <sup>2)</sup>, MM. DE TONI et MACH <sup>3)</sup> avec des alcaloïdes, et M. HELLER <sup>4)</sup> avec des huiles essentielles, ont découvert une immunité pour ces corps chimiques, quand les plantes les produisent elles-mêmes.

Puisque la bibliographie relative à ce sujet est si peu étendue que PFEFFER <sup>5)</sup>, tout en prévoyant que l'immunité pour ses propres produits serait la règle, dans le règne animal aussi bien que dans le règne végétal, dut reconnaître qu'elle n'est pas encore suffisamment démontrée pour les végétaux supérieurs, il m'a semblé utile d'en faire une nouvelle étude expérimentale.

## II.

### MÉTHODE.

J'ai tâché de résoudre la question en déterminant le degré de l'intensité avec laquelle agissent, sur les plantes, diverses substances choisies dans un même ordre d'idées, et en mettant ensuite les résultats en rapport avec le contenu des cellules des organes soumis à l'expérience. J'ai emprunté à la bibliographie déjà existante la connaissance de la présence d'un poison dans un organe déterminé; quant à la détermination du degré de toxicité, je l'ai entreprise moi-même par voie expérimentale. J'ai appliqué à cet effet quatre méthodes, que j'ai indiquées par les noms suivants:

<sup>1)</sup> Ueber subcutane Injection bei Pflanzen. *Arch. d. Pharm.*, 3e sér., T. 2, 1873.

<sup>2)</sup> Action des poisons sur la germination etc., *C. R.*, 113, 1891.

<sup>3)</sup> Sopra l'influenza esercitata dalla nicotina etc., *Bollet. del. R. Inst. bot. dell Univ. parmente* 1893. Extrait dans *Bot. Jahresh.*, 21.

<sup>4)</sup> Ueber die Wirkung aetherischer Oele etc., *Flora*, 93, 1904.

<sup>5)</sup> *Pflanzenphysiologie*, 2e éd., 11, § 72.

- 1°. la méthode microscopique,
- 2°. la méthode par pesées,
- 3°. la méthode par changement de coloration,
- 4°. la méthode par décoloration.

Je décrirai successivement ces quatre méthodes, après avoir expliqué d'abord comment je préparais la solution d'un poison. Mais avant tout je désire communiquer encore certaines données qui peuvent être utiles pour se faire une bonne idée de ce genre de recherches.

Les expériences ont été faites dans un des locaux du Laboratoire de Physiologie végétale d'Amsterdam; la température y était maintenue entre 15° et 20° C.

Les parties végétales soumises à l'expérience étaient toujours absolument saines et dans un état normal; de même les plantes d'où elles avaient été enlevées. Les matériaux dont je me suis servi provenaient en partie du jardin et des serres de l'Hortus Botanicus d'Amsterdam, en partie aussi ils étaient fournis par un marchand de légumes.

Quant aux poisons que j'ai employés, ils m'ont été fournis pour une partie par la Pharmaceutische Handelsvereniging à Amsterdam, le reste venait de M. MERCK à Darmstadt. Leur structure chimique, poids moléculaire et autres données nécessaires, je les ai trouvés dans les ouvrages suivants:

BIEDERMANN, Chemiker-Kalender 1903; GUARESCHI, Einführung in das Studium der Alkaloide (KUNZ-KRAUSE); BRÜHL, HJELT und ASCHAN, Die Pflanzen-Alkaloide.

Enfin, je dirai encore que j'ai examiné minutieusement si les produits chimiques étaient purs et que j'ai fait particulièrement attention à la propreté de tous les objets en verre. J'ai soigneusement éliminé toute cause d'impureté.

### 1. *Les solutions des poisons.*

A une seule exception près, dont il sera question à propos des expériences, les poisons que j'ai employés sont solubles dans l'eau. J'ai préparé les différentes concentrations, ou bien toutes en dissolvant dans un volume d'eau déterminé des quantités pesées de la substance, ou bien quelques-unes directement par pesée et les autres en étendant ces premières au moyen d'une pipette et d'un ballon gradué. Je donne toutes les concentrations en molécules-grammes: une molécule-gramme, ou un sous-

multiple, est dissoute dans l'eau et la solution étendue jusqu'à concurrence de 100 cm<sup>3</sup>. de liquide. Une solution moléculaire (mol.) est donc une solution d'une molécule-gramme par litre de liquide, indépendamment de la valence <sup>1)</sup>. Je n'ai examiné que les concentrations suivantes: 1,0, 0,5, 0,1, 0,05, 0,01 etc. mol. En ne considérant pas les concentrations intermédiaires, j'ai évité en grande partie des différences individuelles possibles et en même temps j'ai gagné beaucoup de temps. Comme dissolvant je me suis servi exclusivement d'eau pure, que j'avais distillée moi-même dans un appareil dont le ballon est en cuivre et les tubulures en étain <sup>2)</sup>.

Au commencement je croyais qu'il était nécessaire de rendre les solutions vénéneuses isotoniques par l'addition de sel de cuisine. Mais dans la suite j'ai abandonné cette manière d'opérer parce qu'elle était trop embarrassante et qu'il y avait à craindre une action entre le sel et le poison; d'ailleurs, les connaissances déjà existantes <sup>3)</sup> aussi bien que ma propre expérience m'ont donné la conviction que l'eau distillée est sans influence désavantageuse, du moins sur des cellules végétales munies d'une paroi et quand l'expérience n'a pas une durée trop longue.

Les solutions étaient conservées dans l'obscurité, tout comme les matières vénéneuses elles-mêmes, afin d'éviter tout changement de composition. Pour la même raison, les expériences dont la durée dépassait une heure étaient faites dans l'obscurité, ce qui avait en outre l'avantage d'empêcher une influence possible de la lumière sur l'action vénéneuse des substances. Que ce danger n'est pas illusoire, cela résulte du fait dûment constaté que les corps fluorescents agissent plus fortement à la lumière que dans une chambre obscure <sup>4)</sup>. Il n'est donc pas impossible que la lumière modifie également le degré de toxicité des autres substances.

---

<sup>1)</sup> Voir DANDENO, The application of normal solutions to biological problems. *Bot. Gaz.* 32.

<sup>2)</sup> Voir DEHÉRAÏN et DEMOUSSY, Sur la germination dans l'eau distillée. *Compt. rend. de l'Ac. d. Sc.*, 132.

<sup>3)</sup> DEHÉRAÏN et DEMOUSSY, l. c.

<sup>4)</sup> Voir HEINZ, Handbuch der experiment. Pathologie und Pharmakologie, 1 Bd., 1 Hälfte, p. 235.

## 2. La méthode microscopique.

L'idée fondamentale de cette méthode m'est venue par la lecture d'un travail de M. VAN DE VELDE <sup>1)</sup> sur la plasmolyse; l'auteur y communique ses déterminations du degré de toxicité de diverses substances, effectuées en prenant, comme dans les recherches plasmolytiques de M. DE VRIES, le phénomène de la plasmolyse comme un critérium de vie ou de mort de la cellule. Seule la cellule vivante peut être plasmolysée et déplasmolysée ensuite; la morte reste inerte. Mais je n'ai emprunté à la méthode en question que le principe. Tandis que M. VAN DE VELDE fait agir de concert le poison et la substance plasmolysante, j'ai cru ne pas pouvoir l'imiter dans mes expériences, par crainte d'une réaction possible entre le poison et le plasmolysateur. Il me semblait d'ailleurs plus rationnel de laisser agir d'abord le poison sur la cellule, et d'examiner ensuite, par plasmolyse, si cette dernière était morte ou vivante.

Après assez bien d'épreuves préliminaires, je me suis arrêté définitivement aux manipulations suivantes. Après avoir séché les surfaces de section à l'aide de papier à filtre, je transporte la préparation, au moyen d'une baguette de verre, dans la solution vénéneuse où je la plonge complètement; j'agite de temps en temps. Au bout d'une heure je retire la préparation, je la lave rapidement à l'eau distillée, je l'essuie au papier à filtre et la plonge pendant 5 à 15 minutes dans une goutte d'une solution à 10 % de nitrate de potassium, déposé sur un verre porte-objet; je la recouvre enfin d'un couvre-objet et je l'examine au microscope pour voir si oui ou non les cellules ont subi la plasmolyse.

Dans l'application de cette méthode, les solutions toxiques étaient contenues dans des tubes de verre de 15 cm<sup>3</sup> environ de capacité. Les tubes étaient remplis pour la moitié à peu près et bouchés. Je n'introduisais jamais plus de trois préparations à la fois dans un même tube, et encore étaient elles du même genre. Le liquide était ensuite renouvelé pour un nouvel usage. Les préparations avaient une dimension de 0,5 sur 0,5 cm. Le fort excès de liquide prévenait une dilution de la

---

<sup>1)</sup> Onderzoekingen over plasmolyse. *Handel. v. h. Vlaamsch Nat. en Geneesk. Congres.* 1899, 1900, 1901.



solution par le liquide cellulaire; en secouant légèrement les tubes j'évitaïs d'ailleurs une dilution locale. J'ai toujours pris soin d'immerger complètement les préparations, en même temps que j'ai veillé à ce qu'aucune bulle d'air n'y restât adhérente.

Mes expériences préliminaires m'avaient appris qu'il était recommandable de prolonger pendant une heure l'action du poison. J'ai notamment reconnu que le temps est un facteur important dans des expériences sur la toxicité; il est donc de toute nécessité de le rendre constant. Et pour avoir la certitude d'une bonne pénétration du poison dans la préparation, tout en laissant séjourner cette dernière le moins longtemps possible dans un milieu aussi anormal que la solution vénéneuse, une durée d'une heure m'a paru la plus convenable. Sauf indication contraire, tous les résultats de la méthode microscopique s'appliquent donc à une durée d'une heure de l'action toxique.

Pour plasmolyser des cellules avec contenu coloré, je me suis servi d'une solution à 10 ‰ de nitrate de potassium dans l'eau distillée; pour la plasmolyse de cellules à contenu incolore j'ai ajouté à cette solution un peu de Säureviolett comme substance colorante. J'avais d'abord fait usage, à cet effet, d'éosine (röthlich), mais j'ai bientôt constaté que cette substance n'était pas inoffensive. Déjà au bout de 5 à 15 min. l'éosine, en concentration de 0,025 ‰ seulement dans l'eau distillée, colorait les cellules épidermiques de la face intérieure des écailles d'oignon, — ces cellules, je les appellerai dans la suite cellules épidermiques tout court —, en même temps que toute circulation protoplasmique s'arrêtait. Le noyau aussi bien que le protoplasme se coloraient en rouge, et au bout de quelque temps on constatait même que la vacuole aussi prenait une teinte rougeâtre. Par contre, des préparations plongées dans une solution de sel de cuisine à 0,6 ‰ (ce qui est à peu près la solution physiologique), ou dans l'eau des dunes, manifestaient encore nettement une circulation au bout de 3 heures.

Comme l'éosine qui avait servi à ces expériences se trouvait depuis longtemps dans notre laboratoire et qu'il n'était donc pas impossible qu'elle fût altérée, j'ai fait quelques nouvelles observations avec une éosine (wasserlöslich, gelblich) fournie par M. GRÜBLER à Leipzig; je l'employai dès que je l'eus reçue, mais le résultat était néanmoins le même. J'ai donc cru devoir attribuer à l'éosine des propriétés nuisibles qui en défendaient l'emploi dans mes expériences. Voilà pourquoi j'ai fait des essais avec un grand nombre de substances colorantes qui,

d'après M. OVERTON <sup>1)</sup>, ne pénétrèrent pas dans le protoplasme vivant, telles que Säurefuchsin, Säuregrün, Säureviolett, Anilinblau wasserlösl., Congoroth, Ponceau P. R. et Indigocarmin; toutes ces substances m'ont été fournies par M. GRÜBLER à Leipzig. J'en ai préparé une solution quelconque, mais assez concentrée, dans l'eau distillée et j'en ai examiné le degré de toxicité au moyen des cellules épidermiques de l'oignon. Après avoir été soumises pendant 30 à 60 minutes à l'action de ces solutions, toutes les cellules présentaient encore la circulation et étaient restées incolores; aucune de ces substances n'est donc nuisible. Entre toutes j'ai choisi pour mes expériences le Säureviolett, parce que cette substance colorante me paraissait colorer mieux que toute autre le noyau et le protoplasme des cellules mortes. Or cette coloration était très importante parce que, avec la plasmolyse, elle pouvait servir comme critérium de vie ou de mort de la cellule. A la solution de salpêtre j'ai toujours ajouté une quantité quelconque de Säureviolett, mais suffisante pour donner au liquide une coloration violet-foncé.

Comme indice caractéristique de mort de la cellule, je considérais en premier lieu l'absence de plasmolyse; d'autres caractères étaient la coloration du noyau et du protoplasme par le Säureviolett, pour les cellules incolores, et la diffusion du contenu cellulaire pour les cellules colorées. Comme indice caractéristique de vie je considérais en premier lieu la possibilité de la plasmolyse; comme autres caractères pouvaient encore servir le fait que les cellules ne se coloraient pas par le Säureviolett ou qu'elles n'abandonnaient pas leur contenu coloré. Dans les cas douteux j'examinais du reste la possibilité de déplasmolyse. Dans les cas où je devais me servir de poisons en concentration telle qu'ils produisaient déjà la plasmolyse par eux-mêmes, la déplasmolyse produite par une addition lente d'eau distillée était le seul critérium de vie dont je disposais, alors que son absence indiquait la mort. J'ai du reste fait toujours attention à l'apparence extérieure des cellules.

Dans un grand nombre de cas j'ai constaté que quelques cellules de la préparation laissaient voir une plasmolyse anormale; c'étaient surtout des cellules voisines du bord de la préparation, donc voisines de la blessure. Il est évident que les opérations avaient affaibli ces

<sup>1)</sup> Studien über die Aufnahme der Anilinfarben durch die lebende Zelle, *Jahrb. f. wiss. Bot.*, 34.

cellules <sup>1)</sup>. Mais je n'ai pu attribuer aucune importance bien déterminée à ce phénomène anormal, parce que son apparition était trop irrégulière.

Les cellules mortes, situées sur le bord même de la blessure, n'étaient évidemment pas prises en considération quand il s'agissait de tirer une conclusion des phénomènes observés. J'ai reconnu d'ailleurs que, pour des préparations recouvertes d'une cuticule, les blessures produites par les manipulations étaient indispensables, parce que la solution vénéneuse était arrêtée par la cuticule et devait donc pénétrer par les blessures.

J'ai marqué d'une lettre *m* les préparations dont toutes les cellules étaient mortes après l'action du poison, et par un *v* celles dont toutes les cellules étaient restées vivantes; quand les cellules étaient vivantes pour une partie et mortes pour le reste j'ai marqué la préparation *mv*. Pour chaque concentration j'ai examiné au moins trois préparations semblables. J'ai indiqué par *M* la concentration la plus basse pour laquelle *toutes* les préparations semblables étaient *m*, et par *V* la plus élevée pour laquelle *toutes* les préparations étaient *v*. Pour les concentrations intermédiaires (*MV*), ou bien toutes les préparations étaient *mv*, ou bien quelques-unes étaient *m* et les autres *v*. De cette manière j'ai déterminé, pour chaque espèce de préparation, la concentration *M* et la concentration *V*.

### 3. La méthode par pesées.

Cette méthode, qui m'a été suggérée par M. le Prof. E. VERSCHAFFELT, m'a permis d'étendre considérablement le domaine de mes recherches.

Elle se base également sur la plasmolyse, mais, au lieu d'examiner ce phénomène au microscope, on y détermine par pesées la perte d'eau des organes soumis à l'expérience. Dans l'établissement définitif de la méthode, M. VERSCHAFFELT <sup>2)</sup> a toutefois abandonné, pour des raisons qui seront développées dans la suite, le principe de la plasmolyse et l'a remplacé par un autre critérium, basé sur la perte d'eau et de substances dissoutes à la suite de la mort de l'organe. Comme j'ai appliqué

---

<sup>1)</sup> Voir à ce sujet E. VERSCHAFFELT. Over weerstandsvermogen van het protoplasma tegenover plasmolyseerende stoffen. *Bot. Jaarb. Dodonaea*, 3<sup>e</sup> année.

<sup>2)</sup> Ces *Archives*, (2), 10, 1, 1905.

la méthode sous ses deux formes, je les décrirai et les discuterai successivement.

Voici quel est le procédé de la méthode, tel que je l'ai appliqué dans la plupart des cas. Les préparations, des portions d'organes riches en eau et dont le poids atteint quelques grammes, sont plongées pendant quelques heures dans l'eau distillée; puis elles sont essuyées au moyen de papier à filtre, pesées et immergées dans la solution vénéneuse. Après y avoir séjourné pendant 20 heures, elles sont lavées rapidement dans l'eau distillée, essuyées et pesées de nouveau; après une nouvelle immersion durant 3 heures dans une solution de salpêtre à 10 %, elles sont encore une fois essuyées et pesées; enfin elles restent pendant 20 heures dans l'eau distillée pour y avoir l'occasion de se déplasmolyser, après quoi elles sont essuyées et pesées une dernière fois.

J'ai appliqué cette méthode à des organes riches en eau, tels que des pétioles de feuilles, des tubercules, des bulbes, des rhizomes etc. J'en ai découpé des rondelles d'un centimètre environ d'épaisseur et de quelques centimètres de diamètre. Quand les pétioles étaient minces, j'en ai pris généralement des fragments épais de 1 cm. environ et longs de quelques centimètres. J'ai toujours enlevé l'épiderme ou l'enveloppe subéreuse, afin de donner à la solution l'occasion de pénétrer dans la préparation.

Avant d'entrer dans les solutions toxiques, les préparations restaient quelques heures dans l'eau distillée. M. VERSCHAFFELT avait observé dans ses recherches, et de mon côté je m'en suis également aperçu, que dans la nature la plupart des organes ont moins d'eau qu'ils n'en peuvent contenir; plongés dans l'eau, ils en absorbent encore des quantités considérables. Pour mettre les préparations dans l'état le plus favorable, je leur ai donc fourni l'occasion de se saturer d'eau.

Les solutions toxiques étaient contenues dans des flacons à bouchon de verre rodé et à large goulot. Ces flacons étaient remplis pour un tiers ou la moitié, suivant la grandeur de la préparation, afin d'éviter une trop forte dilution par le contenu cellulaire mis en liberté, ou une action nuisible de ce contenu. Les flacons étaient légèrement secoués. Pour la plasmolyse dans une solution de salpêtre à 10 % et la déplasmolyse dans l'eau distillée, je me suis servi des mêmes flacons et j'ai pris d'ailleurs les mêmes précautions. Profitant de l'expérience acquise par quelques essais préliminaires, j'ai fixé à 20 heures la durée de l'action du poison. Au bout de ce temps on pouvait admettre que la

solution avait pénétré jusqu'au cœur de la préparation. Je n'ai pas introduit plus d'une préparation dans chaque flacon, et le liquide ne servait qu'une seule fois. Me basant sur des expériences préliminaires, j'ai fixé à 3 heures la durée de la plasmolyse et à 20 heures celle de la déplasmolyse.

J'ai effectué les pesées avec une précision de 5 mg. Une plus grande précision était inutile et les pesées s'effectuaient par là plus rapidement. Les nombres obtenus par les pesées me permettaient de conclure à la mort ( $m$ ) ou à la vie ( $v$ ) de la préparation. J'ai fait en général deux observations qui me permettaient de déterminer la plus basse concentration  $M$  (toutes préparations  $m$ ) et la plus haute concentration  $V$  (toutes préparations  $v$ ). Ces deux concentrations limitent le domaine  $MV$  (combinaisons de  $m$  et  $v$ ).

Le caractère principal de vie était l'augmentation de poids par la déplasmolyse. Quand celle-ci n'avait pas lieu l'organe était mort. Les autres nombres n'avaient d'autre utilité que de servir à rendre le jugement plus certain.

Quand j'étais certain que la solution toxique produisait déjà elle-même la plasmolyse, j'ai uniquement examiné s'il y avait déplasmolyse, oui ou non. Eu égard à l'épaisseur des organes, on peut admettre que la déplasmolyse se produisait graduellement, de sorte qu'un transport direct de la préparation de la solution plasmolysante (poison ou salpêtre) dans celle produisant la déplasmolyse ne pouvait faire grand tort.

Mais, comme la plasmolyse par le salpêtre n'était pas complètement inoffensive et que les préparations avaient probablement aussi à souffrir un peu de la déplasmolyse, M. VERSCHAFFELT a écarté ces facteurs de la méthode, et n'a conservé comme caractère de mort que la perte d'eau et de substances dissoutes, comme conséquence du fait que le protoplasme devient perméable. Le procédé consiste donc à transporter la préparation dans l'eau distillée, sitôt qu'elle est enlevée de la solution vénéneuse, et à l'y laisser pendant 24 heures; au bout de ce temps on la pèse, puis on la plonge encore une fois dans l'eau distillée pendant 24 heures et on la pèse de nouveau. Une augmentation de poids indique la vie, une diminution la mort de la préparation. J'avais toutefois fait déjà un grand nombre d'épreuves avant que la méthode eût pris cette dernière forme, ce qui fait que dans la plupart des cas j'ai fait usage de la plasmolyse; ce n'est que dans un petit nombre de cas que j'ai fait les manipulations comme il vient d'être dit en dernier lieu.

#### 4. *La méthode par changement de coloration.*

Pour cette méthode j'ai fait usage de la propriété, que possèdent certaines substances et en particulier les acides, de modifier la chlorophylle des plantes vertes au point que la couleur verte devient brune; ce changement de coloration ne se produit toutefois qu'après la mort du protoplasme de la cellule. Cette méthode n'est applicable que dans le cas où la substance toxique possède elle-même cette propriété, ou bien quand il y a dans le contenu cellulaire des substances qui la possèdent. Dans le dernier cas la solution vénéneuse doit tout simplement tuer l'organe, et le changement de coloration se produit sous l'action du liquide cellulaire même. Me basant sur le résultat d'épreuves préliminaires, j'ai fixé à 24 heures la durée de l'action du poison. J'ai employé pour cette méthode les mêmes tubes de verre que pour la méthode microscopique; j'ai du reste suivi, pour ce qui concerne le nombre de préparations dans un même tube, ainsi que pour la quantité de solution et son renouvellement, les mêmes préceptes que pour cette dernière méthode.

Dans la nouvelle méthode j'ai donné aux préparations, pour la plupart des fragments de feuilles vertes, une dimension de  $0,5 \times 0,5$  cm. Après avoir essuyé la blessure au papier à filtre, j'introduisais les préparations dans la solution toxique où elles restaient pendant 24 heures. Je les déposais ensuite sur du papier à filtre blanc, à côté de quelques échantillons servant de contrôle et avec lesquels je les comparais au point de vue de la couleur. Les préparations absolument vertes étaient évidemment considérées comme vivantes (*v*), les brunes comme mortes (*m*). Mais entre ces deux extrêmes il y avait une quantité d'états intermédiaires, caractérisés par une couleur verte au milieu et brune sur les bords; ces préparations-là étaient mortes pour une partie et vivantes pour une autre (*mv*). Je n'ai jamais observé de préparations qui fussent brunes au centre et vertes sur les bords, ce qui prouve que la solution ne pénètre que par les bords, c'est à dire par les portions blessées, et non par la cuticule qui recouvre la préparation. Dans les cas *mv* la solution n'est donc pas toxique à un degré suffisant pour tuer les cellules marginales dans les 24 heures et pénétrer ainsi jusqu'au cœur de la préparation. Deux préparations au moins ont servi à déterminer pour chaque concentration si elle était *M*, *V* ou *MV*.

### 5. La méthode par décoloration.

Pour cette méthode j'ai fait usage du fait, bien connu, que par la mort le protoplasme devient perméable pour les corps dissous dans le liquide cellulaire. Il en résulte qu'après la mort les cellules à liquide coloré doivent perdre leur couleur, ce qui doit occasionner une décoloration, macroscopiquement visible, des organes colorés. Ici encore j'ai fixé à 24 heures la durée de l'action du poison.

Dans cette méthode j'ai plongé les préparations, d'une dimension de  $0,5 \times 0,5$  cm., dans la solution toxique, après avoir essuyé les blessures au papier à filtre, et je les y ai laissé séjourner pendant 24 heures. Quand je les en retirais, je les plaçais sur du papier à filtre blanc à côté d'objets servant de contrôle. Une décoloration complète était considérée comme preuve de mort (*m*), les échantillons restés colorés étaient considérés comme vivants (*v*), et les préparations décolorées en partie étaient prises pour mortes en partie et vivantes pour le reste (*mv*). Deux préparations ont servi à déterminer pour chaque concentration si elle était *M*, *V* ou *MV*.

Pour les tubes de verre et les solutions vénéneuses je renvoie à la méthode précédente.

---

## III.

### EXAMEN DE L'IMMUNITÉ POUR LES ACIDES.

La forte résistance des écailles épidermiques de *Begonia manicata* à l'action des acides, qui a été le point de départ de mes recherches, m'a engagé à examiner en détail, par la méthode microscopique, la nature de ce pouvoir. J'ai été conduit par là tout naturellement à déterminer aussi ce pouvoir de résistance dans d'autres organes de la même plante et d'après d'autres méthodes. Partant de là, j'ai étendu mes recherches à d'autres espèces végétales, dans le but de rassembler un nombre suffisant de données pour pouvoir répondre à la question, si des organes

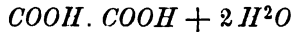


de plantes supérieures, dont le degré d'acidité du liquide cellulaire est élevé, présentent une certaine immunité pour leur propre acide.

### 1. Examen par la méthode microscopique.

L'étude suivant la méthode microscopique a eu pour objet en premier lieu de déterminer la résistance des écailles de *Begonia manicata* vis à vis de l'acide oxalique, que cette plante contient en grandes quantités, tant à l'état de combinaison qu'à l'état libre.

L'acide oxalique, représenté par la formule



a un poids moléculaire de 126. Le degré de pureté de la substance employée était „pro analysi”. On peut représenter de la manière suivante le rapport entre la concentration moléculaire, que j'emploie, et les autres concentrations d'usage:

$$1 \text{ mol.} = 2 \text{ norm.} = 12,6 \text{ \%}.$$

Du *Begonia manicata* j'ai employé les écailles rouges des feuilles et des pétioles. Les écailles des feuilles étaient coupées à la base, celles des pétioles étaient en outre découpées sur les bords, de manière à obtenir une surface de section suffisamment grande où la solution toxique pût pénétrer. On voit par cette façon de préparer que seuls les bords de la préparation étaient endommagés, de sorte que les cellules voisines des bords avaient seules à souffrir de cette manipulation. Toutes les autres cellules pouvaient être considérées comme absolument intactes au moment où elles étaient introduites dans la solution vénéneuse.

J'ai préparé la plus forte concentration que l'on puisse atteindre à la température ordinaire en dissolvant à chaud 1,0 mol. d'acide oxalique et en laissant cristalliser ensuite par refroidissement jusqu'à la température du laboratoire, qui était ce jour-là de 18° C. Comme la solubilité de l'acide oxalique est de 8,0 % à 10° et de 13,9 % à 20°, je crois pouvoir admettre comme concentration de la solution ainsi préparée 12% environ, ce qui est compris entre 1,0 et 0,75 % mol. Après être restées pendant une heure dans cette solution, toutes les cellules étaient nettement plasmolysées. donc sous l'action de la solution vénéneuse elle-même, mais extérieurement elles présentaient encore tous les caractères

de la vie. Cependant on constatait que peu à peu certaines cellules perdaient la substance colorante dissoute dans le liquide cellulaire. La déplasmolyse réussissait chez un grand nombre d'entr'elles, mais d'autres, en nombre tout aussi grand, ne résistaient pas à cette opération. J'ai obtenu les mêmes résultats avec la concentration 0,5, qui produisait également la plasmolyse. On voit ainsi que ces concentrations, bien que peu nuisibles, n'étaient pourtant pas absolument inoffensives. Aussi, je pense que l'indication *MV* est celle qui se rapproche le plus de la vérité. La concentration 0,1 ne produisait pas la plasmolyse; par traitement au salpêtre, on pouvait constater que toutes les préparations qui avaient séjourné dans cette liqueur étaient parfaitement vivantes. Cette concentration, la plus haute où toutes les préparations restaient vivantes, doit donc être marquée *V*.

Le fait, que l'action toxique de l'acide oxalique commençait à se manifester en même temps que l'action plasmolysante, m'a engagé à examiner l'influence de la plasmolyse elle-même sur les écailles de *B. manicata*. A cet effet j'ai placé des préparations dans une solution à 10 % de nitrate de potassium et d'autres dans une solution de saccharose à 30 %. La concentration des deux solutions était 1 mol. environ (poids mol. de  $KNO^3$ : 101, de saccharose: 324). Dans la solution de salpêtre, où la préparation toute entière était plasmolysée au bout de 15 min., les écailles sont restées pendant une heure; au bout de ce temps je constatai que de chaque préparation quelques cellules abandonnaient leur substance colorante, et le nombre de ces cellules augmentait quand j'ajoutais de l'eau distillée pour produire la déplasmolyse. Dans la solution de sucre, seules les cellules voisines du bord étaient plasmolysées au bout de 15 min., ce qui fait que je n'ai examiné de plus près que ces cellules-là. Après être restées dans cet état de plasmolyse pendant une heure, elles n'avaient encore aucune tendance à abandonner leur substance colorante; elles se laissaient d'ailleurs déplasmolyser sans inconvénient, et pouvaient ensuite être plasmolysées de nouveau. On peut conclure de là que l'état de plasmolyse, même prolongé pendant une heure, n'est pas dangereux par lui-même et que l'action nuisible de la solution de salpêtre doit être attribuée, non à la plasmolyse qu'elle produit, mais à la toxicité de ce sel. J'ai néanmoins continué à me servir de solutions de salpêtre dans mes expériences, tout en prenant la précaution de ne pas prolonger la durée d'action au-delà de 15 min., parce que le salpêtre présente cet avantage de pro-

duire une plasmolyse rapide, ce qui n'est pas le cas avec les solutions sucrées. Il résulte aussi de ces expériences que les concentrations d'acide oxalique que j'ai examinées ne sont pas nuisibles par la plasmolyse qu'elles produisent, mais précisément par leur teneur en acide oxalique.

Pour comparer la résistance de *B. manicata* à l'action de l'acide oxalique avec celle d'autres plantes, j'ai fait des expériences avec *Sempervivum tectorum*, *Colchicum autumnale*, *Tradescantia discolor* et *Allium cepa*. Mais avant de passer à la description et à la discussion de ces expériences, je veux d'abord donner les détails nécessaires sur ces plantes et les organes soumis à l'examen, tous complètement développés d'ailleurs.

*Sempervivum tectorum*, appartenant à la famille des Crassulacées, contient dans ses feuilles de l'acide malique libre et des sels maliques solubles. On a reconnu que cet acide n'est pas identique avec l'acide malique ordinaire (acide malique du sorbier) mais doit être considéré comme un isomère (acide malique des Crassulacées)<sup>1)</sup>. Puisque l'acide de *S. tectorum* diffère de celui de *B. manicata*, il m'a paru intéressant de comparer entr'elles ces deux plantes au point de vue de leur résistance à l'acide oxalique. J'ai employé le sommet des feuilles de *S. tectorum*, d'une couleur rouge par la présence de cellules épidermiques à liquide cellulaire coloré. Je n'ai examiné que l'épiderme de la face axiale. A l'aide de la pointe d'un couteau effilé j'ai taillé dans les feuilles un triangle équilatéral de 0,5 cm. de côté, de telle façon qu'un des sommets coïncidait avec le sommet de la feuille. Je détachais ensuite, au moyen d'un rasoir, la portion d'épiderme ainsi découpée du parenchyme sous-jacent, en ayant soin de couper dans le parenchyme sans entamer l'épiderme. Par cette méthode d'obtenir les préparations, toutes les cellules épidermiques restaient intactes, sauf évidemment les cellules marginales. Les préparations avaient ce désavantage que toutes n'étaient pas colorées en rouge, ce qui rendait la distinction entre les cas *mv* et *v* assez difficile. En général, dans le cas *mv*, la décoloration

<sup>1)</sup> ABERSON, Die Aepfelsäure der Crassulaceen, *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 31<sup>e</sup> année, tome 2 (avec bibliographie).

ABERSON, De isomerie van 't appelzuur. *Verh. Kon. Akad. v. Wet. Eerste Sectie*. T. VI, n<sup>o</sup>. 4, juin 1898 (avec bibliographie).

AUBERT, Recherches sur la turgescence et la transpiration des Plantes Grasses. *Ann. d. Sc. Nat.* (7), 16.

graduelle de quelques cellules indiquait la mort d'une partie de la préparation.

J'ai choisi *Colchicum autumnale* parce que cette plante contient un alcaloïde et se rapproche d'ailleurs, au point de vue systématique, d'autres plantes à alcaloïde importantes. J'en ai examiné l'épiderme de la face intérieure de la feuille en forme de gaine, qui enveloppe les fleurs et les jeunes feuilles. Il était aisé de détacher cet épiderme sans l'endommager et de le découper en fragments de la dimension voulue; ici encore les cellules marginales étaient seules blessées. J'ai examiné en outre l'épiderme du tubercule, que je détachais du parenchyme au moyen d'un rasoir, en ayant soin de ne pas endommager d'autres cellules épidermiques que celles du bord de la préparation. Je donnerai des détails sur *C. autumnale* comme plante à alcaloïde quand je parlerai de l'immunité des plantes pour les alcaloïdes.

De *Tradescantia discolor* j'ai étudié l'épiderme violet de la face inférieure des feuilles, et notamment cette partie de l'épiderme qui est située sous la nervure médiane et est caractérisée par l'absence de stomates. J'ai choisi cette partie-là de l'épiderme parce que j'ai reconnu que le reste se comporte d'autre façon, en vertu d'une résistance plus faible. Il n'est pas sans intérêt, du reste, de mettre cette différence en rapport avec le fait, remarqué par M. DE VRIES <sup>1)</sup>, qu'il y a aussi une différence notable dans la pression osmotique entre les deux parties de l'épiderme. Je me suis donc servi uniquement de l'épiderme sous la nervure médiane, en excluant même les portions voisines du sommet et de la base de la feuille. Les préparations, taillées d'abord dans la feuille avec la pointe d'un couteau, furent ensuite détachées au rasoir du parenchyme foliaire; de cette manière je n'endommageais pas d'autres cellules épidermiques que des cellules marginales. L'acide contenu dans cette plante est de l'acide malique <sup>2)</sup>. J'ignore s'il existe des analyses quantitatives précises du contenu cellulaire de *T. discolor*; mais je crois pouvoir admettre que le degré d'acidité de ce liquide n'est pas très élevé et que la quantité d'acide libre n'est pas considérable; c'est pourquoi cette plante me semblait particulièrement bien appropriée pour la comparaison avec les autres.

<sup>1)</sup> Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. *Jahrb. f. wiss. Bot.*, 14.

<sup>2)</sup> VAN RIJSELBERGHE, Réaction osmotique des cellules végétales à la concentration du milieu, p. 87. (*Mém. cour. etc. Ac. R. de Belgique*, T. 58).

Un organe végétal dont le degré d'acidité est probablement faible est le bulbe de l'oignon (*Allium cepa*). J'en ai examiné l'épiderme de la face intérieure des écailles; cet épiderme se laisse aisément détacher et découper en fragments de la grandeur voulue. Ici encore les cellules du bord de la préparation étaient seules blessées.

Avec ces diverses plantes, ainsi qu'avec *B. manicata*, j'ai fait des expériences de contrôle dans l'eau distillée. Toutes les préparations étaient encore vivantes au sortir de l'épreuve.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I. J'y ai mentionné, pour chaque organe végétal: sous *M* la concentration la plus basse où toutes les préparations étaient mortes, sous *V* la plus élevée où toutes étaient vivantes.

Tableau I.

*Résistance à l'action de l'acide oxalique.*

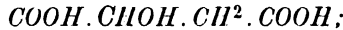
Plante	<i>M</i>	<i>V</i>
<i>Begonia manicata</i> , écaill. épil. . . . .	—	0,1
<i>Colchicum autumnale</i> , épil. tub.	0,05	0,01
<i>Sempervivum tectorum</i> , „ feuille	0,05	0,001
<i>Tradescantia discolor</i> , „ feuille	0,05	0,001
<i>Colchicum autumnale</i> , „ gaine	0,01	0,0005
<i>Allium cepa</i> , épil. éc. bulb.	0,005	0,0001

On voit d'après ce tableau qu'au point de vue de la résistance à l'influence de l'acide oxalique les écailles épidermiques de *Begonia* l'emportent de beaucoup sur les autres organes végétaux soumis à l'expérience, quelque différente que soit leur nature; même dans la concentration aqueuse la plus élevée que l'on puisse obtenir à la température ordinaire, elles ne meurent pas encore et n'éprouvent presque aucun mal.

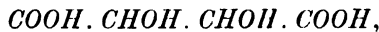
Ce fait établi, j'ai cru intéressant d'examiner si cette immunité de l'écaille de *B. manicata* existe spécialement à l'égard de l'acide oxalique, ou bien si cet organe possède aussi la même résistance vis à vis d'autres acides. J'ai étudié dans ce but la résistance de *Begonia*, *Tradescantia*,

*Allium*, et en partie aussi de *Sempervivum*, à l'action des acides malique, tartrique, citrique, lactique et chlorhydrique.

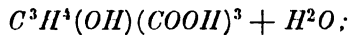
L'acide malique (purum) a pour poids moléculaire 134 et comme formule



l'acide tartrique (pro analysi), a le poids mol. 210 et la formule



et l'acide citrique (pro analysi) le p. mol. 210 et la formule



ils ont été choisis parce que ce sont les acides organiques que l'on rencontre le plus souvent dans le liquide cellulaire.

Pour comparer, je me suis servi de l'acide lactique qui ne se rencontre qu'en petite quantité dans les plantes, ou fait même complètement défaut; comme oxacide il se rapproche beaucoup des précédents par sa formule chimique. Son poids moléculaire est 90 et sa formule



J'ai employé l'acide tel qu'on le trouve dans le commerce, sans indication de son degré de pureté. La solution que j'ai préparée avait un poids spécifique de 1,21 et contenait 75 % d'acide lactique. Comme une concentration de 1 mol. gr. équivaut à 9 %, on trouve que 75 % = 8,3 mol., ce que j'ai écrit, en chiffre rond, 8,0 mol. J'ai obtenu les autres concentrations par dilution de cette première solution.

L'acide chlorhydrique, avec la formule *HCl* et le p. mol. 36,4, je l'ai choisi comme acide inorganique. La substance dont j'ai fait usage avait été fournie comme „acide chlorhydrique normal”, c. à d. que le degré de pureté était celui que l'on exige pour les analyses quantitatives. Partant de cette solution, dont j'ai d'ailleurs contrôlé la normalité, j'en ai préparé d'autres, en prenant comme base l'égalité 1 norm. = 1 mol.

L'aperçu suivant permettra de comparer les concentrations moléculaires avec d'autres concentrations:

Acide malique	1 mol. = 2 norm. = 13,4 %
Acide tartrique	1 „ = 2 „ = 15,0 „
Acide citrique	1 „ = 3 „ = 21,0 „
Acide lactique	1 „ = 1 „ = 9,0 „
Acide chlorhydrique	1 „ = 1 „ = 3,64 „

Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau II avec ceux du tableau I. Là où je n'avais pas déterminé la concentration *M* pour *Begonia*, j'ai pris la plus haute concentration *MV* (pour autant que je l'avais observée) et je l'ai affectée d'un signe (+) pour la distinguer de la véritable concentration *M*. Il m'a notamment paru inutile de pousser l'examen avec *Begonia* jusqu'à cette concentration même.

Tableau II.

*Résistance aux acides.*

	Plante	Ac. oxal.	Ac. chlorh.	Ac. tartr.	Ac. citr.	Ac. mal.	Ac. lact.
<i>M</i>	Beg. man., éc. épид.	0,75+	0,1	1,0+	1,0 +	5,0 +	—
	Semp.tect.,épид.feuil.	0,05	0,05	—	—	2,5	—
	Trad. disc., „ „	0,05	0,05	0,5	0,5	0,5	0,5
	All. cepa, „éc.bul.	0,005	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01
<i>V</i>	Beg. man.éc.épид.	0,1	0,01	0,5	0,1	1,0	1,0
	Semp.tect.,épид.feuil.	0,001	0,001	—	—	0,01	—
	Trad. disc., „ „	0,001	0,001	0,01	0,01	0,05	0,01
	All. cepa, „éc.bul.	0,0001	0,0001	0,001	0,0005	0,0005	0,001

Ici encore on voit que la résistance des écailles de *B. manicata* à l'action des acides examinés est beaucoup plus forte que celle des autres organes végétaux. En particulier l'immunité pour les acides organiques est très développée, non seulement pour les acides qui se rencontrent fréquemment dans les plantes, mais encore pour l'acide lactique que l'on n'y trouve presque pas.

Ainsi qu'on le verra plus tard, quand je parlerai de la toxicité des



alcaloïdes, les écailles de *B. manicata* possèdent aussi un grand pouvoir résistant vis à vis de ces substances; elles ont cela de commun avec l'épiderme des feuilles de *T. discolor*, dont la sensibilité est un peu plus faible. Nous devons donc attribuer au protoplasme des écailles de *B. manicata* une forte résistance à l'action de diverses substances nuisibles.

Ce qui précède m'a donné l'occasion d'examiner l'importance de la cuticule des écailles pour la grandeur de ce pouvoir. L'influence de la cuticule ressort du fait que la solution plasmolysante a besoin de 15 min. pour agir sur les cellules de *B. manicata*, tandis que pour les autres objets elle a besoin de 5 min. au plus. Eu égard aux considérations suivantes, je crois pourtant que cette grande résistance ne doit pas être attribuée à la cuticule seule, bien que je lui accorde une influence partielle.

L'acide chlorhydrique, en concentration de 0,01, est absolument inoffensif pour les écailles, comme on vient de le voir. La durée d'action était d'une heure. Or, quand la durée était de 3 heures, en quel cas toutes les cellules restaient en contact avec le poison pendant une heure au moins, les préparations étaient encore parfaitement vivantes; la cuticule n'avait donc pas d'influence notable dans le premier cas. Dans une solution à 0,05, au contraire, les préparations étaient mortes au bout de 3 heures, à quoi l'on pouvait bien s'attendre, en général, avec une concentration *MV*. J'ai examiné en même temps l'épiderme des feuilles de *Tradescantia* dans de l'acide chlorhydrique à 0,05 (conc. *M*), après des intervalles réguliers de 15 min. Le résultat était le suivant:

au bout de 15 min.,	autant de cellules mortes	que de vivantes
30	„	„
45	„	plus de „
60	„	toutes cellules mortes.

Admettant en premier lieu que dans ces expériences la cuticule ne peut avoir d'autre influence que de raccourcir la durée d'action, et en second lieu que la différence de durée, d'après l'observation de la plasmolyse, est tout au plus de 15 min. entre *Begonia* et *Tradescantia*, j'arrive à cette conclusion que les préparations de *Begonia* devraient se trouver, après 1 heure, dans le même état que celles de *Tradescantia* après 45 min., c. à d. plus de cellules mortes que de vivantes. Or, nous avons vu qu'après 1 heure les cellules des écailles

de *Begonia* étaient encore vivantes pour la plupart, et il est même arrivé qu'elles étaient toutes restées vivantes; je crois donc avoir pleinement le droit d'attribuer leur pouvoir résistant surtout au protoplasme et pour une petite partie seulement à la présence de la cuticule.

De ces diverses expériences il y a aussi quelque conclusion à tirer au sujet du pouvoir résistant de l'épiderme des feuilles de *Sempervivum tectorum* à l'action de l'acide malique et d'autres. La façon dont cet épiderme se comporte vis à vis de l'acide malique présente une certaine particularité. J'ai notamment reconnu qu'à partir de la concentration 0,01 jusqu'à 0,1 l'influence nuisible de l'acide malique augmente, mais qu'elle diminue ensuite jusqu'à 1,0 où elle augmente de nouveau. Mon attention fut attirée sur cette particularité par le fait que, dans une même série d'expériences, j'avais trouvé que des préparations étaient restées vivantes dans des concentrations relativement élevées, alors que d'autres étaient mortes dans des concentrations plus basses. Cette observation m'avait engagé à examiner les concentrations anormales en nombre plus grand que d'habitude. Aucune autre préparation ne donna un résultat semblable, et *Sempervivum* ne manifesta d'ailleurs cet écart avec aucun autre acide. Et il est bien remarquable que cet écart se présente pour l'acide malique, dont un isomère est contenu dans les feuilles de *Sempervivum*. Peut être importe-t-il de faire remarquer à ce propos que l'acide malique, dextrogyre en solution diluée, devient, comme on sait, lévogyre quand la concentration s'élève; il subit donc une transformation physique. Je crois toutefois que mes expériences ne sont pas de nature à mettre en lumière jusqu'à quel point ces circonstances, et peut-être aussi le degré d'ionisation, présentent quelque rapport avec le fait que j'ai observé.

La résistance de l'épiderme de *Sempervivum* à l'égard de l'acide malique est plus grande que d'ordinaire, comme on peut s'en assurer en examinant le tableau II (p. 26). Alors que la résistance de *Sempervivum* contre les acides correspond en général à celle de *Tradescantia*, la concentration *M* pour l'acide malique est au contraire beaucoup plus élevée, bien qu'elle soit encore inférieure à celle de *Begonia*. Mais le fait que la concentration *V* de l'acide malique est inférieure à celle pour *Tradescantia* rend moins admissible une immunité de *Sempervivum* pour cet acide.

Il est établi dans tous les cas que les cellules épidermiques rouges

des feuilles de *S. tectorum* réagissent contre l'acide malique, l'acide dont un isomère existe dans les feuilles, d'une autre manière que contre les autres acides dont j'ai examiné l'influence.

Le tableau II fait voir encore que ce sont les écailles de *B. manicata* qui présentent le plus grand pouvoir résistant à l'action de tous les acides examinés; puis viennent les cellules épidermiques des feuilles de *T. discolor* et *S. tectorum*, dont la résistance est à peu près la même; l'épiderme de l'oignon vient en dernier lieu, avec le pouvoir résistant le plus faible. Cet ordre de succession est le même pour tous les acides étudiés, sans exception. Même le pouvoir résistant de *Sempervivum* à l'égard de l'acide malique, tout en étant fort élevé en comparaison de celui de *Tradescantia*, est néanmoins plus petit que celui de *Begonia*; pour cet acide l'ordre n'est donc pas modifié. Je crois donc avoir suffisamment le droit d'émettre cette opinion, que toute cellule végétale présente un pouvoir résistant assez uniforme à l'action de tous les acides en général; ce pouvoir peut bien varier d'un acide à un autre, mais toujours entre des limites relativement étroites. De plus, je pense qu'il est suffisamment prouvé par mes expériences que ces différences dépendent, pour une partie du moins, de la présence de certains acides dans le liquide cellulaire; c. à d. que le pouvoir résistant relativement élevé des écailles de *Begonia* pour l'acide oxalique d'une part, des cellules épidermiques de *Sempervivum* pour l'acide malique d'autre part, est en rapport avec la composition de ce liquide. Aussi suis-je d'avis que c'est dans la réaction ordinairement acide du contenu cellulaire, réaction produite par l'existence, le plus souvent à côté les uns des autres, de divers acides et de sels acides, que l'on doit chercher l'explication de la résistance que les cellules végétales opposent, en général, à l'action des acides.

Le tableau II nous fournit aussi les données nécessaires pour déterminer la toxicité relative des acides. On y reconnaît que les acides chlorhydrique et oxalique sont les plus toxiques et à peu près au même degré. Les autres acides sont moins vénéneux et agissent aussi sensiblement avec la même intensité; une comparaison attentive de mes expériences me semble toutefois indiquer que les acides tartrique et citrique sont un peu plus toxiques que les acides malique et lactique. Il semble du reste que, dans la détermination de l'ordre de succession

des acides, on puisse se servir indifféremment de l'une ou l'autre plante, c. à d. que la toxicité relative des acides est à peu près la même pour toutes.

En vue des conclusions à tirer de la comparaison des actions des divers acides, je dois faire remarquer encore une fois que les concentrations que je donne sont moléculaires, et diffèrent donc de celles qui prennent pour base la normalité. Mais, si l'on convertit les concentrations moléculaires en normales, les acides oxalique et chlorhydrique restent néanmoins les plus toxiques. Or, puisque ces acides sont plus fortement ionisés que les quatre autres, il est fort probable qu'ici aussi il existe un rapport entre la toxicité et le degré de dissociation. Mais je ne me suis pas engagé plus avant dans cette voie, pour ne pas m'écarter trop du véritable but de mes recherches.

## 2. Examen suivant la méthode par pesées.

La méthode par pesées m'a permis d'étendre cette étude des écailles de *B. manicata* aux pétioles de cette plante et d'autres encore à acide oxalique. C'est ainsi que j'ai examiné les pétioles de *Begonia manicata*, *Begonia rex*, *Rheum officinale* et *Rheum rhaponticum* (tiges de rhubarbe). J'y ai comparé le pétiole de *Gunnera scabra*, les tubercules de *Solanum tuberosum* (pomme de terre) et de *Colchicum autumnale*, le bulbe d'*Allium cepa* (oignon) et la racine de *Cochlearia armoracia*. Les pétioles étaient découpés en fragments de la longueur voulue, puis coupés en deux dans le sens de la longueur. De cette manière chaque préparation, une des moitiés, était mise à nu sur une surface suffisamment grande, et l'enlèvement de l'épiderme, qui eût été désavantageux au point de vue de la raideur de la préparation, n'était plus nécessaire. Dans le tubercule et la racine j'ai découpé des plaques d'épaisseur convenable, après avoir enlevé l'épiderme ou le périoderme; dans le bulbe, dont j'avais d'abord détaché les écailles membraneuses, j'ai taillé des morceaux en forme de coin.

J'ai déterminé la résistance de ces objets à l'action de l'acide oxalique; je n'ai pas examiné d'autres acides.

A l'exception de *B. manicata* et de *Rh. rhaponticum*, j'ai examiné ces préparations par application de la plasmolyse et de la déplasmolyse. *B. manicata* n'a pas été soumis à la plasmolyse, mais a été transporté dans de l'eau distillée pour déterminer la perte de substances dissoutes;

*Rh. rhaponticum* a été soumis à la plasmolyse, mais non à la déplasmolyse. Ce dernier objet a été examiné un des premiers, à une époque où je croyais encore pouvoir me passer de déplasmolyse. Quand je revins de cette idée, la saison était déjà trop avancée pour pouvoir répéter les expériences. La pomme de terre a toujours été plasmolysée dans une solution à 5 % de salpêtre et non dans une solution à 10 %, sur le conseil de M. le Prof. VERSCHAFFELT, qui avait reconnu, dans ses expériences, la grande sensibilité de la pomme de terre pour des sels.

Après tout ce que j'ai dit de la méthode par pesées, je pense qu'il ne sera plus nécessaire de communiquer les résultats numériques de toutes les expériences. Pour mieux donner l'idée de l'allure des épreuves, je donnerai cependant en détail les résultats obtenus avec un des objets (tableau III); ce tableau peut en même temps servir d'exemple pour l'allure des autres expériences. De toute une série d'observations j'ai déduit, de la manière ordinaire, les concentrations *M*, *V* et *MV*. J'ai réuni les conclusions dans le tableau IV. Il est à remarquer qu'à la température ordinaire on ne peut pas obtenir une concentration de 1,0 d'acide oxalique, ce qui fait que dans mes expériences la concentration 0,5 doit être considérée comme la plus élevée. D'autre part je n'ai pas soumis *Rh. rhaponticum* à des concentrations plus fortes que 0,1 et je n'ai pris de la racine de *Cochlearia* qu'une seule préparation pour chaque concentration.

Tableau III.

*Résistance de la pomme de terre à l'action de l'acide oxalique.*

Conc.	Avant l'action	Après l'action	Avant la plasmolyse	Après la plasmolyse	Conclusion
0,05	6,070 gr.	5,485	5,565	5,465	<i>m</i>
„	7,750	6,985	7,035	6,885	<i>m</i>   <i>M</i>
0,01	8,740	8,490	8,430	8,340	<i>m</i>
„	12,965	13,070	12,125	12,665	<i>v</i>   <i>MV</i>
0,005	5,530	5,325	4,715	4,890	<i>v</i>
„	6,600	6,385	5,765	6,005	<i>v</i>   <i>V</i>

Tableau IV.

*Résistance à l'action de l'acide oxalique.*

Plante	<i>M</i>	<i>MV</i>	<i>V</i>
Rheum officinale, pétiole	—	0,5	0,1
Rheum rhaponticum, „	?	—	0,1
Begonia manicata, „	—	0,5	0,01
Begonia rex, „	0,5	—	0,1
Cochlearia armoracia, racine	0,5	—	0,1
Gunnera scabra, pétiole	0,1	—	0,05
Solanum tuberosum, tubercule	0,05	—	0,005
Allium cepa, bulbe	0,05	—	0,001
Colchicum autumnale, tuberc.	0,005	—	0,001

On voit, d'après le tableau IV, qu'au point de vue de la résistance à l'action de l'acide oxalique la racine de *Cochlearia* est seule comparable aux organes des plantes qui contiennent cet acide; ces organes offrent à cet acide une résistance beaucoup plus grande que les autres plantes examinées. Ici encore il semble donc bien qu'il existe, chez les organes soumis à l'expérience, une certaine immunité pour leur propre poison. Je n'ai pas constaté toutefois que cette immunité existe pour d'autres acides. De quelques-uns de ces organes j'ai pourtant examiné la résistance à l'action du chlorhydrate de quinine, et j'ai trouvé que pour ce poison *B. manicata* et *B. rex* sont beaucoup plus sensibles que la pomme de terre, l'oignon et *Colchicum*. Chez ces plantes la grande résistance à l'acide oxalique n'est donc pas la conséquence d'une résistance générale à l'action de toute substance nuisible.

Je mentionnerai encore qu'avec tous les objets j'ai fait des expériences de contrôle dans l'eau distillée; au bout de ces expériences j'ai pu constater que tous les objets étaient restés vivants.

3. Examen par la méthode de la décoloration et du changement de coloration.

J'ai examiné par la méthode du *changement de coloration* les feuilles vertes des plantes suivantes à acide oxalique: *Begonia manicata*, *Rheum officinale*, *Rumex aquaticus* et *Polygonum sacchalinense*, ainsi que l'écorce verte des pétioles de *Rh. officinale* et *R. aquaticus*. Avec ces organes j'ai comparé les feuilles vertes d'*Iris florentina* et de *Primula obconica*, ainsi que l'écorce verte des pétioles de cette dernière plante. D'après la méthode de *décoloration* j'ai examiné, comme organes riches en acide oxalique, les écailles rouges de *Begonia manicata* et l'écorce rouge des pétioles de *Polygonum sacchalinense*; comme organes d'autres plantes j'ai pris l'épiderme rouge sous la nervure médiane des feuilles de *Tradescantia discolor*.

J'ai déterminé la résistance que ces organes opposent à l'action de l'acide oxalique; je n'ai pas examiné d'autres acides ni d'autres substances. Les résultats sont contenus dans le tableau V.

Tableau V.

*Résistance à l'action de l'acide oxalique.*

Plante	M	V
<i>Begonia manicata</i> , écaille . . . . .	0,5	0,0005
<i>Rumex aquaticus</i> , feuille . . .	0,05	0,001
<i>Polygonum sacchalinense</i> , „ . . .	0,05	0,001
<i>Rheum officinale</i> , „ „ . . .	0,01	0,001
<i>Iris florentina</i> , „ „ . . .	0,01	0,001
<i>Primula obconica</i> , „ „ . . .	0,005	0,001
<i>Primula obconica</i> , pétiole . . .	0,005	0,001
<i>Rheum officinale</i> , „ „ . . .	0,005	0,001
<i>Rumex aquaticus</i> , „ „ . . .	0,005	0,001
<i>Polygonum sacchalinense</i> , „ . . .	0,005	0,001
<i>Begonia manicata</i> , feuille . . .	0,005	0,0005
<i>Tradescantia discolor</i> , épiderme fol..	0,005	0,0005

On voit par ce tableau que *B. manicata* présente la plus grande résistance à l'action de l'acide oxalique, mais le domaine *MV* est très étendu. Chez quelques-unes des plantes à acide oxalique les feuilles offrent une grande résistance, mais celle d'*Iris* est tout aussi grande, tandis que la feuille de *Begonia manicata* est donnée comme une des plus faibles dans ce tableau. Les feuilles des plantes à acide oxalique ont un pouvoir résistant plus fort que les pétioles, alors que chez *Primula* ce pouvoir est le même pour les deux organes. Il est bien remarquable que ce pouvoir est le même pour tous les pétioles que j'ai soumis à l'examen. On remarque aussi que l'écorce verte du pétiole de *Rheum officinale* est moins résistante que la moelle (voyez la méthode par pesées); j'avais d'ailleurs constaté déjà ce fait dans l'application de la méthode par pesées, car j'ai pu observer alors que des préparations vivantes avaient pendant une écorce brune. Dans ces phénomènes on peut reconnaître l'influence du temps, en comparant entr'eux les résultats obtenus avec les bractées de *B. manicata* et l'épiderme de *T. discolor* par la méthode microscopique (durée de l'action 1 heure) et par la méthode de décoloration (24 heures).

D'après les données du tableau V il n'est pas bien possible d'admettre que les organes de plantes à acide oxalique, que j'ai examinés, présentent une résistance à cet acide plus grande que les autres plantes. Les écailles et quelques feuilles manifestent ce pouvoir à un degré plus élevé, il est vrai, que les autres, mais, par contre, pour les feuilles de *B. manicata* ce pouvoir est particulièrement faible. Comment ces résultats peuvent être mis d'accord avec ceux que j'ai obtenus précédemment, je l'expliquerai dans un chapitre spécial. Pour le moment je me contenterai de tirer des conclusions des résultats obtenus par une même méthode; ces conclusions ne s'appliqueront donc pas aux plantes tout entières, mais à quelques organes seulement. Ce n'est qu'après avoir décrit toutes mes expériences que je pourrai donner une discussion générale des résultats.

J'ai fait avec tous les objets d'épreuve des expériences de contrôle dans l'eau distillée, et toutes ces expériences ont réussi à souhait. Pour m'assurer que la conservation de la couleur verte dans les faibles concentrations ne provenait pas de ce que ces solutions n'étaient pas capables de produire un changement de coloration, j'ai tué les organes en les plongeant dans l'eau bouillante, pendant quinze minutes environ. Cette manipulation avait déjà pour effet de brunir les plantes à acide



oxalique; les autres préparations étaient restées vertes. Mais ces dernières devenaient brunes après un séjour de 24 heures dans une concentration *V*, de sorte qu'il est prouvé qu'une pareille solution est capable de changer la coloration de l'objet d'épreuve. Les organes colorés en rouge conservaient leur couleur quand on les tuait dans l'eau bouillante; mais, quand on les laissait ensuite dans l'eau distillée pendant 24 heures, la couleur disparaissait complètement.

Il n'est pas sans intérêt de comparer avec les expériences précédentes quelques autres expériences que j'ai faites dans les tous premiers temps de mon étude. Au sujet de ces expériences j'ai à faire remarquer qu'à cette époque ma solution toxique contenait toujours, outre l'acide oxalique, 0,5 % de chlorure de sodium (pro analysi) pour la rendre isotonique; les concentrations étaient d'ailleurs données en pourcents. J'ai examiné de cette façon le pouvoir résistant à l'acide oxalique chez les feuilles de *Begonia manicata* et *B. fuchsioides* (plantes à acide oxalique), de *Sedum reflexum* (plante à acide malique), d'*Eugenia cymosa* (feuille coriace), *Pithecolobium junghuhnianum* (feuille tendre) et *Bambusa edulis*. Tués dans l'eau bouillante, *Begonia*, *Sedum* et *Eugenia* devenaient bruns, les autres plantes restaient vertes. Pour chaque concentration j'ai fait deux observations avec *Sedum* et *Bambusa*; avec les autres plantes je n'en ai fait qu'une. Les résultats de ces expériences sont donnés dans le tableau VI.

Tableau VI.

Résistance à l'acide oxalique + 0,5 % NaCl.

Feuille de :	<i>M</i>	<i>V</i>
<i>Begonia fuchsioides</i> .....	0,5 %	0,1 %
<i>Eugenia cymosa</i> .....	0,5	0,1
<i>Bambusa edulis</i> .....	0,5	0,01
<i>Begonia manicata</i> .....	0,1	0,05
<i>Sedum reflexum</i> .....	0,1	0,01
<i>Pithecolobium junghuhnianum</i> .....	0,05	0,01

De ce tableau VI on ne peut pas non plus déduire une immunité des

3\*

plantes à acide oxalique pour leur propre acide. Ici aussi la résistance de *Begonia manicata* est même faible. *Sedum* aussi, la plante à acide malique, ne présente en comparaison des autres qu'un faible pouvoir résistant.

Quand on convertit en concentrations moléculaires les concentrations en pourcents données pour *B. manicata*, on trouve pour concentration  $M$  0,008 mol. et pour concentration  $V$  0,004. La concentration  $M = 0,005$  mol. trouvée plus haut est bien d'accord avec ce résultat, mais la valeur 0,0005 trouvée antérieurement pour la concentration  $V$  est beaucoup trop basse. Il paraît donc que la solution à chlorure de sodium est un peu moins vénéneuse, probablement par suite de l'action antitoxique de ce sel <sup>1)</sup>.

#### IV.

##### EXAMEN DE L'IMMUNITÉ POUR LES ALCALOÏDES.

Après les acides, les alcaloïdes, qui appartiennent aux poisons les plus typiques, me semblaient convenir le mieux pour des recherches sur l'immunité des plantes pour leur propre poison. Mais j'ai été déçu dans mon attente. La bibliographie relative à l'action toxique des alcaloïdes m'avait déjà fait prévoir que je constaterais chez les plantes une influence moins nuisible que chez les animaux supérieurs; et en effet mes expériences avec les cellules des tissus de plantes supérieures ont fait voir que ces substances sont pour ainsi dire inoffensives, ce qui est un résultat tout à fait inattendu. Avant de passer à la description de mes expériences avec des plantes à alcaloïdes, je crois donc bien faire en donnant d'abord un aperçu de la toxicité relative des alcaloïdes.

##### 1. *La toxicité relative des alcaloïdes.*

Les alcaloïdes que j'ai examinés, sous forme de sels à l'exception de la colchicine, sont les suivants:

<sup>1)</sup> Voir VERSCHAFFELT, Mesure de l'action des poisons sur les plantes, ces *Archives*, (2), 10, 1, 1905.

Nitrate d'aconitine, $C^{34}H^{47}NO^{11}.HNO^3 + 5\frac{1}{2}H^2O$ , poids mol. 807	
Sulfate d'atropine, $(C^{17}H^{23}NO^3)^2.H^2SO^4$	„ „ 676
Chlorhydrate de quinine, $C^{20}H^{24}N^2O^2.HCl + 2H^2O$ ,	„ „ 396,5
(pur d'après la Pharm. Néerl., 3 <sup>e</sup> éd.)	
Colchicine, $C^{22}H^{25}NO^6$ ,	„ „ 399
Sulfate de morphine, $(C^{17}H^{19}NO^3)^2.H^2SO^4 + 3H^2O$ ,	„ „ 722
Chlorhyd. de strychnine, $C^{21}H^{22}N^2O^2.HCl + 1\frac{1}{2}H^2O$ ,	„ „ 397,5
Nitrate de strychnine, $C^{21}H^{22}N^2O^2.HNO^3$ ,	„ „ 397
Sulfate de vératrine, $C^{37}H^{53}NO^{11}.H^2SO^4$ ,	„ „ 785.

De tous ces alcaloïdes, sauf de la colchicine, j'ai déterminé le degré de toxicité vis à vis de l'épiderme de l'oignon, d'après la méthode microscopique (durée d'action 1 heure). J'ai déterminé de la manière ordinaire les concentrations *M* et *V* et le domaine *MV*. Les résultats des diverses expériences, que je ne décrirai pas en détail, sont réunis dans le tableau VII.

Tableau VII.

*Résistance de l'épiderme de l'oignon aux alcaloïdes.*

Alcaloïdes	<i>M</i>	<i>V</i>
Nitrate d'aconitine . . . . .	—	sat.
Sulfate de morphine . . . . .	—	0,05
Nitrate de strychnine . . . . .	—	0,01
Sulfate d'atropine . . . . .	0,5	0,01
Sulfate de vératrine . . . . .	0,05	0,005
Chlorhydrate de strychnine . . . . .	0,05	0,005
Chlorhydrate de quinine . . . . .	0,005	0,0001

J'ai tâché de préparer une solution de nitrate d'aconitine avec une concentration de 0,1 mol. Au bout de 24 heures il restait encore une grande partie du sel qui ne s'était pas dissoute. J'ai donc considéré cette solution comme saturée, mais, comme je ne disposais pas de données relatives à la solubilité de ce sel, la concentration de cette solution m'était inconnue. On voit par le tableau VII que la plus haute concentration du nitrate d'aconitine, à la température ordinaire, n'exerce aucune influence nuisible sur l'épiderme de l'oignon.

La solubilité du sulfate de morphine est de 4 ‰ à 15° C. La concentration la plus élevée est donc de 0,05 mol. Dans cette concentration l'épiderme de l'oignon restait vivant.

La solubilité du nitrate de strychnine est de 1 sur 80 parties d'eau à 18°—19° C. Il est donc impossible d'atteindre une concentration de 0,5 mol. ( $\pm 2$  ‰), mais on peut bien obtenir 0,01 mol. ( $\pm 0,4$  ‰). Dans cette solution aussi l'épiderme de l'oignon restait intact.

A 15° C. le sulfate d'atropine fournit une solution de 100 ‰. Comme 1 mol. correspond à 67,6 ‰, la concentration la plus haute correspond à 1,5 mol. environ.

La solubilité du sulfate de vératrine m'était inconnue, mais j'ai pu préparer une concentration de 1,0 mol. (78,5 ‰).

Du chlorhydrate de strychnine je ne connaissais pas davantage la solubilité. J'ai reconnu toutefois qu'il n'était pas possible d'obtenir une concentration de 0,1 mol. (3,975 ‰), mais bien une concentration de 0,05 mol. J'ai considéré cette dernière comme la plus élevée.

La solubilité du chlorhydrate de quinine est de 1 p. sur 34 p. d'eau. Il n'est donc pas possible d'atteindre une concentration de 0,1 mol. (3,965 ‰), de sorte que j'ai pris pour concentration maxima 0,05 mol.

L'ordre de succession donné dans le tableau VII est celui d'une toxicité ascendante. On voit que c'est le chlorhydrate de quinine qui est le plus toxique. C'est donc à bon droit que M. HEINZ <sup>1)</sup> considère la quinine comme type d'un poison protoplasmique. Au point de vue de sa toxicité le chlorhydrate de quinine correspond donc à l'acide oxalique et à l'acide chlorhydrique. Puis viennent, avec une toxicité plus faible, le chlorhydrate de strychnine et le sulfate de vératrine. Le chlorhydrate de strychnine est un peu plus vénéneux que le sulfate de vératrine, ainsi que j'ai pu le constater dans mes expériences, dont je n'ai pas donné tous les détails; mais on ne s'en aperçoit pas au tableau VII. J'ai constaté aussi que le chlorhydrate de strychnine est plus violent que le nitrate, car, pour une concentration de 0,01 mol., le chlorhydrate produit un état *MF* penchant davantage du côté *M* que du côté *F*, tandis que le nitrate donne l'état *V* avec la même concentration. On voit par là que l'activité des divers sels d'un même alcaloïde n'est pas la même. Après le sulfate de vératrine vient le sulfate d'atropine, avec un degré de toxicité plus faible encore. Les trois autres sels sont inoffen-

<sup>1)</sup> Handb. d. experiment. Pathol. u. Pharmakol., Bd. 1, 1<sup>e</sup> Hälfte, p. 229.

sifs au degré de concentration le plus élevé qu'il soit possible d'obtenir.

Les résultats précédents ont été obtenus avec l'épiderme de l'oignon, un des objets les plus sensibles. Pour d'autres organes la toxicité des alcaloïdes sera plus faible encore. Cela résulte entre autres des résultats que j'ai obtenus, par la méthode des pesées, avec le tubercule de *Colchicum autumnale*; cet organe reste vivant dans le chlorhydrate de strychnine en concentration de 0,05 mol., la concentration la plus haute que l'on puisse atteindre. Remarquons d'ailleurs que dans cette méthode la durée d'action était de 20 heures, ce qui rend encore plus nette la moindre activité du chlorhydrate de strychnine sur l'organe considéré.

Si nous remarquons encore que la colchicine est un alcaloïde absolument inoffensif, comme on le verra plus loin, je me crois en droit d'affirmer que les alcaloïdes sont, pour les plantes supérieures, des poisons fort peu violents, et que quelques-uns d'entr'eux méritent même à peine le nom de poison.

## 2. L'immunité des plantes à alcaloïde pour leur propre poison.

La question de l'immunité des plantes à alcaloïde pour le poison qu'elles contiennent, j'ai cru pouvoir la résoudre en déterminant la résistance de divers organes de *Colchicum autumnale* vis à vis de la colchicine, l'alcaloïde contenu dans cette plante. En inspectant toutefois la bibliographie <sup>1)</sup>, j'ai appris que la colchicine n'est pas toxique à l'état libre, mais que son oxyde est un poison. Ce qui fait que cet alcaloïde n'est nuisible que pour les organismes qui oxydent la colchicine en l'absorbant. Sur les plantes cet alcaloïde n'aura donc probablement aucun effet. Pour m'en assurer j'ai fait quelques expériences avec l'épiderme de l'oignon et de la gaine de *Colchicum*, suivant la méthode microscopique. Comme cet alcaloïde coûte cher, j'en ai préparé les solutions en pesant sur une balance de chimiste les quantités voulues, que je dissolvais ensuite dans 1 cm<sup>3</sup>. d'eau, mesuré à l'aide d'une pipette de ce calibre. J'obtenais ainsi des solutions de 1 mol. gr. par litre d'eau, mais je crois pouvoir admettre qu'elles ne différaient pas fort des solutions contenant 1 mol. gr. par litre de mélange. J'ai reconnu qu'après un séjour d'une heure dans une concentration de 0,1 mol. les préparations étaient encore parfaitement vivantes; avant la plasmolyse on pouvait même y voir distinctement encore la circulation du protoplasme.

<sup>1)</sup> SCHMIEDEBERG, Grundriss der Pharmacologie, p. 171.

J'ai examiné ensuite une concentration de 0,5 mol. (20 %) avec une durée d'action de 24 heures. Cette solution ne produisait pas par elle-même la plasmolyse. L'examen au salpêtre prouva que les préparations étaient encore vivantes; toutefois je n'y ai plus pu observer de circulation. Vu le prix élevé de la substance, je n'ai pas examiné de concentrations plus fortes. Je crois cependant que ces quelques expériences suffisent pour faire voir que la colchicine est inoffensive. Cette substance était donc pour moi sans utilité.

La substance la plus convenable pour ce genre d'expériences aurait été la quinine; malheureusement je ne disposais pas d'organes vivants du quinquina. Je n'ai pas davantage pu faire usage de la strychnine, parce que les organes, dont j'aurais eu besoin, ou bien n'étaient pas à ma disposition, ou bien ne se prêtaient pas à ma manière d'opérer. Il en était de même de la vératrine, puisque cet alcaloïde existe dans *Veratrum sabadilla*, une plante que je ne possédais pas, tandis que *Veratrum album*, dont je pouvais disposer au contraire, ne contient pas cette substance. Il ne me restait donc qu'à examiner l'action de l'atropine sur *Atropa belladonna*. Vu la saison encore peu avancée, je ne pouvais me servir que des organes souterrains. J'ai d'abord essayé d'examiner par la méthode microscopique le parenchyme cortical du rhizome; mais je ne parvins pas à rendre suffisamment nette la plasmolyse des cellules, riches en fécule, de cette préparation, dont l'emploi était donc impossible. J'aurais donc dû appliquer la méthode des pesées à des morceaux complets de la racine souterraine; mais j'aurais alors dû employer de grandes masses de solutions, c. à d., vu la faible toxicité relative du sulfate d'atropine et son poids moléculaire élevé, de grandes quantités de cette substance assez coûteuse. J'ai donc abandonné aussi cette idée-là, surtout lorsque j'eus constaté expérimentalement qu'une concentration de 0,09 mol., examinée par la méthode des pesées, était tout à fait inoffensive, non seulement pour le rhizome d'*Atropa*, mais encore pour le bulbe de l'oignon. La question de l'immunité des plantes pour leur propre alcaloïde, je n'ai donc pas pu la résoudre.

### 3. *L'immunité des plantes à alcaloïde pour des alcaloïdes étrangers.*

Mes tentatives de détermination de la résistance des plantes à alcaloïde contre leur propre poison ayant échoué, j'ai tâché de déterminer cette

résistance vis à vis d'alcaloïdes étrangers, c.à.d. qui ne se rencontrent pas dans la plante d'épreuve. C'est ainsi que j'ai appliqué la méthode microscopique pour examiner la résistance à l'action du sulfate de vératrine, et la même méthode ainsi que la méthode des pesées pour le chlorhydrate de quinine.

J'ai examiné les plantes suivantes: *Veratrum album*, *Colchicum autumnale*, *Begonia manicata*, *Tradescantia discolor* et *Allium cepa* au point de vue de leur immunité pour le sulfate de vératrine.

*Veratrum album* ne contient pas de vératrine, mais d'autres alcaloïdes dont quelques-uns sont très rapprochés de celui-là. Voilà précisément pourquoi il m'a paru intéressant d'examiner comment cette plante se comporte vis à vis du sulfate de vératrine. J'ai soumis à l'examen des coupes longitudinales du parenchyme cortical du rhizome, c. à d. de la portion de la racine située en dehors de l'endoderme. Les cellules de ce tissu sont entièrement remplies de fécule, et elles contiennent en outre un alcaloïde, ainsi que j'ai conclu de la formation d'un précipité dense et incolore par l'action du réactif de MAYER (iodure de potassium et de mercure). La préparation étant une coupe, il n'y avait pas seulement les cellules marginales qui étaient blessées, mais il y en avait aussi une quantité au milieu de la préparation; et il n'était pas possible d'établir avec certitude quelles étaient les cellules qui étaient tuées par la manipulation et quelles autres étaient mortes par l'effet du poison. Mais, comme il me paraît légitime d'admettre que dans chaque préparation quelques cellules étaient restées vivantes avant l'action du poison, j'ai considéré comme *m* celles où, après l'action du poison, il n'y avait plus aucune cellule vivante. Les préparations où quelques cellules étaient restées vivantes, je les ai marquées *mv*. Il est évident que le cas *v* n'était pas reconnaissable.

Chez *Colchicum autumnale*, j'ai examiné l'épiderme du tubercule et de la gaine. J'ai choisi cette plante parce qu'au point de vue systématique elle est très rapprochée de *Veratrum* et est d'ailleurs elle-même une plante à alcaloïde, bien que cet alcaloïde soit inoffensif. A l'aide du réactif de MAYER, additionné d'acide chlorhydrique, j'ai obtenu dans les cellules épidermiques du bulbe un dépôt jaune, attestant la présence de colchicine. Ce précipité, je l'ai constaté aussi, quoique en quantité beaucoup moindre, dans les cellules épidermiques de la gaine.

Pour établir une comparaison, j'ai choisi les écailles pétiolaires rouges de *Begonia manicata*, l'épiderme rouge des feuilles de *Tradescantia discolor* et l'épiderme des écailles bulbaires d'*Allium cepa*.

Les résultats des diverses expériences sont réunis dans le tableau VIII, où j'ai indiqué par un point d'interrogation les cas où je n'ai pas déterminé, ou pas pu déterminer, la concentration en question.

Tableau VIII.

*Résistance au sulfate de vératrine.*

Plante	M	MV	V
<i>Begonia manicata</i> , éc. épil. . . . .	?	1,0	?
<i>Tradescantia discolor</i> , épil. feuille . . . . .	?	1,0	0,5
<i>Veratrum album</i> , écorce rhizome . . . . .	0,5	0,1	?
<i>Colchicum autumnale</i> , épil. tubercule . . . . .	0,5	—	0,05
"    "    "    gaine . . . . .	0,05	—	0,005
<i>Allium cepa</i> ,    "    éc. bulb. . . . .	0,05	—	0,005

Je n'ai pas examiné de concentrations plus fortes que 1,0 mol. (78,5 %!). Dans une telle solution *Tradescantia* seul manifestait quelque plasmolyse. J'ai constaté que les trois préparations, de *Begonia* aussi bien que de *Tradescantia*, y étaient *mv*; aucune d'elles n'était *m*. Ainsi qu'on le reconnaît au tableau VIII, *Begonia* et *Tradescantia* l'emportent sur toutes les autres plantes au point de vue de la résistance à l'action du sulfate de vératrine. Puis vient le rhizome de *Veratrum*, puis l'épiderme du tubercule de *Colchicum*, qui présente à son tour une résistance plus forte que l'épiderme de la gaine; en dernier lieu vient l'épiderme de l'oignon.

On reconnaît donc que les tissus riches en alcaloïde, comme le parenchyme cortical du rhizome de *Veratrum* et l'épiderme du tubercule de *Colchicum*, manifestent une grande résistance vis à vis du sulfate de vératrine; ce pouvoir est pourtant notablement dépassé par celui de *Begonia* et de *Tradescantia*, deux végétaux qui ne doivent certainement pas ce pouvoir à la présence d'alcaloïdes.



J'ai appliqué la méthode microscopique à *Colchicum*, *Tradescantia*, *Begonia* et à l'oignon, pour déterminer leur résistance contre le chlorhydrate de quinine.

*Colchicum autumnale* a été choisi comme plante à alcaloïde. J'en ai pris l'épiderme de la gaine et du tubercule, ainsi que le parenchyme de ce dernier. Dans ce dernier tissu j'ai dû faire des sections au rasoir, de sorte qu'on peut y appliquer ce que j'ai dit tantôt du parenchyme cortical du rhizome de *Veratrum*. J'ai examiné séparément le parenchyme des portions extérieures et celui des portions centrales du tubercule, afin de découvrir entre les deux une différence qui pourrait bien exister, en vertu de la règle, assez généralement admise, que les alcaloïdes se rencontrent plutôt dans les tissus périphériques que dans la profondeur de l'organe. J'ai obtenu toutefois le précipité jaune, sous l'action du réactif de MAYER à l'acide chlorhydrique, dans toutes les parties du parenchyme, ce qui prouve que la colchicine y existe partout.

De *Tradescantia discolor* j'ai pris l'épiderme rouge de la feuille, de *Begonia manicata* les écailles rouges, et d'*Allium cepa* l'épiderme des écailles du bulbe.

Les résultats des expériences sont enregistrés au tableau IX; on doit remarquer que la concentration 0,05 mol. doit être considérée comme la plus forte possible.

Tableau IX.

*Résistance au chlorhydrate de quinine.*

Plante	M	MV	V
<i>Begonia manicata</i> , éc. ép. ....	—	—	0,05
<i>Tradescantia discolor</i> , ép. feuille. ....	—	0,05	0,01
<i>Colchicum autumnale</i> , „ tubercule. ....	0,01	—	0,001
„ „ , parench. ext. tub. ....	0,01	0,005	?
„ „ , „ int. „ . . . . .	0,01	0,005	?
„ „ , ép. gaine . . . . .	0,01	—	0,0005
<i>Allium cepa</i> „ „ éc. bulbe. ....	0,005	—	0,0001

Ici aussi *Begonia* et *Tradescantia* l'emportent, comme on voit. Puis

viennent, avec la même résistance à peu près, l'épiderme et le parenchyme central aussi bien que périphérique du tubercule de *Colchicum*; la résistance de l'épiderme de la gaine est à peu près tout aussi forte. De tous les objets examinés, c'est de nouveau l'épiderme de l'oignon qui est le plus faible. D'après ce tableau il n'est pas bien possible d'admettre une immunité de *Colchicum* pour le chlorhydrate de quinine.

La grande résistance de la bractée de *Begonia* vis à vis des deux alcaloïdes que nous venons d'examiner, ainsi que sa résistance également forte contre l'action des acides, pourraient s'expliquer par un pouvoir résistant général pour toute espèce de substance vénéneuse. Mais une pareille explication ne peut s'appliquer à *Tradescantia*. Tandis que l'épiderme des feuilles de cette plante a pour l'acide oxalique une immunité à peu près aussi forte que l'épiderme du tubercule de *Colchicum*, le pouvoir résistant contre les alcaloïdes est beaucoup plus développé chez la première plante que chez *Colchicum*, malgré la circonstance que *Colchicum* appartient aux plantes à alcaloïde. Aussi, je ne parviens pas à donner une explication de ce pouvoir particulier.

En comparant l'épiderme du tubercule de *Colchicum* avec l'épiderme de l'oignon, au point de vue de leur résistance à l'acide oxalique, au sulfate de vératrine et au chlorhydrate de quinine, j'ai constaté que le rapport des pouvoirs de ces deux plantes reste à peu près le même; il n'y a donc rien à voir d'une immunité relativement plus grande de *Colchicum* pour le sulfate de vératrine. Une pareille comparaison a même prouvé que l'épiderme de la gaine est relativement plus sensible au sulfate de vératrine qu'aux autres poisons dont j'ai fait usage.

En appliquant la méthode des pesées j'ai déterminé l'immunité pour le chlorhydrate de quinine chez le rhizome d'*Atropa belladonna*, le tubercule de *Colchicum autumnale*, le tubercule de *Solanum tuberosum*, le bulbe d'*Allium cepa* et le pétiole de *Begonia rex* et *B. manicata*.

Dans le rhizome d'*Atropa belladonna*, dont j'avais d'abord enlevé la couche extérieure, j'ai découpé des plaques de l'épaisseur voulue. A l'examen microscopique, j'ai reconnu au moyen du réactif de MAYER la formation d'un précipité incolore dans la plupart des cellules, de sorte qu'il est fort probable qu'il existe un alcaloïde dans toutes les parties du rhizome.

Des autres plantes j'ai fait des préparations de la façon déjà décrite. Toutes les préparations, à l'exception de celles de *Begonia rex*, ont

été examinées par la méthode de la plasmolyse. J'ai étudié les pétioles de *B. rex* en déterminant la perte d'eau et de substances dissoutes après l'action du poison. Le tableau X contient les résultats des diverses expériences. Bien que je n'aie examiné du pétiole de *B. rex* qu'une seule préparation pour chaque concentration, j'en mentionnerai toutefois les résultats dans le tableau, parce que la précision en est suffisante pour le but que je me propose. Le pétiole de *B. manicata* aussi n'a pas été étudié d'une façon très étendue; il me suffisait de savoir que les préparations étaient *m* pour une concentration de 0,001 mol. Je n'en ai donc pas déterminé la concentration *V*.

Tableau X.

*Résistance au chlorhydrate de quinine.*

Plante	<i>M</i>	<i>V</i>
<i>Atropa belladonna</i> , rhizome.....	0,01	0,001
<i>Solanum tuberosum</i> , tubercule.....	0,01	0,001
<i>Allium cepa</i> , bulbe.....	0,01	0,001
<i>Colchicum autumnale</i> , tubercule.....	0,005	0,001
<i>Begonia rex</i> , pétiole.....	0,001	0,0005
<i>Begonia manicata</i> , pétiole.....	0,001	?

On voit par ce tableau X que les plantes à alcaloïde, parmi lesquelles on doit ranger la pomme de terre, possèdent effectivement une immunité plus forte pour le chlorhydrate de quinine que les deux espèces de *Begonia*, mais on voit aussi que l'oignon, qui n'est pourtant pas une plante à alcaloïde, est comparable à celles-ci; ici encore je n'ai donc pas pu constater une immunité spécifique des plantes à alcaloïde pour des alcaloïdes étrangers.

Afin d'éviter tout malentendu, je veux faire remarquer dès à présent qu'il n'est pas nécessaire que les diverses parties d'une même plante offrent la même résistance à l'action d'un poison déterminé. Aussi les résultats obtenus avec les écailles rouges de *B. manicata*, examinées par la méthode microscopique, diffèrent-ils de ceux obtenus avec le pétiole de la même plante, par la méthode des pesées. A ce propos je dois aussi faire observer qu'en général, dans l'examen des pétioles par la

méthode des pesées, on détermine en réalité la résistance de la moelle, puisque l'épiderme et l'écorce, colorée en vert par la chlorophylle, pour autant qu'ils n'ont pas été enlevés pour faire les préparations, offrent une diminution de poids qui est négligeable par rapport à celle de la moelle.

---

## V.

### EXAMEN DE L'IMMUNITÉ POUR L'ESSENCE DE MOUTARDE.

A mes recherches sur l'action des acides et des alcaloïdes ont fait suite quelques expériences avec l'essence de moutarde, comme exemple d'une substance de tout autre nature que les précédentes. Dans cette nouvelle étude, j'ai recouru exclusivement à la méthode des pesées. Les plantes que j'ai examinées sont: *Cochlearia armoracia*, *Raphanus sativus vulgaris*, *Brassica napus napobrassica*, *Crambe maritima*, *Solanum tuberosum* et *Allium cepu*.

L'essence de moutarde (isosulfocyanate d'allyle) a pour formule  $C^3H^5.NCS$ ; son poids moléculaire est 99. Elle est fort peu soluble dans l'eau, de sorte que j'ai dû employer l'alcool comme dissolvant. J'ai pris de l'alcool éthylique à 96 % pour faire une solution d'essence de moutarde de concentration déterminée, que j'ai diluée ensuite au centième avec de l'eau distillée; la concentration d'alcool était donc 1 % environ. Pour plus de facilité j'ai posé égal à 1,0 le poids spécifique de l'essence, qui est de 1,017 à 10° C. De cette façon j'ai obtenu des concentrations de 0,001 mol. et plus basses encore. Je n'ai pas réussi à préparer de cette manière une concentration de 0,005 mol. parce que l'huile se séparait du dissolvant. Pour atteindre cette concentration j'ai dû diluer au vingtième une concentration de 0,1 mol. dans l'alcool à 5 %. Je dois faire remarquer que je ne suis jamais parvenu à dissoudre directement l'essence dans de l'alcool à 1 % ou à 5 %. Je n'ai pas fait usage de concentrations alcooliques plus fortes, parce que j'aurais eu à craindre alors une influence nuisible de l'alcool sur les organes végétaux soumis à l'examen. Aussi n'ai-je pas examiné l'essence de moutarde en concentration plus élevée que 0,005 mol., ce qui n'était d'ailleurs pas nécessaire.

De *Cochlearia armoracia* j'ai pris la racine; j'en ai fait des prépa-

rations de la façon que j'ai décrite plus haut, à propos de la toxicité de l'acide oxalique. Comme on a constaté <sup>1)</sup> que la racine de *Cochlearia* contient l'essence de moutarde allylique, bien que combinée à l'état de glucoside, cet objet me paraissait bien approprié à tous les points de vue pour des recherches relatives à l'immunité pour cette essence.

De *Raphanus sativus vulgaris* j'ai pris la racine (raifort) et de *Brassica napus napobrassica* la racine tubéreuse, connue ordinairement sous le nom chou-rave. Dans ces organes on trouve des substances qui sont de l'essence de moutarde même ou en sont du moins très rapprochées, mais ne sont probablement pas les mêmes dans les deux plantes. Je ne connais pas d'analyses exactes à ce sujet. Dans ces organes j'ai découpé des plaques comme d'ordinaire, après avoir enlevé d'abord la couche périphérique.

De *Crambe maritima* j'ai examiné également la racine. J'en ai découpé aussi des plaques de grandeur déterminée, après enlèvement de la couche extérieure. Ainsi que les trois précédentes, cette plante appartient aux Crucifères, mais sa racine ne contient probablement pas d'essence de moutarde, car après la mort je n'ai pas pu en percevoir l'odeur caractéristique.

De *Solanum tuberosum* j'ai employé le tubercule (pomme de terre) et d'*Allium cepa* le bulbe (oignon); j'en ai fait des préparations comme précédemment.

Avec tous ces objets j'ai fait des expériences de contrôle dans l'eau distillée et dans l'alcool. J'ai constaté que tous supportaient sans dommage de l'alcool d'environ 5 % ( $\frac{1}{20}$  de 96 %). Seul l'oignon n'a été examiné que dans de l'alcool de 1 % environ ( $\frac{1}{100}$  de 96); il y restait encore parfaitement vivant.

Pour les expériences avec l'essence de moutarde j'ai recouru à la méthode des pesées, dans sa forme ordinaire, avec application de la plasmolyse. De tous les objets j'ai examiné deux préparations dans chaque concentration, à l'exception de *Crambe* dont je n'ai examiné qu'une seule préparation. Les résultats obtenus sont communiqués dans le tableau XI.

<sup>1)</sup> GADAMER, Ueber den Ursprung des Allylsenföls aus der Wurzel von *Cochlearia Armoracia*, *Archiv der Pharmacie*, T. 235, 1897.

Tableau XI.

*Résistance à l'essence de moutarde.*

Plante	<i>M</i>	<i>V</i>
<i>Cochlearia armoracia</i> , racine . . . . .	?	0,005
<i>Brassica napus</i> , „ . . . . .	0,005	0,001
<i>Solanum tuberosum</i> , tubercule . . . . .	0,005	0,001
<i>Raphanus sativus</i> , racine . . . . .	0,001?	0,0005
<i>Crambe maritima</i> , „ . . . . .	0,001	0,0005
<i>Allium cepa</i> , bulbe . . . . .	0,0005	0,0001

On voit par ce tableau que la racine de *Cochlearia* possède un pouvoir de résistance relativement élevé. Le chou-rave aussi présente une résistance assez forte et est égalé à ce point de vue par la pomme de terre. Les autres plantes sans essence sont moins résistantes. Mais le raifort n'offre aussi qu'une résistance assez faible; je dois cependant faire remarquer que, bien que les deux préparations dans la concentration 0,001 fussent absolument *m*, des deux préparations examinées dans la conc. 0,005, l'une était *m* et l'autre *v*. On déduirait de là qu'une concentration plus élevée est moins toxique que la concentration plus basse; voilà pourquoi j'ai mis un point d'interrogation auprès de la concentration *M*. Je ne sais pas donner d'explication de ce phénomène.

Pour établir une comparaison avec les expériences faites à l'essence de moutarde, une substance qui contient le groupement isosulfocyanique, j'ai cru intéressant d'examiner aussi une substance avec le groupement sulfocyanique. Comme exemple d'un tel corps j'ai pris le rhodanate de potassium (sulfocyanate de potassium).

Le rhodanate de potassium (purum cryst.) est représenté par la formule  $KSCN$  et a pour poids moléculaire 97. Il se dissout aisément dans l'eau, de sorte que la préparation de la solution vénéneuse se fait sans difficultés particulières.

Dans ces recherches j'ai employé, à l'exception du raifort, les mêmes plantes et les mêmes organes que dans les expériences avec l'essence de

moutarde; il serait donc superflu de donner encore des détails sur les préparations.

L'examen a eu lieu suivant la méthode des pesées avec application de la plasmolyse. Pour chaque concentration j'ai examiné deux préparations. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau XII. Je dois faire remarquer que, d'après l'étude microscopique, les cellules épidermiques de *Tradescantia discolor* sont plasmolysées par une concentration de 0,5 mol., mais non par une concentration de 0,1. Je n'ai pas fait usage de solutions plus concentrées que 0,5, parce que cela était inutile pour atteindre mon but. Voilà pourquoi j'ai affecté d'un signe (+) cette concentration, partout où elle est notée comme solution V; j'exprime par là que la véritable solution V pourrait parfaitement être plus concentrée.

Tableau XII.

*Résistance au rhodanate de potassium.*

Plante	M	V
Allium cepa, bulbe . . . . .	?	0,5 +
Solanum tuberosum, tubercule . . . . .	?	0,5 +
Cochlearia armoracia, racine . . . . .	0,5	0,1
Brassica napus, „ . . . . .	0,5	0,1
Crambe maritima, „ . . . . .	0,5	0,1

On voit que la racine de *Cochlearia*, dont la résistance à l'essence de moutarde était relativement grande, n'offre pas une pareille résistance au rhodanate de potassium. Par contre, l'oignon et la pomme de terre présentent une immunité que je ne parviens pas à expliquer par leur contenu cellulaire. Ensuite, il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que la racine de *Cochlearia* possède, pour l'acide oxalique, une résistance plus grande que celle de l'oignon et de la pomme de terre, comparable même à celle du pétiole de *Begonia rex*, une des plantes à acide oxalique. On voit clairement par là que l'on doit attribuer à la racine de *Cochlearia* une grande résistance à un certain nombre de substances vénéneuses, entre autres à l'essence de moutarde, mais non à

toutes; ce n'est pas la relation chimique, d'ailleurs, qui établit cette immunité, mais d'autres facteurs que je ne connais pas y jouent le plus grand rôle.

---

## VI.

### EXAMEN DE L'IMMUNITÉ POUR LE CHLORURE DE SODIUM.

Avec les plantes dont je disposais par l'étude précédente, j'ai fait quelques expériences pour déterminer le pouvoir résistant contre l'action du chlorure de sodium (sel marin), surtout pour examiner comment les plantes halophytes se comportent vis à vis de cette substance. Cette étude ne se rapporte pas, il est vrai, à une immunité pour un poison contenu dans la plante, et à ce point de vue elle ne conduit pas directement au but que je me suis proposé, mais, comme j'avais à ma disposition tous les matériaux nécessaires, j'ai cru bien faire en profitant de l'occasion de faire ces recherches.

Comme plante halophyte j'ai examiné *Crambe maritima*, dont j'ai employé la racine. Comme termes de comparaison j'ai pris: la racine de *Cochlearia armoracia*, le tubercule de *Solanum tuberosum* et le bulbe d'*Allium cepa*. J'en ai fait des préparations comme d'ordinaire. Pour chaque concentration j'ai examiné une préparation par la méthode des pesées.

Le chlorure de sodium est représenté par la formule  $NaCl$  et son poids moléculaire est 58,5. La pureté de la substance était celle du produit commercial. Le degré de solubilité dans l'eau froide étant 35 %, une concentration de 5,0 mol. est la plus forte que j'ai examinée; elle est très rapprochée de la plus forte possible. La concentration 1,0 mol. (5,85 %), la plus basse que j'ai examinée, était déjà plasmolytante, de sorte que j'ai pu examiner toutes les préparations sans faire usage de salpêtre; plus d'une préparation fut d'ailleurs transportée deux fois dans l'eau distillée. Le tableau XIII contient les résultats des expériences.



Tableau XIII.

Plante	<i>M</i>	<i>V</i>
<i>Crambe maritima</i> , racine.....	—	5,0
<i>Cochlearia armoracia</i> , „.....	5,0	2,5
<i>Allium cepa</i> , bulbe.....	5,0	2,5
<i>Solanum tuberosum</i> , tubercule.....	2,5	1,0

D'après ce tableau la racine de *Crambe maritima*, la plante halophyte, possède une certaine immunité pour le sel de cuisine, alors que ce même organe est comparable aux autres, ou possède même une résistance plus faible, par rapport à l'essence de moutarde ou au rhodanate de potassium. De toutes les plantes examinées, c'est la pomme de terre qui paraît être la plus sensible. Déjà dans une concentration de 1,0 mol. cet objet commence à éprouver l'influence pernicieuse de ce sel, ainsi que mes expériences l'ont clairement fait voir.

En comparant les concentrations limites de mort ou de vie, que j'ai obtenues dans mes diverses recherches par la méthode des pesées, avec celles déterminées par M. VERSCHAFFELT <sup>1)</sup>, on remarquera que les miennes sont toujours un peu plus élevées. Il n'est pas impossible que cela tienne en partie à cette circonstance que mes préparations étaient plus volumineuses; mais je crois que c'est surtout l'application de la plasmolyse qui est une des causes. Il paraît dans tous les cas que c'est une différence qui se présente d'une façon constante et que l'on ne peut donc attribuer à des circonstances fortuites ou variables.

## VII.

## EXAMEN DE L'IMMUNITÉ POUR DES SUCS VÉGÉTAUX.

Comme suite aux recherches précédentes, où je laissais agir sur les cellules le poison à l'état chimiquement pur, j'ai fait quelques expériences

<sup>1)</sup> Ces Archives, (2), 10, 1, 1905.

avec le suc cellulaire même, obtenu en exprimant l'organe de la plante. Dans ce but j'ai mis ces organes sous une presse appropriée et j'ai recueilli le suc, tout en évitant autant que possible une dilution du liquide.

Dans le suc de *Begonia manicata*, obtenu en exprimant une feuille et son pétiole, j'ai placé pendant une heure quelques écailles épidermiques rouges de la même feuille. En les examinant ensuite par la méthode microscopique, j'ai constaté qu'elles étaient restées vivantes. Par contre l'épiderme des feuilles de *Tradescantia discolor* et l'épiderme de l'oignon y mouraient en moins de 15 min.

J'ai examiné ensuite, dans un liquide analogue, quelques fragments de la feuille et quelques écailles de *B. manicata*, ainsi que l'épiderme des feuilles de *T. discolor*, en appliquant les méthodes de changement de coloration et de décoloration. Au bout de 3 heures déjà *Tradescantia* était totalement décoloré, donc *m*. Au bout du même temps, les fragments foliaires de *Begonia* présentaient un bord brun, tandis que le centre était encore vert; ils étaient donc *mv*. Par contre, les écailles rouges étaient encore colorées, même après 24 heures, donc *v*. Cependant, je ne parvenais plus à plasmolyser les cellules de ces organes, de sorte qu'il y avait à constater un commencement d'action nuisible.

Il résulte de ces observations que le suc des feuilles et des pétioles de *Begonia manicata* n'est pas seulement toxique pour des organes d'autres plantes, mais même pour les cellules des feuilles de la plante même. Il est évident que ce suc provenait surtout du liquide cellulaire des pétioles, mais cela n'empêche pas que le fait soit bien inattendu.

J'ai fait ensuite des expériences avec le liquide obtenu en exprimant la moelle du pétiole de *Rheum officinale*, après avoir enlevé l'écorce verte. Dans ce liquide j'ai plongé un morceau de la moelle du même pétiole et je l'ai examiné, au bout de 20 heures, par la méthode des pesées, avec application de la plasmolyse. Les nombres obtenus sont les suivants:

après l'action du poison	1,930 gr.
„ la plasmolyse	1,940
„ la déplasmolyse	1,910.

Ce résultat nous apprend que la moelle devait être considérée comme morte. Elle était donc morte dans son propre suc cellulaire.

En appliquant la méthode du changement de coloration et de la décoloration, j'ai constaté que l'écorce verte du même pétiole était morte dans ce liquide dans les 24 heures. Des morceaux de feuilles, qui n'appartenaient pas à ce pétiole, étaient *mv* (verts avec bordure brune), ce qui est tout à fait conforme avec la résistance un peu plus grande du limbe vis à vis de l'acide oxalique, en comparaison de l'écorce verte de la tige de la feuille. La feuille de *Begonia manicata*, assez sensible pour l'acide oxalique, était morte dans ce suc en moins de 24 heures; par contre, les écailles rouges n'étaient pas décolorées et étaient donc restées vivantes.

D'après la méthode microscopique, les écailles de *B. manicata* étaient encore vivantes après avoir séjourné pendant 1 heure dans le suc de *Rheum*; tandis que l'épiderme de l'oignon était *mv*, mais au point que toutes les cellules restées vivantes manifestaient une plasmolyse exclusivement anormale.

J'ai obtenu le suc de *Sempervivum tectorum* en exprimant un grand nombre de feuilles. Après être restées pendant 3 heures dans ce liquide, les cellules épidermiques rouges de la feuille de *Sempervivum*, ainsi que les cellules épidermiques de l'oignon, examinées par la méthode microscopique, étaient encore parfaitement vivantes.

J'ai exprimé aussi quelques feuilles de *Tradescantia discolor*. L'examen microscopique apprit qu'après un séjour de 15 à 30 min. dans le suc ainsi obtenu l'épiderme de l'oignon et celui des feuilles de *Tradescantia discolor* même étaient parfaitement vivantes. Mais au bout de 20 heures j'observai ce phénomène étrange que l'épiderme de l'oignon, d'ordinaire si sensible, était resté vivant, alors que l'épiderme de *Tradescantia* était complètement décoloré, donc mort.

Des expériences précédentes on peut tirer en premier lieu cette conclusion, que des cellules peuvent être tuées par le contenu de cellules appartenant au même tissu; en second lieu, que des cellules peuvent être tuées par le liquide cellulaire de tissus avoisinants, alors que d'autres objets y continuent à vivre; en troisième lieu, que ces phénomènes se présentent chez certaines plantes et ne se présentent pas chez d'autres.

Mes expériences sont trop peu nombreuses et trop peu étendues pour permettre de donner l'explication de ces faits. Je me contenterai d'attirer

l'attention sur la possibilité d'une différence de résistance entre la paroi de la vacuole et la couche externe du protoplasme, différence qui pourrait être la cause, ou une des causes, du phénomène observé. Dans ce cas il ne serait pas indifférent, pour la vie de la cellule, que le poison soit contenu dans le liquide de la vacuole, ou dans la solution qui baigne extérieurement les cellules. Je veux aussi rappeler le fait que, dans les expériences de ZELLER, citées dans l'introduction, et portant sur des produits ou des extraits des plantes mêmes, une influence nuisible du poison sur la plante qui le contient a été constatée, alors que les autres expérimentateurs mentionnés dans l'introduction, qui avaient opéré avec des substances chimiquement pures, avaient observé une immunité des plantes pour leur propre poison. Il n'est donc pas impossible que le liquide cellulaire contienne, en dehors des substances généralement reconnues comme vénééuses et qui d'ailleurs exercent un effet toxique sur des cellules étrangères, d'autres substances encore plutôt nuisibles pour la plante même.

Il existe encore une troisième possibilité, c'est qu'en exprimant un organe végétal on donne aux enzymes l'occasion d'agir sur le contenu des cellules, et de rendre toxiques, par la décomposition de glucosides ou d'autres substances, un suc végétal primitivement inoffensif. Il se peut parfaitement qu'en beaucoup de cas on doive expliquer de cette manière la toxicité du liquide, obtenu en exprimant un certain tissu, pour les cellules du même tissu.

---

## VIII.

### CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

J'ai tâché de donner, dans les pages précédentes, une description aussi précise que possible de mes recherches, en insistant surtout sur les faits d'observation. Il est vrai que j'en ai déduit chaque fois les conclusions les plus évidentes, mais par suite de l'emploi de diverses méthodes il n'était pas possible de donner un aperçu général des résultats avant d'avoir décrit toutes les expériences. Voilà pourquoi je me propose de consacrer un chapitre spécial à la comparaison des résultats obtenus, pour en tirer une conclusion générale. A ce propos, je dois faire

remarquer que j'ai toujours expérimenté sur des organes consistant pour la plus grande partie en un tissu d'une seule nature et non sur des plantes entières, de sorte que j'ai toujours pu déterminer exactement la façon dont les cellules elles-mêmes, donc leur protoplasme, se comportent vis à vis du poison. Cette circonstance, que j'ai opéré avec des organes et non avec des plantes entières, et que je n'ai tiré mes conclusions que des résultats obtenus par une même méthode, a été la cause de l'apparence parfois contradictoire de ces conclusions. J'ai donc à faire disparaître maintenant ces contradictions. Je le ferai en examinant les divers faits d'observation d'un certain point de vue, et j'en déduirai quelques conclusions générales relatives à l'existence et à la nature de l'immunité des plantes pour leur propre poison. En traitant cette question je poserai ma conclusion comme thèse, que je tâcherai de démontrer en m'appuyant sur les faits qui m'y ont conduit. On pourrait se demander évidemment jusqu'à quel point mes considérations auraient été modifiées, si j'avais examiné encore plus de poisons et plus de plantes encore. Je crois toutefois que mon choix des poisons et des plantes a été de nature à me donner une idée assez exacte de la réalité, et j'espère que ma conclusion finale s'appliquera aussi au domaine que je n'ai pas étudié.

En posant la question si mes résultats confirment, oui ou non, l'existence d'une immunité des plantes pour leur propre poison, je désire distinguer entre une immunité absolue et une immunité relative. J'entends par immunité absolue le pouvoir de résister indéfiniment, sans aucun dommage, à l'action d'un poison, quelque élevée que soit sa concentration. Mes expériences ne me permettent pas de conclure à une pareille immunité, parce que je n'ai jamais donné au poison une durée d'action indéfinie, par crainte de circonstances concomitantes anormales. On pourrait en trouver pourtant quelques indices dans les résultats obtenus avec les méthodes où le poison agissait pendant 20 heures et plus. Un cas pareil a été fourni par la racine de *Cochlearia*, qui était restée vivante après avoir séjourné pendant 20 heures dans de l'essence de moutarde, en une concentration qui était la plus haute possible dans le dissolvant employé, ou en était du moins très voisine. Cet exemple est d'autant plus remarquable que dans ce cas le poison n'existe pas à l'état libre dans le suc cellulaire, mais à l'état de combinaison. A ce premier fait j'ajouterai encore cette autre observation, que la racine de *Crambe maritima*, une plante halophyte, avait résisté avec succès pendant 20 heures à une solution de chlorure de sodium aussi concentrée que pos-

sible. Il va de soi qu'il n'est pas prouvé que les organes en question ne seraient pas morts par une action plus longue du poison, en quel cas on aurait conclu, non à une immunité absolue, mais à une immunité relative. On voit ainsi qu'il est impossible de constater l'immunité absolue d'une plante pour son propre poison, mais je ne saurais pas davantage prouver qu'une pareille immunité n'existe pas. Les expériences des autres auteurs, dont j'ai déjà mentionné les recherches dans l'introduction, ne sont pas non plus suffisamment étendues pour permettre de trancher la question.

Me basant sur des considérations que je développerai tantôt, je voudrais définir l'immunité relative comme une résistance plus grande que celle de la plupart des autres organes végétaux, et non plus grande que celle de *tous* les autres organes. D'après cette définition, un organe possédant une pareille immunité pourrait bien succomber à l'action du poison, mais cela n'aurait lieu que dans une concentration plus élevée que pour la plupart des autres organes, ou encore, à égalité de concentration, au bout d'un temps plus long que d'ordinaire. J'ai constaté à coup sûr une immunité relative pour leur propre poison chez les écailles épidermiques de *Begonia manicata* et la moelle des pétioles et des limbes foliaires de diverses plantes à acide oxalique, tous objets qui résistent à cet acide. Ainsi que je l'ai dit plus haut, il n'est pas certain que l'on doive considérer comme une immunité relative la résistance de la racine de *Cochlearia* à l'essence de moutarde ni celle de la racine de *Crambe maritima* au sel de cuisine. Mais il est incontestable que les expériences de HELLER, dont j'ai parlé dans l'introduction, indiquent l'existence d'une immunité pour leurs propres produits chez les plantes à huiles essentielles. Je crois donc avoir assez de raisons de considérer comme prouvée l'existence d'une immunité relative des plantes pour leur propre poison; mais qu'on sache bien que pour le moment je ne fais que constater son existence, sans plus.

Dans ce qui précède je crois avoir suffisamment prouvé que nombre d'organes de végétaux supérieurs possèdent une certaine immunité pour leur propre poison et que la seule question qui reste encore pendante est celle de savoir si, à côté de l'immunité relative, constatée avec certitude, il se présente aussi des cas d'immunité absolue. Je veux à présent m'occuper de cette autre question, si l'immunité pour son propre poison, qu'elle soit relative ou absolue, est un phénomène qui existe chez tout végétal supérieur. Le fait, que la feuille de *Begonia manicata* et

l'écorce verte des pétioles de diverses plantes à acide oxalique manifestent pour cet acide une résistance qui n'est pas plus grande et même plus petite que celle d'organes de végétaux qui ne contiennent pas d'acide oxalique, prouve que l'on doit donner à cette question une réponse négative. Que les organes en question contiennent réellement de l'acide oxalique, cela résulte du fait qu'immédiatement après leur mort ils prennent une coloration brune. La contradiction entre la manière dont se comportent ces organes et les organes des autres plantes, vis à vis de leur propre poison, ne peut être levée qu'en admettant qu'une immunité pour leur propre poison n'est pas la règle chez les végétaux supérieurs. Il se peut fort bien que cette immunité existe chez la plupart d'entr'eux, mais ce n'est certainement pas une propriété qui appartient à tous. Cela n'empêche pourtant que, malgré l'absence d'une pareille immunité, la concentration à laquelle une plante est capable de résister puisse être plus élevée que celle du poison dans le liquide cellulaire même; mais dans ce cas, à mon avis, on ne peut pas encore parler d'immunité.

L'absence de cette immunité chez certains organes de végétaux ne me semble pas étrange, puisqu'à un point de vue téléologique il suffit pour la vie de la cellule que le protoplasme puisse résister à la concentration que le poison a dans le suc cellulaire. L'immunité n'est nécessaire que lorsque cette concentration est plus élevée que celle qui commence à devenir nuisible pour la plupart des plantes.

Il résulte aussi des considérations précédentes que d'une même plante certaines organes peuvent posséder une immunité pour leur propre poison, alors que d'autres ne la présentent pas. Ainsi par exemple, chez *Begonia manicata*, les écailles épidermiques rouges et la moelle des pétioles, comparées avec des organes semblables et avec d'autres, manifestent une immunité pour l'acide oxalique, tandis que le limbe foliaire, comparé avec d'autres organes végétaux et même avec les écailles rouges de la feuille même, ne la possèdent pas. De même la moelle du pétiole de *Rheum officinale* présente une immunité pour l'acide oxalique, mais non l'écorce verte de ce même pétiole. Pourtant tous ces organes contiennent cet acide à l'état libre dans leurs cellules. Il suit clairement de là que les résultats obtenus avec un seul organe ne permettent pas encore de conclure à une immunité de la plante toute entière; à ce point de vue chaque tissu doit être considéré séparément.

Après avoir répondu à la question s'il existe chez les plantes une

immunité pour leur propre poison, et, dans l'affirmative, si cette immunité est générale, il me reste encore à traiter cette autre, si les plantes qui possèdent cette immunité peuvent présenter encore une certaine immunité pour d'autres substances nuisibles. Il me semble que d'après mes expériences cette question doit recevoir une réponse affirmative. Comme exemple je citerai les écailles rouges de *Begonia manicata*, qui ne résistent pas seulement à l'acide oxalique mais encore à d'autres acides et à quelques alcaloïdes; de même la racine de *Cochlearia*, qui possède une immunité pour l'essence de moutarde, en possède une aussi pour l'acide oxalique. Ces exemples prouvent d'ailleurs que les diverses substances, à l'égard desquelles il existe une immunité, peuvent bien présenter une étroite relation, mais ne la présentent pas nécessairement. C'est ce qu'on reconnaît encore mieux quand je fais remarquer que la racine de *Cochlearia* ne manifeste pas d'immunité notable, non seulement pour le chlorure de sodium, mais pas davantage pour le rhodanate de potassium, bien que ce dernier corps contienne un groupement isomère avec celui contenu dans l'essence de moutarde. En rapport avec ce fait, je rappellerai encore que les cellules épidermiques rouges des feuilles de *Sempervivum tectorum*, qui contiennent un acide iso-malique, présentent une certaine immunité, faible à la vérité, pour l'acide malique ordinaire; mais par contre les organes de plantes à alcaloïde que j'ai examinés manifestent à peine quelque immunité pour des alcaloïdes étrangers, substances qui ne sont pas, il est vrai, isomères les unes des autres, mais sont cependant étroitement liées les unes aux autres. Je n'ai pas davantage trouvé avec certitude une immunité pour l'essence de moutarde ni chez le chou-rave ni chez le raifort, et le chou-rave n'a pas non plus d'immunité pour le rhodanate de potassium. Dans le même ordre de phénomènes je veux ranger l'immunité de quelques organes pour certaines substances sans qu'il soit possible d'en donner quelque raison: telle l'immunité de l'épiderme rouge des feuilles de *Tradescantia discolor* pour quelques alcaloïdes, et de l'oignon et de la pomme de terre pour le rhodanate de potassium. Il paraît donc qu'à côté de l'immunité pour leur propre poison, il peut en exister une pour d'autres substances nuisibles, oui ou non chimiquement liées à celle-là; il paraît aussi que des organes qui, à notre connaissance, ne contiennent aucun poison, peuvent cependant manifester une immunité pour certaines substances.

Je crois que ce que je viens de dire aura suffi pour faire comprendre



que la recherche de l'immunité d'une plante pour son propre poison n'est pas une question aussi simple qu'elle en a l'air. Il est évident qu'il peut se présenter des cas où une pareille immunité existe sans que nous nous en apercevions, par suite de diverses complications. Pour en donner un exemple, la racine de *Cochlearia* manifeste à l'égard de l'acide oxalique une immunité tout aussi grande que quelques organes de plantes à acide oxalique; nous pourrions être tentés par là de n'attribuer à ces organes aucune immunité pour l'acide oxalique. Je suis cependant d'avis qu'il peut parfaitement être question d'immunité chez ces organes, puisqu'il y en a beaucoup d'autres qui opposent à l'acide oxalique une résistance beaucoup plus faible. C'est pour échapper à cette difficulté, que j'ai défini l'immunité relative comme un pouvoir de résistance plus grand que celui de la plupart des organes végétaux, mais pas nécessairement plus grand que celui de tous les autres. Mais je dois reconnaître que par là la détermination d'une immunité pour un poison devient fort arbitraire et dépend tout à fait du nombre des organes examinés. Si l'on veut, pour cette raison, ne parler d'immunité que dans les cas où il s'agit d'une résistance plus grande que celle des autres organes végétaux, cela ne change pourtant rien à mes conclusions; il en résulterait tout simplement que je ne pourrais plus faire usage de bon nombre d'exemples d'immunité relative. Par là il deviendrait encore plus évident que l'immunité des plantes supérieures pour leur propre poison est un phénomène exceptionnel.

En résumé, je suis arrivé à cette conclusion, que chez les plantes supérieures les cellules, dont le suc contient une substance vénéneuse, peuvent présenter à l'égard de ce poison une certaine immunité, soit absolue, soit relative; mais que l'existence de cette immunité n'est pas du tout la règle générale. De plus cette immunité peut être accompagnée d'une autre pour d'autres substances nuisibles, en relation chimique, ou non, avec le poison propre.

Je ferai enfin remarquer que ce qui précède ne s'applique qu'au cas où le poison agit sur les cellules à l'état chimiquement pur. Comment ces cellules se comportent vis à vis du contenu de cellules semblables ou autres, c'est là une question que j'ai traitée en détail dans un chapitre spécial, et à ce propos j'ai tâché de mettre les résultats obtenus en rapport avec les autres

## IX.

## APERÇU DES RÉSULTATS.

Les résultats que j'ai obtenus dans mes recherches sur l'immunité des cellules des tissus des plantes supérieures pour des poisons qu'elles produisent elles-mêmes, je vais maintenant les passer rapidement en revue, en mentionnant d'abord les faits, puis les conclusions.

Les écailles épidermiques rouges de *Begonia manicata* manifestent à l'égard de l'acide oxalique, de quelques autres acides et de certains alcaloïdes une plus grande résistance qu'aucun autre organe végétal, examiné de la même façon.

La moelle des pétioles des espèces de *Begonia* et de *Rheum* soumises à l'examen l'emporte, par son pouvoir de résistance à l'acide oxalique, sur tous les autres organes végétaux étudiés, à l'exception de la racine de *Cochlearia*, dont la résistance est à peu près tout aussi grande.

Les limbes foliaires de toutes les plantes à acide oxalique que j'ai examinées, à l'exception de *Begonia manicata*, possèdent une résistance à l'action de l'acide oxalique qui est presque toujours plus grande que celle des limbes des autres plantes; dans un seul cas elle était de même grandeur. Par contre, l'écorce verte des pétioles est, à ce point de vue, semblable à celle de la plupart des autres plantes. Mais la feuille de *Begonia manicata* est moins résistante que le plus grand nombre des autres organes soumis à l'examen.

Les cellules épidermiques rouges des feuilles de *Sempervivum tectorum* manifestent, à l'égard de l'acide malique, une résistance qui commence par diminuer à mesure que la concentration s'élève, mais augmente ensuite avec elle pour diminuer finalement de nouveau.

De tous les acides étudiés les acide chlorhydrique et oxalique sont les plus toxiques, et tous deux le sont à peu près au même degré; les acides tartrique, citrique, malique et lactique sont moins vénéneux, et sont eux aussi à peu près de même force.

Parmi les alcaloïdes soumis à l'examen, tous peu nuisibles en général pour les végétaux supérieurs, le chlorhydrate de quinine est le plus toxique. De la strychnine le chlorhydrate est plus actif que le nitrate.

Diverses difficultés m'ont empêché de faire des expériences au sujet de la résistance que les plantes à alcaloïde opposent à leur propre poison, mais j'ai bien étudié leur immunité pour des alcaloïdes étrangers. Les organes des plantes à alcaloïde soumis à l'examen manifestent à

l'égard de ces alcaloïdes une résistance qui est en général la même à peu près que pour les autres plantes, mais qui est beaucoup plus faible que celle des écailles rouges de *Begonia manicata* et de l'épiderme rouge des feuilles de *Tradescantia discolor*.

La racine de *Cochlearia* oppose une forte résistance à l'essence de moutarde; mais le chou-rave et le raifort sont, vis à vis de cette essence, à peu près également résistants que les autres organes végétaux étudiés.

A l'égard du rhodanate de potassium, ce sont l'oignon et la pomme de terre dont le pouvoir de résistance est le plus fort, tandis qu'à ce point de vue la racine de *Cochlearia* et le chou-rave sont semblables à la racine de *Crambe maritima*.

Pour le sel de cuisine c'est la racine de *Crambe maritima* qui a la plus grande immunité.

Des fragments de feuilles de *Begonia manicata* meurent dans le liquide que l'on obtient en exprimant le reste des limbes foliaires et les pétioles qui y appartiennent; de même la moelle de *Rheum officinale* meurt dans le suc cellulaire du même organe, et l'épiderme de la feuille de *Tradescantia discolor* dans le suc de la feuille même. Dans ces liquides quelques-uns des objets que j'ai examinés restaient vivants, d'autres encore y mouraient. Les cellules épidermiques rouges des feuilles de *Sempervivum tectorum* restent parfaitement vivantes dans le suc cellulaire de ces feuilles.

J'ai conclu des expériences, faites avec les poisons à l'état chimiquement pur, que les cellules des tissus des végétaux supérieurs peuvent posséder une immunité pour leur propre poison, mais que ce n'est point là une règle générale. Ces cellules peuvent d'ailleurs manifester encore une immunité à l'égard des autres substances nuisibles, présentant oui ou non quelque rapport chimique avec le poison contenu dans les cellules mêmes.

Vu les expériences faites avec les liquides cellulaires, j'ai fait remarquer la possibilité que ces liquides pourraient contenir des substances, nuisibles plutôt pour les cellules qui les contiennent que pour d'autres. J'ai fait observer aussi qu'il n'est peut-être pas indifférent, pour la vie du protoplaste, que l'action du poison soit dirigée de la vacuole vers la paroi de cette dernière, ou bien du milieu ambiant vers la couche externe du protoplasme. Enfin, il est fort probable qu'en beaucoup de cas un liquide cellulaire primitivement inoffensif acquiert après son isolement des propriétés toxiques, par des décompositions qui s'y produisent sous l'action d'enzymes.

LA REPRÉSENTATION DE LA CONTINUITÉ DES ÉTATS LIQUIDE  
ET GAZEUX D'UNE PART  
ET DES DIVERS ÉTATS SOLIDES D'AUTRE PART PAR LA SURFACE  
ENTROPIE-VOLUME-ÉNERGIE DE GIBBS,

PAR

H. KAMERLINGH ONNES et H. HAPPEL. <sup>1)</sup>

§ 1. Pour bien faire comprendre le but de ce travail nous allons faire voir quels rapports il présente avec quelques communications déjà faites par l'un de nous (H. K. O.) <sup>2)</sup>. De même que ces travaux antérieurs il est le fruit de la conviction, qu'il devient de plus en plus nécessaire de combiner à un même point de vue les données expérimentales relatives à l'équation d'état.

Ce travail se rattache en premier lieu à l'étude relative aux surfaces réduites de GIBBS <sup>3)</sup>  $\eta$ ,  $\epsilon$ ,  $v$  ( $\eta$  = entropie,  $\epsilon$  = énergie,  $v$  = volume), où l'équation primitive de VAN DER WAALS a été prise comme point de départ.

Les dessins publiés dans cette étude montrent immédiatement que le déplacement, le long d'une directrice verticale  $l$  (fig. 1), d'une isotherme invariable  $i$ , dont la forme très simple (voyez les planches I et II de l'étude en question) se déduit de l'équation primitive de VAN DER WAALS, donne naissance, sur la surface de GIBBS considérée, à une crête du côté des petits volumes (fig. 2). (Voir aussi la Pl. I, fig. 3, de l'étude mentionnée).

Cette crête, la crête liquide, porte la branche liquide de la ligne connodale du pli liquide-vapeur; les isothermes franchissent cette crête, en passant du côté de la vapeur vers celui du liquide et en allant des hautes entropies vers des entropies plus basses (*loc. cit.*, Pl. I, fig. 1). Dans

<sup>1)</sup> Traduit de *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 86, 1903.

<sup>2)</sup> *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 71, 1901, et ces *Archives*, (2), 5, 665, 1900 et 6, 874, 1901.

<sup>3)</sup> Ces *Archives*, (2), 5, 665, 1900.

le voisinage de la température critique la crête, qui s'est élargie en dos, se fusionne en s'étalant avec la portion de la surface qui, plus en avant, est partout doublement convexe (*loc. cit.* Pl. I, fig. 3). Pour des températures réduites plus basses la crête reste sensiblement parallèle au plan  $\eta\varepsilon$ . Comme projection sur ce plan la ligne de crête donne une courbe le long de laquelle l'inclinaison (dont l'*arc tang* est égal à la température absolue  $T'$ ) diminue vers des valeurs négatives de l'entropie (voir fig. 2). La projection d'une section transversale de la crête fait voir la variation rapide que subit l'inclinaison, dans le plan  $\nu\varepsilon$  (*arc tang* = pression  $p$ ), pour un petit changement de volume. De l'analogie de

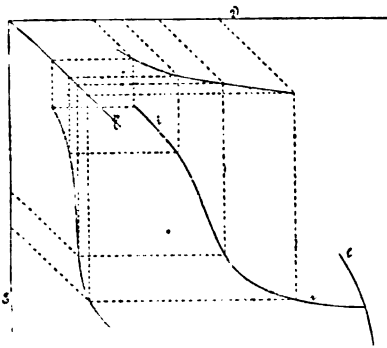


Fig. 1.

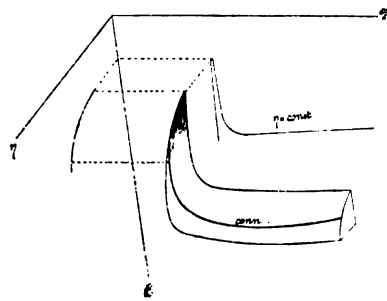


Fig. 2.

propriétés qui existe entre les liquides et les solides, pour ce qui regarde la dilatation, la compressibilité et la chaleur spécifique, il résulte immédiatement que, si l'on représente dans un système de coordonnées  $(\eta, \varepsilon, \nu)$  les états donnés par l'expérience et appartenant à un des états d'aggrégation solides de la substance, ces états peuvent être regardés comme situés sur une crête analogue à celle de l'état liquide. S'il y a plusieurs états solides, il faudrait supposer autant de pareilles crêtes. Aussi longtemps que nous ne faisons usage que des résultats de l'observation, nous ne connaissons de chacune de ces crêtes possibles qu'une bande étroite longeant la ligne de crête; ces bandes constituent donc des portions isolées, c. à d. ne se rattachant pas au domaine des vapeurs et des liquides, de la surface entière de GIBBS pour la substance considérée.

Ces diverses crêtes, si nous admettons pour un moment leur existence, se rapprocheront d'autant plus de l'origine des  $\nu$  que la densité est plus grande, et suivant la chaleur de fusion ou de transformation elles seront

plus ou moins rapprochées de l'origine des  $\eta$ . Une différence dans la chaleur spécifique de ces diverses modifications sera exprimée par une courbure différente. En se plaçant du côté des grands volumes on verra une série de crêtes placées les unes derrière les autres et, dans le cas le plus simple où l'on se borne à considérer un seul état solide, on verra la crête correspondante s'élever derrière la crête des liquides, dès que la température devient suffisamment basse (fig. 3).

Pour obtenir les phases de la région  $a'a''$ , ou de la région  $b'$ , qui coexistent avec une vapeur de la région  $c$ , on devra mener un plan

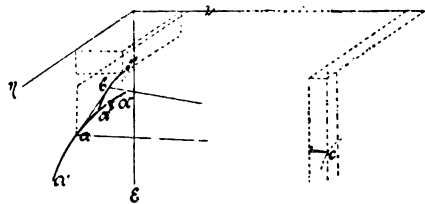


Fig. 3.

tangent commun à la surface courbe  $c$  et à la crête considérée. Dans le cas où  $c$  est une phase gazeuse peu dense, nous pourrons considérer ces crêtes approximativement comme des lignes courbes. Cette simplification sera également permise

quand il s'agira de chercher les points d'appui  $a$  et  $b$  du triangle fondamental du point triple. Le caractère thermodynamique général d'un état solide coexistant avec un état de VAN DER WAALS (cette dénomination comprenant les états gazeux, liquides et instables) sera donc rendu en représentant cet état, sur la surface de GIBBS, par une crête dont la situation et l'allure diffèrent un peu de celle des liquides, mais qui est de même nature au demeurant.

Nous avons donc toute raison d'admettre que les premiers prolongements des isothermes de l'état solide, en dehors du domaine expérimental et du côté des grands volumes, s'obtiennent, pour ce qui regarde leur forme et la façon dont ils se succèdent, par une loi analogue à celle des isothermes liquides, c. à d. que ces isothermes un peu prolongées forment réellement une crête. Cette idée devient encore plus probable par la considération suivante: si l'on construit une surface de GIBBS qui se rapporte, non à l'équation d'état de VAN DER WAALS dans sa forme primitive, mais à la forme qu'elle prend quand on remplace  $a$  et  $b$  par les fonctions de la température et du volume, nécessaires pour obtenir un bon accord avec l'observation, c. à d. quand on remplace l'isotherme *invariable* par l'isotherme *modifiée* ou corrigée (voir la fin du § 3 dans la communication mentionnée), sur cette surface la crête présente une structure semblable à celle que l'on trouve dans

le cas où  $a$  et  $b$  sont invariables. Dans le premier cas la crête est formée, comme celle dont nous avons examiné la formation, d'une juxtaposition d'isothermes qui ne sont plus à présent exactement les mêmes, mais dans lesquelles la température apporte une modification petite mais continue. En raisonnant de cette manière, nous ne pouvons échapper à cette conclusion, qu'il doit exister des états métastables entre la vapeur et le solide, du côté de ce dernier état.

Pour ce qui regarde la portion expérimentale des isothermes du côté de la vapeur, à des températures bien inférieures à la limite extrême de surfusion observée, celle-ci ne s'étend pas plus loin que la ligne de sublimation. Mais, nous basant sur l'analogie avec ce que nous savons des vapeurs à des températures relativement élevées, nous devons admettre, jusqu'à preuve du contraire, qu'à l'intérieur de la ligne de sublimation la surface de GIBBS se prolonge par des états d'équilibre métastables, et même labiles, ne différant pas essentiellement de ceux que donne la théorie de VAN DER WAAALS. Et on devrait donner des arguments bien solides (qui n'existent pas à notre avis; voir § 2) pour prouver qu'il n'est pas permis de raccorder les deux portions dont nous venons de parler.

Supposons maintenant que  $cd$  et  $ef$  (fig. 4) soient des portions de la ligne connodale sur les crêtes liquide et solide,  $gh$  et  $ik$  des portions d'isothermes sur ces deux crêtes; il est tout naturel de raccorder  $i$  et  $h$  par une ligne continue.

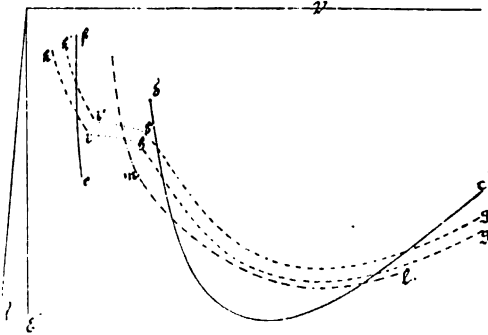


Fig. 4.

Pour la formation de deux crêtes, il suffit évidemment que deux isothermes successives  $g'h'$  et  $i'k'$  aient une forte inclinaison sur l'axe des  $v$ , mais ne diffèrent pas considérablement des deux précédentes  $gh$  et  $ik$ ; il faut aussi d'ailleurs que  $h'i'$  ne diffère pas fort de  $hi$ . Nous sommes déjà bien habitués à de pareilles petites différences, qui résultent des transformations continues, dont nous venons de parler, des isothermes sur la surface de GIBBS, par suite d'une variation de la température, depuis que nous considérons les grandeurs  $a$  et  $b$  de VAN DER WAAALS comme des fonc-

tions de la température. Pour ce qui regarde l'écart entre les isothermes  $ik$  et  $gh$ , il est analogue à l'écart qui existe entre la véritable isotherme empirique  $gh$ , et la plus simple  $lm$  de VAN DER WAALS, qui a prouvé depuis longtemps que  $b$  devait être une fonction du volume. Il semble que la portion  $hi$  ait subi uniquement une déformation un peu plus grande, que nous pouvons attribuer à une variation nouvelle de  $b$  <sup>1)</sup> avec le volume.

En attribuant ce caractère à la déformation de l'isotherme sur la surface de GIBBS, nous ne nous mettons pas en contradiction avec les considérations de M. VAN DER WAALS, qui admet que, dans l'état liquide,  $b$  subit une modification par la compression des molécules. Car nous ne faisons qu'admettre ainsi la possibilité d'une transformation du même genre, mais nouvelle, conduisant finalement à un nouvel équilibre entre  $\gamma$  et  $\nu$  dans l'état solide. Mais il ne peut être question d'expliquer l'état solide par les mêmes actions que celles qui ont donné naissance à l'état liquide, avant que nous en ayons déduit l'existence d'une élasticité pour des déformations instantanées, ainsi que la durée de relaxation pour les états liquide et solide; il faut aussi que nous ayons expliqué, au moyen des mêmes causes, la grande variation de cette durée qui accompagne la nouvelle variation de  $b$ , mentionnée tantôt, au moment du passage de l'état liquide à l'état solide. A condition de ne pas perdre cela de vue, nous pouvons dire qu'en prolongeant la ligne  $hi$  jusque dans l'état solide nous avons donné ce que M. VAN DER WAALS appelle l'équation d'état de la molécule.

De cette représentation il résulte maintenant tout naturellement que la forme du raccordement continu  $hi$  devra dépendre de la température et que, à mesure que la température s'élève, la forme ondulée en devra devenir de moins en moins accentuée pour disparaître enfin complètement. Ainsi donc, l'examen que nous venons de faire de la structure de la crête liquide sur la surface de GIBBS conduit tout naturellement à cette idée que la crête solide peut-être raccordée à la crête liquide par un pli, dont la direction générale est perpendiculaire à l'axe des  $\nu$  et qui aboutit en un point de plissement situé sur la surface; en d'autres termes il nous fait admettre une continuité entre les états gazeux et solide.

Dans toutes ces considérations, nous ne nous sommes pas encore demandé si les états que nous avons admis pour combler la lacune entre

---

<sup>1)</sup> Nous attribuons aux grandeurs  $a$  et  $b$  de v. d. WAALS la signification la plus large que ce savant leur a donnée.



les deux états d'aggrégation à l'intérieur du pli (pour la région hors du pli, voir § 2) sont bien des *états d'équilibre, instables* ou autres. Nous n'avons donné aucune raison pour qu'il en soit ainsi, et, pour autant que nous sachions, aucun des autres auteurs qui se sont représenté de pareils états <sup>1)</sup> ne l'a fait. En parlant de la vapeur, nous avons fait remarquer tantôt que, du côté de l'état solide d'un corps, on n'a pas encore observé d'états métastables entre l'état solide d'une part et les états gazeux et liquides d'autre part. Entre les états gazeux et liquides ces états s'observent fréquemment et d'une façon très nette; aussi occupent-ils une place très importante dans la théorie de VAN DER WAALS.

Il est donc probable que M. VAN DER WAALS n'a jamais traité, dans ses écrits, la continuité des états gazeux et solide, et l'a passée sous silence avec intention, parce qu'il n'est pas permis d'introduire dans la théorie les états intermédiaires que nous venons de considérer tantôt, aussi longtemps qu'on n'a pas montré, — comme M. VAN DER WAALS l'a fait pour les états intermédiaires entre la vapeur et le liquide —, que ces états intermédiaires peuvent être traités comme des états d'équilibre. Mais nous ne nous proposons pas de trouver „l'équation d'état de la molécule” en partant d'un certain mécanisme donné; nous voulons tout simplement chercher pour cette équation une forme empirique, déduite par induction des faits connus. Dans ces conditions nous devons recourir comme indications aux analogies les plus évidentes, et il ne nous est pas permis de nous écarter des hypothèses les plus simples sans raisons bien établies. Quand on admet des molécules variables, il n'est pas impossible qu'il puisse exister, pour l'entropie et le volume, d'autres états d'équilibre que ceux déjà déduits par M. VAN DER WAALS dans son équation d'état, basée sur la théorie du mouvement cyclique. Pour pouvoir attribuer une signification à quelques-uns des états, que cette possibilité nous permet de prévoir, nous sommes bien obligés de supposer que, d'une façon ou d'une autre, des forces puissent agir sur le mécanisme impondérable aussi bien que sur le mécanisme pondérable de la matière. De cette façon il nous sera possible d'obtenir des valeurs de  $\eta$  aussi bien que de  $v$  pour lesquelles la matière peut être maintenue homogène, alors qu'en réalité cela n'a pas lieu. L'introduction de l'hypothèse que l'entropie puisse être maintenue constante pour n'importe quelle valeur ne constitue pas une diffi-

<sup>1)</sup> Voir spécialement OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie.

culté; nous ne faisons qu'étendre au mécanisme impondérable ce qui est déjà admis pour le mécanisme pondérable, quand on suppose que la substance reste homogène dans un volume constant, dans les circonstances labiles de VAN DER WAALS.

Nous nous sommes donc proposé de figurer sur un modèle les parties de la surface de GIBBS expérimentalement connues, pour des substances qui existent à l'état solide, d'ajouter à ces portions les régions de vapeur et de liquide d'après M. VAN DER WAALS, et de combiner le domaine ainsi obtenu avec la crête solide, de telle façon que les isothermes sur la surface de GIBBS diffèrent aussi peu que possible de l'isotherme *non-modifiée* de VAN DER WAALS, et que *l'allure des isothermes en projection  $\eta v$  soit aussi simple que possible*. Nous avons exclu e. a toute représentation d'états où  $T = 0$ , sauf pour  $\eta = -\infty$ , et nous avons supposé qu'à chaque système de valeurs de  $\eta$  et  $v$  ne correspond qu'une seule valeur de  $\varepsilon$ .

Il est évident que, formulé de cette façon, le problème ne va pas plus loin que la recherche d'une fonction continue qui coïncide avec la surface de GIBBS, sur la portion connue, et qui satisfait à un critérium de simplicité donné, dont nous espérons d'ailleurs qu'il sera heureusement choisi à un point de vue physique. Mais précisément par cette restriction la solution du problème a une certaine valeur et constitue une suite à l'étude relative au développement en série de l'équation d'état <sup>1)</sup>.

Là aussi le but direct était d'obtenir une combinaison numériquement exacte des données expérimentales, relatives aux propriétés thermodynamiques de la substance considérée. Nous n'y avons pas introduit l'état solide afin de ne pas embrasser un champ trop étendu. Moyennant cette restriction, on a vu que toutes les observations relatives à des substances normales pouvaient être représentées par une série, abrégée sous forme de polynôme, suivant les puissances de  $\frac{1}{v}$ ; il a été possible

par là de trouver des valeurs exactes pour  $p$ , pour  $\eta = \int \frac{dp}{dt} dv$ , pour  $\varepsilon = \int \left( T \frac{dp}{dt} - p \right) dv$  (et pour d'autres grandeurs auxiliaires encore telles que  $\psi = -\int p dv$ ) pour tous les états dans l'étendue de la région considérée, sans que les calculs fussent bien laborieux.

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 6, 874, 1901.

L'extension de cette idée à des substances associées était nécessairement exclue, puisque la loi des états correspondants a servi de base à ces développements. L'existence d'un maximum de densité pour l'eau n'empêche donc pas qu'il soit possible, dans la représentation de l'état liquide, d'exprimer en général  $p$ , donc aussi  $\eta$ , par une isotherme développée suivant les puissances de  $\frac{1}{v}$ . La question de savoir si la relation entre  $\eta$  et  $v$ , qui résulte du mécanisme des états liquide et gazeux, peut être rendue *en général* en exprimant  $\eta$  par les puissances de  $\frac{1}{v}$  pouvait être laissée de côté. Mais maintenant que nous nous proposons d'introduire l'état solide dans le polynôme employé jusqu'ici, et probablement utilisable pour notre but moyennant quelques changements, nous rencontrons cette difficulté que pour plus d'une substance la solidification est accompagnée d'une augmentation de volume. Pour l'eau, qui en est encore une fois l'exemple le mieux connu, la question sera examinée plus en détail aux §§ 3 et 4. Mais, même si dans ce cas le phénomène ne pouvait pas être expliqué par une association des molécules, comme nous le supposons, et même si la connaissance complète du mécanisme de l'état solide fournissait pour l'isotherme des trois états une relation implicite entre  $\eta$  et  $v$ , dans une portion du domaine  $\eta$  resterait néanmoins exprimable par une fonction monodrome de  $v$ . Il nous paraît parfaitement possible, à priori, que les substances normales nous fournissent des exemples de cas où, dans toute l'étendue du domaine à considérer,  $p$  puisse être développé empiriquement suivant des puissances de  $\frac{1}{v}$ .

La surface de GIBBS, que nous avons construite pour cette première classe de substances, nous donnera des systèmes assez probables de valeurs de  $p$  et  $v$  relatives à l'isotherme dans le pli liquide-solide, et nous permettra peut-être de déduire des valeurs utilisables pour les coefficients du viriel, c. à d. pour les coefficients d'un polynôme :

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots\dots\dots$$

Si nous nous demandons quelle sera la valeur de ces coefficients, nous établissons un deuxième lien entre la présente étude et la précédente. Car dans l'étude précédente on a vu que pour des substances différentes

les valeurs réduites des coefficients du viriel sont à peu près, mais non tout à fait les mêmes. Or, ce sont précisément les différences entre ces coefficients  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{C}$  etc. qui font connaître la façon dont les substances s'écartent de la loi des états correspondants. Ces différences expriment des actions moléculaires que l'on ne saurait ramener à d'autres, ou représenter par d'autres partant de points homologues, et qui, satisfaisant à la similitude mécanique <sup>1)</sup>, font que la matière suit la loi des états correspondants. Quand on exprime l'état solide au moyen des grandeurs réduites de la substance, on trouve que pour cet état les écarts sont considérables entre les divers corps. C'est donc que dans cet état se font surtout sentir les actions non mécaniquement semblables, émanant de points qui ne sont pas homologues. S'il est donc possible d'embrasser dans une même expression polynomiale, pour diverses substances, l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide, il est certain qu'il se présentera dans les coefficients d'ordre élevé, pour diverses substances, des différences considérables. On peut d'ailleurs s'attendre à ce que, dans les coefficients inférieurs du viriel, s'observent des différences du même genre, bien que plus petites. De cette manière, dans la comparaison de deux substances, les écarts de la loi des états correspondants seraient nettement mis en rapport avec les particularités de l'état solide pour chacun de ces deux corps.

Et comme les coefficients du viriel font connaître encore les écarts de la loi de MARIOTTE-GAY LUSSAC, on peut dire que les écarts de cette loi ne permettent pas seulement de prédire les propriétés de l'état liquide, comme nous l'a appris M. VAN DER WAALS, mais même celles de l'état solide. D'ailleurs, on trouvera quelque rapport entre les écarts dont il est question ici et les propriétés de l'état solide dans les derniers développements de M. VAN DER WAALS sur l'équation d'état suivant la théorie des mouvements cycliques.

§ 2. Le raccordement aussi parfait que possible de la portion connue de la crête solide avec la crête liquide, au moyen d'une surface continue, ressemble assez bien au tracé de la ligne continue par laquelle M. J. THOMSON reliait l'état liquide à l'état gazeux, conformément aux expériences d'ANDREWS. Il y a cependant une différence importante. M. THOMSON pouvait partir de l'existence d'un point critique, tandis

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, 30, 112, 1896.

que l'existence d'un passage continu de l'état d'aggrégation solide à l'état liquide n'a pas été prouvée expérimentalement. Quelques auteurs ne sont pas convaincus que cette continuité existe et même M. TAMMANN la nie-t-il formellement pour ce qui regarde les modifications cristallines. Si les raisonnements théoriques de M. TAMMANN étaient décisifs, il serait établi dès à présent que nous n'avons fait qu'obtenir une interpolation purement empirique, alors que nous croyons avoir construit un groupe d'états intermédiaires, probables à priori pour des raisons d'ordre physique.

Mais les objections de M. TAMMANN ne sont rien moins que concluantes. Tout comme nos considérations elles reposent sur des extrapolations hors du domaine de l'observation, et il y a plus d'une raison pour laquelle notre extrapolation est plus probable que la sienne. Et d'abord, la façon dont M. TAMMANN combine la ligne de fusion de l'eau, c. à d. d'une substance associée, avec celle des autres substances, comme si elles représentaient deux cas qui passent l'un dans l'autre par variation de la pression et de la température, mérite immédiatement d'être sérieusement critiquée. Nous n'avons pas à nous inquiéter des conclusions tirées de cette manière de voir, aussi longtemps que nous excluons les substances associées et d'autres de nature peut-être plus complexe encore. Au lieu de donner immédiatement une représentation générale de cas aussi différents en principe, nous nous bornons à considérer les groupes de substances les plus simples.

C'est pour ces substances-là que nous avons formé la représentation que nous allons tâcher de rendre admissible dans ce qui suit.

Bien que le phénomène de la surfusion ne se manifeste que d'une façon assez restreinte, nous admettrons, d'accord avec M. TAMMANN, que la crête liquide s'étend jusqu'à des températures très basses (provisoirement nous supposerons même qu'elle s'étend jusqu'au zéro absolu); et qu'à mesure qu'on s'avance sur cette crête, vers des températures plus basses, on se rapproche de plus en plus de l'état vitreux, en passant par des états dont la durée de relaxation devient de plus en plus grande. En faisant une pareille hypothèse nous ne nous mettons pas en désaccord avec les faits. Mais nous sommes d'avis qu'il n'est pas tout à fait impossible que sur cette crête vitreuse on voie apparaître des propriétés cristallines, p. ex. à des températures très basses. Il n'y a d'ailleurs aucune raison pour que l'existence d'une pareille crête exclue l'existence d'autres crêtes encore du même genre, réunissant des états amor-

phes où il s'est produit d'autre façon un équilibre entre l'entropie et le volume. Il y a en effet lieu de se demander si l'on n'a pas réuni sous le même nom de substance amorphe des structures très différentes d'états solides; il ne semble donc pas qu'il soit nécessaire qu'un état amorphe soit précisément situé sur la crête où l'on rencontre le liquide à une température relativement élevée. Quant à l'allure des crêtes cristallines, notre représentation toute entière des crêtes nous conduit à considérer, dans les cas les plus simples, une juxtaposition de la crête cristalline à la crête liquide jusqu'à de très basses températures comme plus probable que la figure en forme d'anneau de M. TAMMANN (voir § 4).

Pour ce qui regarde le processus de la transformation continue de l'état cristallin dans l'état gazeux (liquide, au-dessous de la température critique liquide-gaz) nous croyons que, bien loin d'être incompatible avec l'idée générale que nous nous faisons des forces moléculaires, il en résulte pour ainsi dire tout naturellement. Il serait même possible de l'accorder parfaitement avec nos idées, si la différence caractéristique entre deux crêtes consistait en une différence de densité et d'entropie (chaleur spécifique), au point que l'existence de chacune de ces modifications à l'état cristallin ou amorphe fût une circonstance d'importance secondaire au point de vue thermodynamique, et qu'il fût permis, dans un premier examen des propriétés des phases solides, de négliger cette différence de structure par rapport aux différences de densité et d'entropie.

Quoi qu'il en soit, nous sommes bien obligés d'admettre que la forme cristalline prend naissance parce que, sous l'action de forces émanant de centres qui ne sont pas homologues dans chaque molécule, ces dernières s'orientent et se disposent de préférence dans certaines directions. Pour des densités et des entropies différentes ces forces directrices et ordinatrices seront donc différentes aussi, ce qui entraînera une différence dans l'orientation et la disposition les plus probables, et fera donc que la forme cristalline pourra varier d'une modification à une autre.

Mais, à mesure que la température s'élèvera, l'augmentation de l'énergie de vibration effacera de plus en plus l'orientation et la disposition moyennes et on se rapprochera d'une orientation et d'une disposition qui en moyenne seront les mêmes dans tous les sens, bien qu'il restera toujours des groupes qui auront conservé l'orientation et la disposition primitives. En particulier, si l'on expose à une température plus élevée deux phases coexistantes, l'une gazeuse, l'autre solide, on devrait, une fois cette représentation admise, introduire des hypothèses particulières

pour faire comprendre comment les deux phases ne deviennent pas identiques et pourquoi il n'existe pas de continuité entre ces deux états. Il est d'ailleurs indifférent que la température où l'identité est atteinte soit supérieure ou inférieure à celle du point critique liquide-gaz. Et on ne voit pas pour le moment pourquoi la portion doublement convexe de la surface de GIBBS, qui contient donc nécessairement des états d'équilibre, ne pourrait pas être prolongée jusqu'à de hautes températures et de grandes densités, de manière à embrasser le pli aboutissant au point critique.

Une circonstance qui est tout à fait en harmonie avec nos considérations du § 1, c'est que dans les phases gazeuses d'une substance, qui existe aussi à l'état solide, on trouvera à tout instant des groupes moléculaires (dont les individus constituants changeront continuellement) où se font sentir ces actions particulières, entre des points non-homologues <sup>1)</sup>, qui prédominent dans l'état solide. Au-dessous d'une certaine température on devrait donc considérer comme cristallines, pendant des durées excessivement courtes, certaines portions de la masse gazeuse. Nous ne faisons donc pas autre chose qu'imiter les considérations de M. BOLZMANN quand, en déterminant la distribution d'équilibre la plus probable, nous avons en vue non seulement une répartition déterminée des densités et des vitesses, mais encore une répartition de l'orientation et de la disposition.

A diverses reprises nous avons parlé de l'existence de plusieurs crêtes, qui se succèdent sur la surface de GIBBS du côté des petits volumes. Cela nous paraît être le cas normal. Il est probable que pour la plupart des corps nous ne connaissons pas encore toutes les modifications solides. Si l'on songe d'ailleurs qu'une petite modification dans l'allure des isothermes peut avoir comme conséquence qu'une des crêtes s'élève, oui ou non, au-dessus d'une autre et devient donc plus ou moins stable, il n'est pas probable que nous ayons appris à connaître, pour les diverses substances, précisément ces modifications-là qui appartiennent à des crêtes correspondantes. Il est donc parfaitement possible que, si nous connaissons les diverses substances à l'état solide dans leurs diverses modifications, les divergences ne seraient pas aussi grandes qu'elles le paraissent en ce moment. Enfin, il semble que la possibilité ne soit pas exclue qu'il existe plusieurs crêtes liquides où, à mesure

<sup>1)</sup> Voir REINGANUM, *Drude's Ann.*, 10, 334, 1903.

que la température s'abaisse, la durée de relaxation ne s'élève pas encore jusqu'à la valeur requise pour l'état solide, mais où des états d'équilibre sont néanmoins réalisables, de sorte qu'une pareille substance pourrait exister en deux modifications liquides.

La raison pour laquelle un pareil phénomène n'a jamais été observé et celle qui fait que les diverses modifications solides sont cristallines de préférence devraient encore une fois être fournies par une théorie de l'état solide.

§ 3. D'après les principes que nous venons de développer nous avons construit trois modèles de surfaces de GIBBS.

Nous l'avons fait en premier lieu pour une substance idéale, dont les propriétés seraient à peu près celles de l'anhydride carbonique, qui satisferait à l'état liquide à l'équation primitive de VAN DER WAALS et qui existerait en outre sous forme d'une modification solide (cristalline). De la surface de GIBBS qui, d'après nos idées, s'appliquerait à cette substance, nous n'avons représenté que la portion où l'on observe la ligne de fusion. Nous l'avons construite surtout pour donner une idée nette de la façon dont nous concevons l'état solide.

Admettant maintenant que ce modèle rend compte d'une façon exacte, en principe, des particularités du passage de l'état solide à l'état liquide, nous avons construit encore deux autres modèles qui se rapportent réellement à  $CO_2$ , et où nous avons rendu aussi fidèlement que possible, avec leur valeur numérique, toutes les propriétés thermodynamiques connues de ce corps.

Un de ces modèles représente la surface complète pour  $CO_2$ ; seuls l'état de gaz idéal et le domaine relatif aux températures très basses ont été coupés.

Le second représente, à une échelle de la grandeur voulue, le domaine où s'opère la transition des diverses modifications à petit volume.

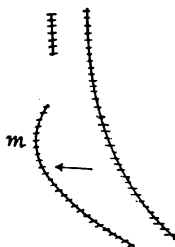


Fig. 5.

Enfin, nous avons encore achevé un modèle qui prouve suffisamment que la façon dont se comporte une substance aussi compliquée que l'eau pourra également être représentée de la manière dont nous opérons. Nous sommes notamment d'avis que l'écart présenté par cette substance peut être mis en relation, d'une façon assez naturelle, avec l'association. Par cette association, en effet, une crête liquide qui sans cela satisferait assez bien à l'équa-



tion de VAN DER WAALS est généralement déplacée du côté des petits volumes et vers le haut. Cette déformation est représentée schématiquement fig. 5, en projection *n v*. A droite on voit la crête d'après M. VAN DER WAALS, non encore modifiée, indiquée par les hachures, traversée par la ligne connodale des phases coexistant avec la vapeur. A gauche la crête déformée est de nouveau figurée par des hachures, et nous y avons encore une fois tracé les deux parties de la connodale liquide-vapeur (malheureusement nous avons omis de figurer la portion de raccordement). En *m* est situé le maximum de densité de l'eau sous sa propre pression. Le modèle provisoire que nous avons construit devait uniquement servir à montrer comment on peut rendre compte des propriétés les plus prononcées de  $H^2O$ , en considérant la crête de la glace comme une crête solide ordinaire sur la surface  $H^2O$  et la crête liquide comme déformée par l'association, d'une manière propre à ce dernier processus.

Nous espérons obtenir bientôt des modèles qui représenteront le passage de diverses modifications ou de divers états allotropiques les uns dans les autres, ainsi que les particularités des phénomènes de dilatation; et nous pensons qu'ils feront mieux comprendre le caractère thermodynamique de diverses substances, ou du moins qu'ils en donneront une meilleure idée générale. Mais, comme il se présente ici des questions relatives non seulement à l'association, mais encore à des mélanges, à des solutions saturées etc., toutes questions qui ne sont pas résolues du jour au lendemain, nous avons cru que les résultats déjà obtenus formaient un tout suffisamment complet pour le publier.

Et maintenant que nous avons fait comprendre le but de notre travail, il ne nous reste plus qu'à donner une description plus détaillée des modèles et à faire voir que ces surfaces permettent réellement de retrouver les données expérimentales.

## I. LE PLI SOLIDE-LIQUIDE SUR LA SURFACE DE GIBBS.

*(Représentation de la continuité des états solide et gazeux).*

La chaleur spécifique de la substance idéale à l'état gazeux, nous l'avons posée égale à la moitié de celle de l'anhydride carbonique liquide; comme chaleur spécifique à l'état solide, nous avons pris celle

que l'on trouve pour l'anhydride carbonique, d'après la loi de NEUMANN. A l'état liquide et à l'état gazeux la substance suit l'équation d'état de VAN DER WAALS pour l'anhydride carbonique. Il paraissait utile de donner de ce modèle (pl. I, fig. 1) une idée générale en le représentant de trois manières: vu de face, vu de profil et vu d'au-dessus, (pl. II, figg. 1, 2, 3, 4); ces projections, où les lignes  $\eta = \text{const.}$ ,  $v = \text{const.}$ ,  $T = \text{const.}$  sont pointillées, tandis que les lignes  $p = \text{const.}$  sont ponctuées, n'ont pas besoin de plus ample explication. La ligne connodale liquide(gaz)-solide a été tracée en trait plein et les phases correspondantes ont été reliées par des fils d'acier.

La différence de principe entre notre manière de voir et celle de M. TAMMANN se reconnaît immédiatement quand on compare la fig. 2,



Fig. 6.



Fig. 7.

de la pl. II, donnant l'aspect du modèle vu d'au-dessus, avec la fig. que l'on trouve dans DRUDE'S *Ann.*, T. 3, p. 190.

Notre modèle peut encore servir à établir une comparaison entre notre manière de voir et celle qui est exprimée dans la figure schématique bien connue de MAXWELL (*Theory of Heat*, p. 207). La projection verticale peut assez bien être comparée avec cette dernière figure dans la portion qui se rapporte aux petits volumes. Pour examiner comment, dans notre modèle, le pli vapeur se raccorde avec cette portion, on n'a qu'à recourir à la fig. 2 de la pl. II. La différence principale réside dans la différence de forme de la ligne spinodale, dans la représentation de MAXWELL et dans la nôtre. Cette ligne est représentée fig. 6 conformément à nos idées, fig. 7 d'après celles de MAXWELL. Pour nous, la ligne spinodale se compose de deux portions, qui restent séparées jusqu'à des températures très basses ( $T=0$ ); pour MAXWELL il se forme un pli latéral. En particulier, l'allure que MAXWELL a donnée aux isothermes est très peu probable. Déjà

dans le pli vapeur les isothermes présentent, d'après lui, un point d'inflexion, et cette circonstance est absolument en désaccord avec l'équation d'état de M. VAN DER WAALS, dont on a reconnu qu'elle rendait, d'une façon qualitativement exacte, la façon dont se comportent les vapeurs et les liquides.

II. LA SURFACE DE GIBBS POUR CO<sup>2</sup>.

(Modèle pour un aperçu général).

Ce modèle a été construit à l'aide de l'équation d'état empirique dont il a été question plus haut; nous avons fait usage des formules suivantes de thermodynamique, établies antérieurement (T. 5, p. 665 de ces Archives).

$$\begin{aligned} \epsilon_{vT} - \epsilon_c &= \int_{T_c}^T c_v dT' + \int_{v_c}^v \left( T' \frac{dp}{dT'} - p \right) dv + \int_{T_c}^T \left( T' \frac{dp}{dT'} - p \right) dv \\ \eta_{vT} - \eta_c &= \int_{T_c}^T \frac{c_v}{T'} dT' + \int_{v_c}^v \left( \frac{dp}{dT'} \right) dv + \int_{T_c}^T \left( \frac{dp}{dT'} \right) dv \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} \epsilon &= c_v (T - T_c) - p_c v_c \frac{b_2 + 2b_3 + 4b_4}{\lambda^2} - \frac{p_c v_c c_2 + 2c_3 + 4c_4}{2\lambda^3} \\ &\quad - \frac{p_c v_c b_2 + 2b_3 + 4b_4}{4\lambda^5} + \frac{p_c v_c^2 b_2 + 2b_3 + 4b_4}{v\lambda^2} + \\ &\quad + \frac{p_c v_c^3 c_2 + 2\frac{c_3}{t} + 4\frac{c_4}{t^3}}{2v^2\lambda^3} \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \eta &= c_v l \frac{T'}{T_c} + \frac{p_c v_c A_0 \alpha}{T_c \lambda} l \frac{v}{v_c} + \frac{p_c v_c b_1 - b_3 - 3b_4}{T_c \lambda^2} + \\ &\quad + \frac{p_c v_c c_1 - c_3 - 3c_4}{2T_c \lambda^3} + \frac{p_c v_c b_1 - b_3 - 3b_4}{4T_c \lambda^5} - \\ &\quad - \frac{p_c v_c^2 b_1 - b_3 \frac{1}{t} - 3\frac{b_4}{t^3}}{T_c v \lambda^2} - \frac{p_c v_c^3 c_1 - \frac{c_3}{t} - \frac{3c_4}{t^3}}{2T_c v^2 \lambda^3} \end{aligned} \tag{2}$$

Comme chaleur spécifique  $c_v$  dans l'état gazeux idéal nous avons pris  $0,17419 \cdot 10^5 = 71,2 \times 10^5$  <sup>1)</sup>, et nous l'avons considérée comme constante. Nous avons pris comme constantes critiques :

$$T_c = 304,5^\circ, \quad p_c = 73.1014 \cdot 10^3 = 740 \cdot 10^5 \frac{\text{gr.}}{\text{cm. sec.}^2}$$

d'après les expériences de M. AMAGAT, et en appliquant la loi du diamètre rectiligne nous avons déduit des expériences de MM. KUENEN et ROBSON <sup>2)</sup>

$$v_{yc} = 2,20 \frac{\text{cm.}}{\text{gr.}}$$

Ces valeurs critiques donnent

$$\lambda = 0,001044.$$

A l'aide de (1) et (2) nous avons déterminé

a) cinq points appartenant à l'état gazeux idéal, en prenant  $v_y = 180$ :

1. pour $t = 0,40$	$v_y = 180$ $\eta = 43,1 \times 10^5$ $\varepsilon = 300 \times 10^5$
2. pour $t = 0,60$	$v_y = 180$ $\eta = 71,8 \times 10^5$ $\varepsilon = 46 \times 10^7$
3. pour $t = 0,68$	$v_y = 180$ $\eta = 81 \times 10^5$ $\varepsilon = 64 \times 10^7$
4. pour $t = 1$	$v_y = 180$ $\eta = 108 \times 10^5$ $\varepsilon = 133 \times 10^7$
5. pour $t = 1,18$	$v_y = 180$ $\eta = 120 \times 10^5$ $\varepsilon = 173 \times 10^7$

b) deux points sur la branche gazeuse de la ligne connodale, pour lesquels les valeurs de  $v$  et  $T$  ont été empruntées à KUENEN et ROBSON (*loc. cit.*).

<sup>1)</sup> Ce qui est à peu près la valeur donnée par REGNAULT.

<sup>2)</sup> KUENEN et ROBSON, *Phil. Mag.*, 6, 149, 1902.

6. pour $t = 0,714$	$v_y = 74$
	$\eta = 65 \times 10^5$
	$\varepsilon = 61 \times 10^7$
7. pour $t = 0,68$	$v_y = 113$
	$\eta = 70 \times 10^5$
	$\varepsilon = 57 \times 10^7$

Le premier point appartient au point triple gaz-liquide-solide.

c) Les points de l'état liquide correspondant à 6 et 7 ont été calculés à l'aide de la chaleur de vaporisation, au moyen des données de MM. KUENEN et ROBSON. Nous avons trouvé :

8. pour $t = 0,714$	$v_y = 0,85$
	$\eta = -102 \times 10^5$
	$\varepsilon = -262 \times 10^7$
9. pour $t = 0,68$	$v_y = 0,83$
	$\eta = -122 \times 10^5$
	$\varepsilon = -304 \times 10^7$

De la même manière nous avons fait usage de la chaleur de fusion pour trouver un point appartenant à l'état solide :

10. pour $t = 0,714$	$v = 0,68$
	$\eta = -187 \times 10^5$
	$\varepsilon = -446 \times 10^7$

Le modèle (Pl. I, fig. 2) a été construit en prenant

la valeur de $r$ en cm.	=	$\frac{1}{3}$	de la valeur numérique calculée
" " $\eta$ "	=	$\frac{1}{10^6}$	" " "
" " $\varepsilon$ "	=	$\frac{1}{2 \cdot 10^8}$	" " "

Comme il existe d'après M. TAMMANN deux modifications solides de  $CO_2$ , nous avons dû introduire, à côté de la crête liquide, deux crêtes solides (Pl. I, fig. 2). Nous avons admis que les états, considérés comme 2<sup>e</sup> modification par M. TAMMANN, sont situés entre les états liquides et ceux de la 1<sup>re</sup> modification. Nous nommons donc la

2<sup>e</sup> modification de TAMMANN la modification *A* et la 1<sup>ère</sup> de TAMMANN la modification *B*. La raison pour laquelle nous avons donné aux deux modifications solides une pareille situation relative est la suivante. M. TAMMANN <sup>1)</sup> a déterminé la courbe de fusion aussi bien pour la modification *A* que pour la modification *B*, ainsi que la courbe de transformation des deux états solides. Il a trouvé (fig. 1) que les valeurs de

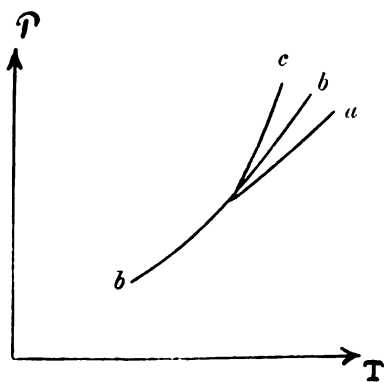


Fig. 8.

$\frac{dp}{dt}$  sont les plus grandes pour les points de la courbe d'équilibre *c*, les plus petites pour la courbe de fusion *a* de la modification *A*, tandis que les valeurs relatives à la courbe de fusion de la modification *B* sont comprises entre les deux. Ces circonstances se déduisent de notre modèle en vertu de la situation que nous avons choisie pour les crêtes, et on pourrait se convaincre aisément que, si

nous avions pris une autre disposition, les valeurs de  $\frac{dp}{dt}$  relatives aux trois courbes n'auraient pas pu s'accorder avec les observations de M. TAMMANN, en même temps qu'avec l'exigence de donner aux courbes de température une allure aussi simple que possible. Nous sommes donc d'avis que la situation que nous avons choisie pour les crêtes est conforme aux observations, ce qui revient à dire que le volume spécifique de la modification *A* est plus grand que celui de *B*.

Nous avons indiqué sur le modèle la courbe connodale pour les états liquide et gazeux (courbe *GL*), ainsi que la branche vapeur de la connodale pour l'état gazeux et la modification *B* (courbe *GL<sub>B</sub>*). Les trois points appartenant au point triple gaz-liquide-solide *B* ont été réunis deux à deux au moyen de fils d'acier. La courbe pointillée passant par ces trois points est l'isotherme du point triple; à quelque distance de celle là on voit l'isotherme critique. La courbe ponctuée est la courbe de pression du point triple. D'après les observations de M. TAMMANN,

<sup>1)</sup> TAMMANN, *Ann. Phys. u. Chem.*, 68, 553, 1899.

l'état solide de ce point triple appartient à la modification  $B$  et la crête de la modification  $A$  (Pl. II, fig. 5) est située au-dessous du plan fondamental du point triple déterminé par MM. KUENEN et ROBSON. Il n'est pas possible de mener à notre modèle un plan tangent touchant la surface en plus de trois points; cela est conforme à la règle des phases. Outre le point triple dont il vient d'être question, on peut encore en trouver deux autres sur notre modèle, savoir le point triple gaz-liquide-solide  $A$  et le point triple des deux modifications  $A$  et  $B$  avec l'anhydride carbonique liquide, dont l'existence a été rendue probable par les observations de M. TAMMANN.

Si l'on compare notre modèle avec un autre construit d'après l'équation de VAN DER WAALS, on trouve que sur le nôtre la crête liquide s'élève plus rapidement, à partir de la température critique, vers les basses températures; cela résulte du fait que sur le modèle de M. VAN DER WAALS la chaleur spécifique du liquide est trop petite. Dans ce dernier modèle, la pente moins raide de la crête liquide a encore comme conséquence une valeur trop petite de la chaleur de vaporisation.

### III. LA SURFACE DE GIBBS POUR $CO_2$ AUX GRANDES DENSITÉS.

*(Modèle spécial pour les états liquides et solides.)*

Dans le modèle général nous avons admis que la chaleur spécifique sous volume constant était constante dans l'état gazeux idéal. En construisant le modèle spécial que nous allons décrire maintenant nous avons tenu compte de la variabilité de  $c_p$ . REGNAULT et E. WIEDEMANN ont déterminé pour  $CO_2$  à diverses températures la valeur de  $c_p$  sous 1 atm. de pression, et ils en ont représenté la variation avec  $T$  par des formules empiriques. Les résultats des deux auteurs concordent bien. Si l'on calcule, à l'aide de l'équation d'état empirique, quelle est à  $0^\circ C.$  la correction que l'on doit apporter à  $c_p$ , sous 1 atm., pour trouver la valeur de  $c_p$  dans l'état gazeux idéal, on trouve 0,003 cal., une correction plus petite que les erreurs d'observation possibles. Et pour des températures plus hautes la correction devient plus petite encore. De même, en calculant quelle correction on doit apporter à la chaleur spécifique de l'éther, observée par E. WIEDEMANN, pour en déduire la

valeur de  $c_p$  relative à l'état gazeux idéal, nous avons trouvé qu'elle était négligeable. On voit d'après cela que les formules, établies par REGNAULT et E. WIEDEMANN pour la chaleur spécifique des gaz et des vapeurs, sont applicables avec une précision suffisante à l'état gazeux idéal. Cela contredit l'assertion de M. LEDUC <sup>1)</sup>, que pour les substances satisfaisant à la loi des états correspondants  $c_p$ , aussi bien que  $c_v$  seraient constants dans l'état de gaz parfait. Au moyen des valeurs expérimentales de  $c_p$  et de la relation connue  $c_p - c_v = \frac{R}{m}$ , nous avons calculé la valeur de  $c_v$  et sa variation avec la température.

Les valeurs de  $c_v$  une fois obtenues, nous avons cherché quelles corrections devaient être apportées aux équations (1) et (2) pour tenir compte de la variabilité de  $c_v$ . Nous sommes arrivés ainsi aux nouvelles valeurs suivantes, relatives aux points de la branche liquide qui correspondent à  $t = 0,714$  et  $t = 0,68$ , et au point de l'état solide appartenant au point triple:

points de l'état liquide

I. pour $t = 0,68$	$v = 0,83$
	$\eta = - 117 \times 10^5$
	$\varepsilon = - 256 \times 10^7$
II. pour $t = 0,714$	$v = 0,85$
	$\eta = - 96 \times 10^5$
	$\varepsilon = - 245 \times 10^7$

point de l'état solide

III: pour $t = 0,714$	$v = 0,676$
	$\eta = - 180 \times 10^5$
	$\varepsilon = - 420 \times 10^7$

Il fallait maintenant fixer encore le domaine liquide sous les hautes pressions, et en premier lieu nous devons déterminer les valeurs de  $c_v$  dans ce domaine. On y arrive par la formule :

$$c_p - c_v = T \int_v^p \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} dv,$$

<sup>1)</sup> LEDUC, Recherches sur les gaz. Paris, 1898 et 1899.



qui peut s'écrire

$$c_v - c_V = \frac{T \cdot v_c p_c}{T_c^2} \left\{ -\frac{d^2 \mathfrak{B}}{dt^2} \frac{v_c^2}{\lambda^2 v^2} - \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathfrak{C}}{dt^2} \left( \frac{v_c}{\lambda v} \right)^3 - \frac{1}{4} \frac{d^2 \mathfrak{D}}{dt^2} \left( \frac{v_c}{\lambda v} \right)^5 - \right. \\ \left. - \frac{1}{6} \frac{d^2 \mathfrak{E}}{dt^2} \left( \frac{v_c}{\lambda v} \right)^7 - \frac{1}{8} \frac{d^2 \mathfrak{F}}{dt^2} \left( \frac{v_c}{\lambda v} \right)^9 \right\}$$

quand on introduit la valeur de  $p$  donnée par l'équation d'état empirique. Pour  $t = 0,897$  ou  $T = 273$  et  $v = 1,020$  il vient

$$c_v - c_V = 0,0432;$$

ou bien, comme pour  $T = 273$   $c_V = 0,1431$ ,

$$c_v = 0,1863.$$

Nous avons calculé ensuite, pour la même valeur de  $v$  (savoir 1,020) mais pour  $t = 1$ , le point correspondant du domaine liquide. Nous y sommes arrivés encore une fois à l'aide des équations (1) et (2), mais il fallait maintenant introduire déjà dans les calculs le terme  $\mathfrak{D}$  de l'équation d'état. Nous avons trouvé

IV. pour  $t = 1$   $v_y = 1,020$

$$\eta = \eta_{T_{cv}} = -42,10 \times 10^5$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{T_{cv}} = -115 \times 10^7.$$

Si nous admettons que la différence des chaleurs spécifiques à volume constant, relatives à l'état gazeux parfait et au volume  $v = 1,020$  (à la même température), reste constante et égale à  $k$ , il vient

$$\varepsilon - \varepsilon_{T_{cv}} = \int_{T_c}^T c_p dT - \left( \frac{R}{m} + k \right) (T - T_c),$$

$$\eta - \eta_{T_{cv}} = \int_{T_c}^T \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{R}{m} + k \right) l \left( \frac{T}{T_c} \right).$$

Au moyen de ces relations nous avons encore calculé les points suivants pour  $v = 1,020$  :

G\*

$$\begin{aligned} \text{V. pour } t = 0,864 \quad v_y &= 1,020 \\ \eta &= -53,6 \times 10^5 \\ \varepsilon &= -145 \times 10^7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{VI. pour } t = 1,314 \quad v_y &= 1,020 \\ \eta &= -28 \times 10^5 \\ \varepsilon &= -33 \times 10^7. \end{aligned}$$

Conformément aux données de MM. KUENEN et ROBSON, le premier de ces points est situé sur la branche liquide de la courbe connodale.

En nous servant des points ainsi déterminés, nous avons construit le modèle Pl. I, fig. 3. A cet effet nous avons pris :

la valeur de $\nu = 100$	fois de la valeur numérique
" " $\eta = 2 \times 10^{-6}$	" "
" " $\varepsilon = 10^{-8}$	" "

Nous avons d'ailleurs fait en sorte que le plan tangent eût, aux points déterminés, la juste inclinaison, correspondant à

$$p = - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_{\eta}, \quad T = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} \right)_v,$$

afin que la température et la pression eussent leur valeur réelle.

Sur les projections horizontale et verticale (Pl. II, figg. 5 et 6; la projection sur un plan de profil a été laissée de côté, parce que les courbes de pression et de température n'y étaient plus suffisamment distinctes), représentées à une échelle qui est le quart de celle du modèle même, on reconnaît, sans autre indication, l'allure des courbes  $T = \text{Cte}$ ,  $p = \text{Cte}$ ,  $v = \text{Cte}$ ,  $\eta = \text{Cte}$ , ainsi que la situation des points triples. Nous ferons remarquer l'intersection des courbes connodales  $S_A S_B$  et  $S_L S_B$ , la circonstance que la courbe connodale est enveloppée par l'isotherme, ainsi que le fait que les isothermes et les isobares correspondantes s'entrecoupent. En lisant sur les isothermes les valeurs correspondantes de  $p$  et  $v$ , données par le modèle, on peut construire le diagramme  $p, v$  des isothermes (fig. 9), où l'on voit que les isothermes ont une allure rappelant l'équation d'état de VAN DER WAALS. Le point  $Z_1$  de cette figure correspond au point triple des deux modifications solides avec l'acide carbonique liquide. D'après M. TAMMANN la pression correspondante est 2800 kg. Le point  $KLS_a$  est le point critique

dans la courbe de fusion de la modification *A*. D'après le modèle, la pression y serait 6500 kg. et la température réduite 1,7.

Quant au point critique *GL*, à cette échelle (où l'unité de volume

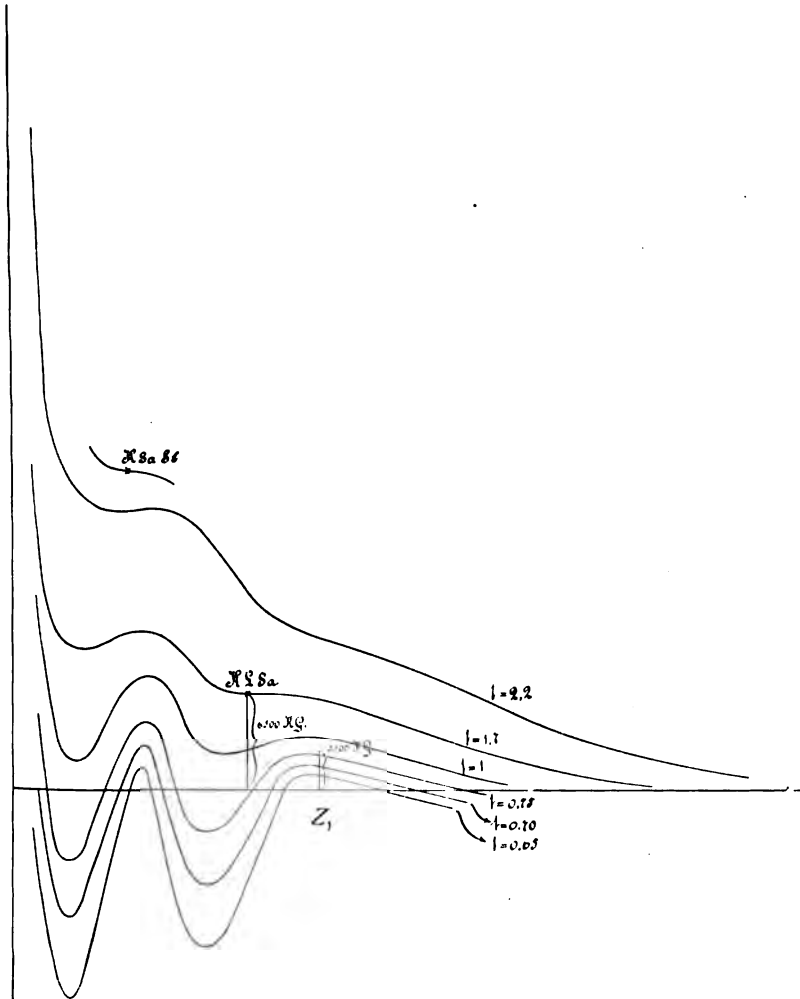


Fig. 9.

est la même que pour Pl. II, figg. 5 et 6) il est situé à la droite, à une distance telle qu'il ne saurait être représenté sur la figure.

Il n'y a pas de point critique pour le passage de *S<sub>B</sub>* à *L*, à cause de

l'existence de la crête  $S_A$  entre les crêtes  $S_B$  et  $L$ . Quand on fait rouler un plan tangent à partir des basses températures, il arrive un moment où la courbe binodale de  $S_B$  et  $L$  perd toute signification physique. On ne peut arriver de façon continue de  $S_B$  à  $L$  qu'en passant par l'état gazeux.

De ce qui précède on peut encore tirer une conséquence importante. S'il y a des substances, dont les molécules subissent par le passage à l'état solide des transformations qui sont mécaniquement semblables à celles qui déterminent les circonstances des deux phases, il faut qu'à l'état solide aussi ces substances satisfassent à la loi des états correspondants. Dans ces conditions, il serait recommandable d'employer, dans des recherches expérimentales relatives à la continuité des états solide et gazeux, la substance avec la pression critique la plus faible possible. Admettons pour un moment qu'à ce point de vue  $H^2$  et  $CO^2$  se conduisent à peu près de même. — pour le moment nous n'avons pas de meilleur exemple à notre disposition —, le point critique solide-gaz devrait être cherché, pour l'hydrogène, vers 1800 atm. et  $-210^\circ$ ; c. à d. que ce point tomberait dans un domaine de pressions et de températures qu'il est possible d'atteindre. Il y a déjà plusieurs années qu'une pareille étude figure au programme du laboratoire de Leyde.

#### IV. LA SURFACE DE GIBBS POUR $H^2O$ AUX HAUTES DENSITÉS.

(*Modèle pour les états d'équilibre entre l'eau et les espèces de glace de M. TAMMANN*).

Pour l'eau l'association entraîne une déformation de la surface de GIBBS, dont nous avons déjà donné, au § 3, le caractère général conformément à nos idées. La forme générale des crêtes une fois représentée, il est possible de fixer plus exactement cette forme à l'aide des données expérimentales. Le modèle que nous avons obtenu de la façon que nous avons décrite a été représenté Pl. I, fig. 4. Ainsi que l'a fait voir M. TAMMANN il existe, à côté de la glace ordinaire (glace I), deux autres espèces encore (glace II et glace III). Les situations relatives des crêtes correspondantes peuvent être déduites des observations de M. TAMMANN, se rapportant au changement de volume et au phénomène calorifique qui accompagnent le passage d'une espèce de glace dans une autre ou en eau. Si nous donnons aux grandeurs qui se

rapportent à cette dernière l'indice 0, et à celles qui sont relatives aux trois espèces de glace les indices 1, 2 et 3, on a, d'après M. TAMMANN, à  $T = 251^\circ$  (point triple eau — glace I — glace III)

$$\begin{aligned}\Delta v_{01} &= 0,14 \\ \Delta v_{03} &= -0,05 \\ \Delta v_{31} &= +0,193 \\ r_{01} &= -73 \text{ cal.} \\ r_{03} &= -70 \text{ ,,} \\ r_{13} &= +3 \text{ ,,}\end{aligned}$$

En outre, M. TAMMANN a trouvé que  $\Delta v_{12}$  est sensiblement égal à  $\Delta v_{13}$ . Nous avons fait l'hypothèse que  $\Delta v_{21}$  est un peu plus grand que  $\Delta v_{31}$ . Nous obtenons ainsi pour l'eau et les espèces de glace les situations relatives données Pl. III, fig. 1. La courbe pointillée représente comme d'ordinaire l'isotherme du point triple eau-glace I-glace III, et la courbe ponctuée l'isobare. Ces courbes, nous ne les avons pas déduites de la Pl. I, fig. 4, où nous n'avons tracé ni les isothermes ni les isobares, parce qu'elles n'ont pas été suffisamment étudiées pour notre but; mais nous avons dessiné (Pl. III) des figures schématiques pour faire continuellement une comparaison avec la surface, chaque fois que nous voulions bien faire saisir les propriétés de cette surface. On peut aisément faire voir que ces propriétés répondent au modèle représenté Pl. I, fig. 4.

Fixons d'abord notre attention sur les modifications 0 et 1. Le long de la courbe binodale  $\frac{dp}{dt}$  est négatif, ainsi qu'on peut d'ailleurs le déduire de notre modèle. Dans la fig. 2 (Pl. III) les droites  $AA'$ ,  $BB'$  etc. relient des phases coexistantes.  $AA'$  se rapporte à une température plus élevée que  $BB'$ , tandis que la pression relative à  $AA'$  est plus élevée que celle relative à  $BB'$ . Si nous prolongeons la ligne de fusion de la glace dans la direction des pressions décroissantes, de sorte que nous finissons par atteindre des pressions négatives, il est probable que pour une valeur déterminée de  $p$ , négative,  $\frac{dp}{dt}$  change de signe et devient positif. De pareilles phases, pour lesquelles  $\frac{dp}{dt} > 0$ , ont été représentées par  $DD'$ ,  $EE'$  et  $FF'$ . En  $G$  on aurait le point critique eau-glace I;

ce point correspondrait donc à une pression négative. M. POYNTING <sup>1)</sup> est arrivé à la même conclusion d'une autre manière. L'existence d'un autre point critique encore, sous une pression positive, à laquelle concluent non seulement M. POYNTING mais encore M. PLANCK <sup>2)</sup>, par une extrapolation linéaire basée sur la variation de la chaleur latente de fusion, que nous donnons également, est rendue impossible par la formation des autres espèces de glace, dont nous allons maintenant parler. Revenons à  $AA'$  et admettons qu'en poursuivant le roulement du plan tangent commun aux crêtes de l'eau et de la glace I jusqu'à  $CC'$ , dans la direction qui conduit à  $BB'$ , on finisse par toucher aussi la crête glace III, notamment en  $H'$ ; alors, pour la ligne connodale eau-glace III,  $\frac{dp}{dt}$  devient positif, conformément aux observations de M. TAMMANN.

Si nous supposons qu'il ne se forme pas de glace III, nous pouvons prolonger la courbe connodale  $ACA'C'$  au-delà de  $CC'$ , en passant par des températures de plus en plus basses et des pressions de plus en plus élevées. Il arrivera un moment où le plan tangent touchera la crête glace II. Pour le point triple ainsi trouvé la température  $T_2$  sera plus basse que pour le point triple eau — glace I — glace III, mais la pression au point triple  $T_2$  sera plus haute qu'en  $T_1$ . Ce résultat aussi s'accorde avec ceux de M. TAMMANN. D'ailleurs, pour eau-glace III, de même que pour eau-glace II,  $\frac{dp}{dt} > 0$ . D'après notre modèle la courbe de fusion de la glace II a un point d'arrêt; ce point correspond à une haute température et à une haute pression; nous avons donc admis qu'il existe un point critique eau-glace II.

Maintenant nous allons examiner encore de plus près la courbe de transformation glace I-glace III. D'après M. TAMMANN, la chaleur de transformation de la glace I en glace III est positive dans le voisinage du point triple à  $251^\circ$ , mais elle est négative à des températures plus basses. Pour nous conformer à ce résultat, nous avons donné une forte courbure à la crête de la glace I, mais une faible courbure à celle de la glace III (voir Pl. III, fig. 3, où les crêtes sont vues du plan  $\eta\varepsilon$ ). Il résulte de là une allure de la courbe binodale, telle que nous l'avons représentée en trait plein, Pl. III, fig. 4. On reconnaît aisément

<sup>1)</sup> POYNTING, *Phil. Mag.*, (5), 12, 1881.

<sup>2)</sup> PLANCK, *Wied. Ann.*, 15, 460, 1882.

qu'au point triple ( $251^{\circ}$ )  $\frac{dp}{dt} < 0$  tandis que  $\frac{d\rho}{dt} > 0$  aux basses températures. La courbe de transformation a donc l'allure représentée Pl. III, fig. 5, une allure qui correspond tout à fait, qualitativement du moins, avec celle que M. TAMMANN a trouvée par l'expérience.

La courbe de transformation glace I-glace II a beaucoup d'analogie avec la courbe glace I-glace III. Mais, comme la crête glace II s'élève un peu plus rapidement que celle de la glace III, la courbe de transformation glace I-glace II est plus fortement courbée que celle de glace I-glace III. Il en résulte que la courbe de transformation glace I-glace II coupe la courbe de tension de vapeur de la glace I, qui est très voisine de l'axe des  $T$ , et cette intersection se produit au-dessus du zéro absolu. A ce point d'intersection correspond donc un point triple vapeur-glace I-glace II; il est vrai que ce point n'a pas été observé, mais M. TAMMANN tient son existence pour probable. De même, la courbe de transformation glace I-glace III (Pl. III, fig. 5), suffisamment prolongée, coupe l'axe des  $T$ , mais ce point d'intersection correspondrait à une température (absolue) négative et n'a donc pas de signification.

M. TAMMANN n'a pas observé la courbe de transformation glace II-glace III, mais son allure peut être déduite de notre modèle.

Ce modèle nous apprend en outre qu'en refroidissant jusqu'à  $-80^{\circ}$  M. TAMMANN aurait obtenu de la glace II, alors qu'en refroidissant moins fort il obtint de la glace III.

Grâce à la forme que nous avons choisie pour la crête liquide, le coefficient de dilatation devient négatif au voisinage de  $0^{\circ}$ , — l'eau présente donc un maximum de densité —, tandis que le coefficient de dilatation de la glace est positif, toutes circonstances conformes aux résultats de l'expérience. D'après cela, les courbes de pression pour l'eau (Pl. III, fig. 7) vont (du moins vers  $0^{\circ}$ ) des grandes valeurs de  $p$  vers les petites et en même temps des basses températures vers les températures élevées. A mesure que la pression augmente, le maximum de densité de l'eau se déplace, suivant notre modèle, vers les basses températures; en même temps il devient de moins en moins prononcé et finit par disparaître; ceci aussi est d'accord avec l'observation <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> AMAGAT. Recherches sur les gaz.

V. D. WAALS, *Ces Archives*, 12, 457.

GRASSI. *Ann. d. Chim.*, (3), 31, 437, 1851.

# BANDES DE DISPERSION DANS LES SPECTRES D'ABSORPTION,

PAR

**W. H. JULIUS.**

---

Diverses circonstances influent sur l'aspect des raies d'absorption. Dans le cas où l'absorption se produit dans des gaz ou des vapeurs, des circonstances telles que la température, la densité, la pression, la vitesse dans la direction visuelle, l'intensité et l'orientation du champ magnétique ont été amplement étudiées et discutées. Dans le travail suivant je me propose de faire voir qu'une dispersion anormale dans le gaz absorbant peut également avoir une influence considérable sur le caractère des raies obscures.

Quand un faisceau des rayons, primitivement parallèle, traverse une quantité de matière où la densité n'est pas partout la même, ce faisceau ne reste pas parallèle. En général, les rayons qui s'incurveront le plus seront ceux pour lesquels l'indice de réfraction du milieu diffère le plus de l'unité, c. à d. pour ceux qui sont voisins, d'un côté comme de l'autre, des raies d'absorption du spectre. Ces espèces de lumière, en se propageant dans l'espace, se dispersent beaucoup plus, en diverses directions, que les ondes peu réfractées, et en général il en tombera sur le spectroscope une proportion plus petite que des ondes lumineuses dont l'indice de réfraction est voisin de l'unité.

Il faut par conséquent qu'il existe, dans le spectre d'absorption, des endroits où la lumière fait défaut en vertu de la dispersion dans la vapeur absorbante, car on peut bien admettre que cette vapeur n'est jamais absolument homogène. Ces parties sombres du spectre, nous les appellerons *bandes de dispersion*. Il va de soi que ces bandes doivent s'étendre jusque dans les régions d'absorption réelle, ce qui fait qu'on peut aisément les prendre pour des raies d'absorption élargies, et on les a souvent considérées comme telles, sans aucun doute.



Examinons maintenant quels sont les caractères qui distinguent ces bandes de dispersion des bandes d'absorption.

La courbure d'un rayon de lumière de longueur d'onde déterminée, en un point quelconque d'un milieu non-homogène, ne dépend pas seulement de la chute de la densité optique en ce point-là, mais encore de l'angle que le rayon fait avec les surfaces d'égale densité. Sa déviation sera la plus grande quand cet angle est nul.

On voit ainsi qu'une forte courbure des rayons, en vertu de la dispersion anormale dans la vapeur, peut être produite artificiellement de deux manières: d'abord, en employant des masses de vapeur présentant dans un petit espace des différences de densité considérables, telles qu'on les rencontre p. ex. dans l'arc voltaïque<sup>1)</sup>; ou bien, quand la vapeur est répandue dans un grand espace ou les variations de densité sont beaucoup moins rapides, en faisant en sorte que la lumière ait à parcourir une grande distance dans une direction à peu près parallèle aux surfaces d'égale densité.

J'ai choisi la seconde méthode, en particulier parce qu'elle est susceptible d'une application très étendue, pour produire des phénomènes qui permettent de donner l'explication de bon nombre de particularités, présentées par le spectre des corps célestes<sup>2)</sup>.

Le milieu absorbant était une flamme de Buusen, d'une forme particulière, contenant de la vapeur de sodium et disposée de telle manière qu'il était possible de régler aisément l'introduction du sel.

La figure 1 représente une section du brûleur. *A* est une cuve en cuivre, longue de 80 cm., large de 8 et de 5 cm. de profondeur; elle est recouverte d'une couche épaisse de vernis. Sur un rebord est solidement vissée une plaque plate en laiton *B*, et par l'interposition d'un anneau

<sup>1)</sup> H. EBERT. Wirkung der anomalen Dispersion von Metalldämpfen, BOITZMANN Festschrift, p. 448.

<sup>2)</sup> Le spectre anormal de HALE; la répartition particulière de la lumière dans plusieurs des raies de FRAUNHOFER, même dans des conditions normales; les variations dans l'apparence moyenne du spectre des taches solaires, suivant la période de onze ans; tous ces phénomènes ont trouvé une explication facile dans les considérations auxquelles je fais allusion. (Voir ces *Archives*, (2), 8, 374 et 390; 9, 211).

La présente étude est la continuation des expériences, que j'avais entreprises en 1903 avec une longue flamme de sodium, et dont j'ai déjà fait brièvement mention, dans mes travaux antérieurs, comme preuves à l'appui de ma théorie solaire.

de cuir la jointure est rendue parfaitement étanche. Ce couvercle présente une ouverture rectangulaire, longue de 75 cm. et large de 2, le long de laquelle sont fixées deux règles en laiton, *C* et *C'*, de 75 cm. de longueur. Elles sont disposées de façon à laisser libre une fente, dont la largeur, uniforme sur toute l'étendue, est d'environ 0,1 cm. L'espace prismatique entre *C* et *C'* est fermé à chaque bout par une petite plaque de laiton triangulaire. La cuve est remplie jusqu'à une certaine hauteur d'une solution saturée de carbonate de soude; dans l'espace *R* resté libre j'introduis, à l'aide de tubes qui débouchent aux deux extrémités, un mélange de gaz d'éclairage et d'air. Ce mélange est

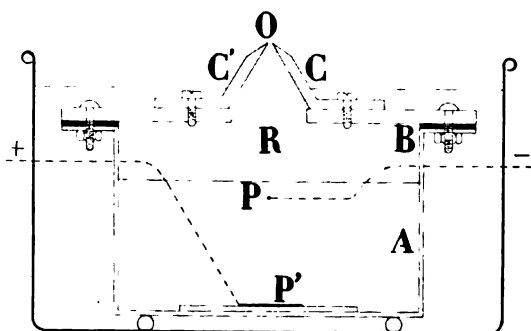


Fig. 1.

fourni par un réservoir où l'air et le gaz pénètrent par deux robinets de réglage.

Quand on laisse brûler le bec sans précautions, la fente *O* se ferme bientôt par suite d'un échauffement unilatéral des règles. Voilà pourquoi il était néces-

saire de placer la cuve dans un baquet où coulait de l'eau, de façon à mouiller le bec. De cette façon j'ai pu obtenir une flamme uniforme et constante.

A quelques millimètres au-dessous de la surface de la solution saline un fil de platine *P* est tendu sur toute la longueur de la lampe. Ses extrémités sont soudées à des fils de cuivre isolés, qui passent à travers les parois de la cuve et sont reliés au pôle négatif d'une batterie d'accumulateurs de 20 volts. Du pôle positif de cette batterie partent deux fils isolés qui aboutissent aux extrémités d'une longue bande de platine *P'*, déposée sur une plaque de verre au fond de la cuve. Dès que le circuit est fermé, on voit d'innombrables gouttelettes liquides s'élever dans l'espace *R*, et la flamme émet alors une magnifique lumière de sodium, claire et constante, et dont l'intensité peut être contrôlée et réglée à l'aide d'un ampèremètre et d'une résistance variable.

Dans la fig. 2, *a* et *b*, on voit deux des manières dont la lumière peut traverser la longue flamme de sodium. *L* représente le cratère d'un arc électrique de 20 ampères. La lentille *A* forme une image de

ce cratère sur la fente  $S_1$  qui, à son tour, est reproduite par la lentille  $B$  sur la fente  $S_2$  d'un spectroscopie à réseau. La moitié à peu près du faisceau conique de lumière, partant de  $A$ , est intercepté par l'écran  $P$ , et la portion qui traverse l'écran  $S_1$  tombe presque toute entière sur l'écran  $Q$ ; ce dernier a été placé si près de l'axe optique des deux lentilles, qu'une bande de lumière très étroite peut seule arriver à la fente  $S_2$ , en traversant le diamètre vertical de  $B$ . Le grand bec de gaz est disposé sur une glissière horizontale, pouvant s'élever et s'abaisser, et mobile aussi autour d'un axe vertical; ainsi donc, au moyen de vis, on peut lui donner aisément toutes les positions que l'on désire.

Quand l'axe de la flamme (que nous supposons être la portion la plus lumineuse, c. à d. un peu au-dessus du noyau bleu-verdâtre) coïncide avec l'axe optique du système de lentilles, on voit dans le spectroscopie que les deux raies  $D$  sont élargies d'une façon symétrique. Si la symétrie n'est pas parfaite, on peut la rendre telle en déplaçant légèrement les écrans  $P$  et  $Q$ .

Le n°. 1 de la fig. 3 (Pl. IV) se rapporte au cas où la flamme  $N$  est encore absente; les faibles raies d'absorption proviennent de traces de sodium qui environnent les pointes de charbon. Quand la flamme brûle il suffit de faire passer dans la solution de carbonate de soude un courant très faible pour produire déjà l'effet représenté par l'épreuve 2. Les épreuves 3, 4 et 5 ont été obtenues avec des courants d'environ 1, 3 et 6 ampères, la flamme restant toujours dans une position symétrique.

Nous allons examiner maintenant le cas représenté par la fig. 2a. Ici

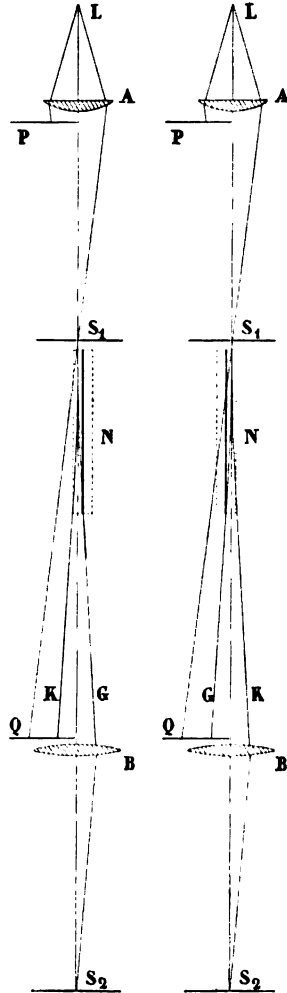


Fig. 2a.

Fig. 2b.

l'axe de la flamme a été déplacé de 3 mm. vers la droite. L'étroit faisceau de lumière qui arrive en  $S_2$  n'a traversé que cette partie-là de la flamme où la densité de la vapeur de sodium *augmente* de gauche à droite. Dans une structure de ce genre, des ondes pour lesquelles la vapeur a un indice de réfraction élevé dévient vers la droite, comme  $S_1G$ . Comme elles ne sont pas interceptées par  $Q$ , elles doivent nécessairement arriver à la fente  $S_2$ . Par la présence de la vapeur de sodium, il peut même passer par cette fente une plus grande quantité de pareils rayons qu'on n'en observait sans la flamme, puisque des rayons de cette espèce qui proviennent de la portion libre de  $A$  et qui auraient été interceptés par  $Q$ , moyennant une propagation rectiligne de la lumière, peuvent maintenant traverser la lentille  $B$  grâce à la réfraction qu'ils ont subie dans la vapeur.

Les circonstances sont tout autres pour des espèces de rayons pour lesquelles la vapeur de sodium a une indice de réfraction plus petit que l'unité. De tels rayons dévient vers la gauche (comme  $S_1K$ ); ils sont donc arrêtés par  $Q$  et font défaut dans le spectre.

Les numéros 6, 8 et 10 sont des reproductions de photographies faites dans ces conditions. A gauche on va vers les petites longueurs d'onde, à droite vers les grandes (on voit d'ailleurs que dans toute la série d'épreuves la plus forte des deux raies  $D$  est située à gauche). On voit ainsi qu'en effet les rayons situés du côté du rouge, c. à d. pour lesquels la vapeur a un indice élevé, sont *renforcés* par la dispersion anormale, et que d'autre part les rayons du côté du violet ont été considérablement *affaiblis*.

J'ai fait alterner avec les épreuves 6, 8 et 10 les photographies 7, 9 et 11, pour lesquelles la disposition de la flamme était celle indiquée par fig. 2 *b*. Dans ce cas l'axe était déplacé de 3 mm. vers la gauche, de sorte que le rayon central avait à traverser la partie de la flamme où la densité de la vapeur de sodium *décroit* de gauche à droite. Ici nous constatons que les rayons à indice de réfraction peu élevé dévient vers la droite et qu'un grand nombre d'entr'eux atteignent la fente  $S_2$ , comme  $S_1K$ , tandis que des rayons à haut indice, tels que  $S_1G$ , sont interceptés par  $Q$ .

Les numéros 6 à 11 font voir l'effet d'une augmentation graduelle de la densité de la vapeur de sodium. Dans le n°. 12 nous retrouvons les raies du sodium, nettement marquées après l'extinction de la lampe, au bout de la série d'expériences; elles sont un peu plus fortes qu'au

commencement, à cause de la vapeur répandue dans la chambre pendant les observations.

Quand on examine minutieusement les épreuves négatives originales, on peut distinguer dans la plupart d'entr'elles (surtout sur ces photographies-là qui ont été faites avec une position symétrique de la flamme) une raie d'absorption centrale assez nette, au milieu de la bande d'absorption qui la recouvre (cette particularité n'est pas visible dans les reproductions). J'ai profité de cette circonstance pour disposer les reproductions des douze photographies de telle manière que les mêmes longueurs d'onde soient placées sur une même ligne. Cette disposition nous permet de constater que les centres de gravité des deux bandes obscures, ainsi que l'espace intermédiaire clair, sont déplacés alternativement vers la gauche et vers la droite — un phénomène qui peut se passer d'explication.

On conçoit aisément que l'interposition de la flamme rend l'éclairage très irrégulier dans le plan de la fente  $S_2$ , surtout pour ces rayons-là qui subissent une dispersion anormale dans la vapeur. Il est évident que certaines espèces de rayons qui font défaut à tel endroit de ce plan doivent être trouvés en excès à tel autre. On pourrait examiner la distribution de la lumière, dans ce champ de radiation irrégulier, en déplaçant  $S_2$  en même temps que le spectroscopie. Mais on peut atteindre le même but beaucoup plus facilement en interposant entre  $B$  et  $S_2$  une épaisse plaque de verre, fixée verticalement dans une monture de manière à pouvoir tourner autour d'un axe vertical. En la faisant tourner d'un certain angle nous faisons comme si tout le champ de radiation derrière la plaque se déplaçait parallèlement à lui-même, et nous pouvons ainsi faire tomber sur la fente d'autres portions du champ. Cette opération a effectivement une grande influence sur l'aspect des bandes d'absorption. Dans certaines positions on peut même voir des raies d'émission apparentes de la vapeur de sodium, qui disparaissent dès qu'on arrête la lumière de l'arc en  $S_1$  <sup>1)</sup>.

Pour finir, je désire attirer l'attention sur une particularité que j'ai observée à diverses reprises dans les bandes de dispersion. L'ombre d'une bande de dispersion ne devient *pas* de plus en plus forte à mesure que l'on se rapproche de la raie d'absorption centrale, mais elle paraît

<sup>1)</sup> Ces raies claires sont formées de la même manière que la lumière chromosphérique. Les raies de la chromosphère ne sont pas des raies d'émission, mais des „bandes de dispersion claires”.

atteindre des maxima d'obscurité à certaines distances (pas toujours les mêmes) de part et d'autre du centre; dans l'espace intermédiaire, on observe que la lumière est rendue un peu plus intense, comme si sur une large bande d'absorption venait se superposer une bande d'émission plus étroite, dont le centre est à son tour occupé par la fine raie d'absorption. Ce phénomène ne saurait toutefois être attribué à une radiation émise par la flamme absorbante du sodium, car, dans les circonstances dans lesquelles j'ai opéré, l'intensité de l'émission de la flamme n'était pas du tout comparable à celle de l'arc, pour des ondes correspondantes. Pour m'en assurer, j'ai essayé de photographier le spectre d'émission de la flamme, en exposant la plaque pendant le même temps et dans les mêmes conditions que pour le spectre d'absorption; mais je n'ai pas obtenu la moindre trace d'impression sur la plaque photographique.

Il faut donc que la lumière de part et d'autre de la raie centrale provienne des pointes de charbon, et nous en trouvons l'explication dans le principe de la courbure des rayons. Les espèces de rayons qui sont réfractées le plus fortement dans la flamme peuvent être courbées deux ou même plusieurs fois, dans certaines conditions, de sorte qu'elles serpentent le long du système de surfaces d'égalité de densité (ainsi que je l'ai décrit à une autre occasion<sup>1)</sup>); ils ont donc plus de chance d'atteindre la fente  $S_2$  que des rayons moins fortement incurvés. L'intensité relative avec laquelle ces rayons, qui appartiennent aux portions centrales des bandes de dispersion, apparaissent dans le spectre, augmente avec la distance que la lumière a franchie dans un pareil système à structure lamellaire ou tubulaire. Dans le cas où la véritable raie d'absorption est excessivement étroite, la bande de dispersion peut faire l'impression d'une bande d'absorption double, qui n'est pas nécessairement symétrique.

La fig. 4 (Pl. IV) fait voir un agrandissement d'une des photographies obtenues dans une position à peu près symétrique de la flamme.

Nous tenons pour certain que les bandes de dispersion jouent un rôle important dans plusieurs des phénomènes spectraux bien connus, tels que l'élargissement, le déplacement, le renversement et le dédoublement des raies.

<sup>1)</sup> C s *Archives*, (2), 8, 383, 1903.

LES IMAGES SPECTROHÉLIOGRAPHIQUES ET LEUR INTERPRÉTATION  
PAR LA DISPERSION ANOMALE,

PAR

W. H. JULIUS.

Il n'est pas étonnant que le monde scientifique s'est beaucoup intéressé pour les beaux résultats, obtenus par MM. HALE et ELLERMAN avec le spectrohéliographe <sup>1)</sup>. L'admirable méthode que ces observateurs ont imaginée et appliquée a permis de voir d'un seul coup d'oeil, et d'étudier dans tous ses détails, la façon dont une lumière de longueur d'onde déterminée est répartie, à un instant quelconque, sur tout le disque solaire. M. W. J. S. LOCKYER, qui a donné dans *Nature*, n<sup>o</sup>. 1800, un résumé du travail en question, a eu raison de mettre en tête de cet extrait: „A new epoch in solar physics” (Une nouvelle époque dans la physique solaire). Et en effet, le spectrohéliographe nous fournit en abondance de nouvelles informations, que les autres méthodes déjà existantes n'auraient jamais pu nous donner et qui garderont toujours leur valeur, quelles que soient les conséquences que l'on en déduira au sujet de la constitution du soleil.

Mais même le plus beau groupe de faits nouveaux reste sans utilité aussi longtemps qu'on ne s'est pas formé une idée théorique capable de les faire entrer dans le cadre de nos connaissances logiques. Aussi MM. HALE et ELLERMAN, en même temps qu'ils décrivaient les phénomènes observés, ont-ils exposé quelques conceptions bien déterminées concernant les conditions dans lesquelles se trouverait la matière dans l'atmosphère solaire et la façon dont elle serait distribuée, donc relatives aux circonstances qui produiraient, selon leur opinion, la distribution

<sup>1)</sup> G. E. HALE et F. ELLERMAN. „The Rumford Spectroheliograph of the Yerkes Observatory”, *Publications of the Yerkes Observatory*, 3, I, 1903.

de lumière que nous observons dans l'image du soleil. Dans leur mémoire ils avancent cette hypothèse fondamentale („working hypothesis”) que les régions brillantes que l'on observe sur toute la surface du soleil quand on la photographie dans la lumière du calcium, et qu'ils appellent „calcium-flocculi” (flocons de calcium), sont des colonnes de vapeur de calcium, s'élevant au-dessus des colonnes de vapeurs condensées dont les sommets constituent les granulations de la photosphère (l. c. p. 15). Cette hypothèse, qui n'avait été proposée au commencement que comme guide dans de nouvelles recherches (l. c. p. 13), a été employée dans la suite avec beaucoup moins de réserve, par les mêmes auteurs <sup>1)</sup>, comme base pour l'interprétation de leurs photographies.

La grande autorité dont jouissent M. HALE et les auteurs, comme MM. W. J. S. LOCKYER, J. EVERSHED et d'autres encore, qui, dans les rapports qu'ils donnent du travail de MM. HALE et ELLERMAN, admettent la plupart de leurs explications, pourraient faire que nous attachions à ces conjectures plus d'importance qu'elles ne méritent et que les auteurs même n'ont crû devoir leur attribuer.

Il n'est donc pas superflu de faire voir que nous pouvons tout aussi bien rendre compte de tous les nouveaux phénomènes, révélés jusqu'ici par le spectrohéliographe, en partant de conceptions sur la constitution solaire tout à fait différentes, notamment de celles auxquelles nous ont conduit nos considérations sur la *courbure des rayons* dans des milieux non-homogènes et la *dispersion anormale* dans des vapeurs absorbantes.

Ces deux circonstances n'ont pas été prises en considération par MM. HALE et ELLERMAN. Leurs conclusions sont toutes basées sur cette supposition inexacte que la lumière monochromatique, qui produit l'image photographique du soleil, vient en ligne droite de la source lumineuse, de sorte qu'ils se croient en droit d'admettre que dans les directions mêmes d'où ces prétendues radiations du calcium semblent venir à nous se trouvent réellement des masses de vapeur de calcium, émettant cette lumière. En faisant une pareille supposition, ils tombent dans la même erreur que ferait celui qui croirait voir des sources indépendantes de lumière colorée dans les facettes réfringentes d'un globe de cristal recouvrant une lampe.

Nous baserons notre nouvelle interprétation des observations spectro-

<sup>1)</sup> G. E. HALE et F. ELLERMAN, „Calcium and Hydrogen Flocculi”, *Astroph. Journ.*, 19, 41—52.



héliographiques sur l'hypothèse que le soleil est une masse gazeuse illimitée où se produisent continuellement, sous l'influence du rayonnement et de la rotation, des courants de convection, des surfaces de discontinuité et des tourbillons; de sorte que les divers éléments constitutifs y sont mélangés tout aussi intimement que l'azote et l'oxygène dans l'atmosphère terrestre <sup>1)</sup>. Il est probable que dans la suite cette hypothèse devra être modifiée à son tour pour la mettre d'accord avec les observations futures; mais pour le moment elle ne paraît être en désaccord avec aucune observation ni aucune loi physique, pour ce qui regarde les phénomènes visibles.

Le mouvement irrégulier des électrons dans les couches profondes du soleil, où la densité est très grande, produit le rayonnement que nous observons comme un spectre continu. Nous nous occuperons uniquement de ce rayonnement-*à*. Les radiations particulières, émises par les portions extérieures, plus raréfiées du corps gazeux, et qui donnent lieu à un spectre de lignes brillantes, augmentent peut-être dans une minime proportion la quantité totale de lumière, mais cette émission sélective, relativement faible, ne joue aucun rôle dans nos explications. Ainsi donc, nous observons le noyau brillant du soleil à travers une épaisse enveloppe, formée d'un mélange gazeux transparent, mais douée d'un pouvoir absorbant qui affecte de préférence certaines radiations, et dans laquelle le noyau passe graduellement. Il est évident que la densité moyenne de cette enveloppe va en diminuant dans la direction du soleil à la terre; mais dans des directions perpendiculaires à celle-là cette densité variera beaucoup plus rapidement en certains endroits. Elle est notamment minima dans les axes des tourbillons, et la direction moyenne de ces axes, situés entre la terre et les portions centrales du soleil, dans les surfaces de discontinuité, ne s'écarte pas beaucoup de la direction visuelle. Les rayons qui viennent du soleil et frappent notre oeil ont donc parcouru un long trajet suivant des lignes faisant de petits angles avec les surfaces où la densité varie le moins, dans une matière à structure lamellaire et en partie tubulaire <sup>2)</sup>.

Dans ces conditions les rayons solaires doivent être notablement

<sup>1)</sup> On trouvera dans la *Revue générale des Sciences*, 15, 480—495, 30 mai 1904, une esquisse d'une théorie solaire, basée sur cette hypothèse.

<sup>2)</sup> Pour les considérations qui m'ont amené à considérer comme probable une pareille structure pour le soleil, je renvoie à mes publications antérieures: ces *Archives*, (2), 7, 473; 8, 374 et 390; 9, 211.

courbés dans leur passage à travers l'enveloppe, surtout ceux qui subissent une dispersion anormale. En général les faisceaux constitués par ces dernières espèces de rayons auront augmenté en divergence; ils arriveront à la terre avec une intensité moindre que la lumière réfractée normalement et donneront ainsi naissance à des *bandes de dispersion* sombres <sup>1)</sup> dans le spectre du soleil. Il est d'ailleurs évident que le degré de divergence ne différera pas seulement pour des ondes qui, dans le spectre, forment leur image à des distances différentes des raies d'absorption, mais que la divergence avec laquelle les divers rayons d'une *même espèce* de lumière viennent frapper la terre doit varier considérablement suivant les propriétés optiques du système de surfaces de discontinuité que ces rayons traversent dans leur route.

Ces remarques contiennent toute notre explication des résultats obtenus jusqu'ici avec le spectrohéliographe. C'est ce que nous allons voir en examinant de plus près quelques-uns des points principaux.

Les larges bandes sombres que MM. HALE et ELLERMAN ont représentées par  $H_1$  et  $K_1$  ne sont pas des bandes d'absorption, mais de dispersion. Nous croyons que l'absorption réelle de la vapeur du calcium sur le soleil se borne aux raies sombres centrales  $H_3$  et  $K_3$ . Les bandes brillantes  $H_2$  et  $K_2$  qui dominent dans le spectre des flocons („floculi”) et que MM. HALE et ELLERMAN attribuent au rayonnement intense de la vapeur de calcium, proviennent, suivant notre théorie, du fait que la divergence des faisceaux lumineux, dont la longueur d'onde est très rapprochée de celle des raies d'absorption centrales, peut être diminuée par la structure tubulaire au point de devenir une convergence. Ces rayons-là sont en effet déviés plus fortement que ceux qui sont plus éloignés des raies d'absorption; or, dès qu'ils subissent plus d'une incurvation, ils ont quelque chance d'arriver à la terre avec un renforcement d'intensité. Cette chance, quoique inconstante, est d'autant plus grande que l'indice de réfraction diffère davantage de l'unité, dans un sens ou dans l'autre<sup>2)</sup>. Nous concluons de là que l'éclat des floculi doit augmenter

<sup>1)</sup> W. H. JULIUS. Bandes de dispersion dans les spectres d'absorption; ces *Archives* (2), 10; 90, 1905.

<sup>2)</sup> Dans mes recherches expérimentales sur les bandes de dispersion, dont j'ai parlé tantôt, j'ai distinctement observé cet éclaircissement du milieu des bandes obscures. Voir aussi ces *Archives*, (2), 8, 394, 1903.

en général à mesure que la lumière monochromatique, dans laquelle le soleil a été photographié, se rapproche de la véritable raie d'absorption.

Or, cette conséquence de notre théorie répond parfaitement à une des particularités principales, qui ont immédiatement frappé MM. HALE et ELLERMAN quand ils ont examiné des séries de photographies, faites à de courts intervalles de temps, la seconde fente étant placée en divers endroits dans les bandes *H* et *K*. Pour rendre compte de ce fait, ces auteurs ont été obligés d'ajouter à leur hypothèse principale cette supposition particulière, que dans les hautes régions de l'atmosphère solaire la vapeur de calcium rayonne plus fortement qu'à des niveaux plus bas. Cette hypothèse ne satisfait pas, à vrai dire, surtout qu'elle est combinée à cette autre, que la vapeur incandescente vient de couches beaucoup plus profondes; elle doit donc se dilater considérablement, un processus qui, d'après nos notions de physique, doit être accompagné d'un abaissement de température. Voilà donc bien une difficulté sérieuse, dont MM. HALE et ELLERMAN tâchent de se débarrasser par cette supposition assez vague, qu'un phénomène électrique ou chimique serait responsable de l'éclatante radiation émise par cette couche de calcium, comprise entre deux couches absorbantes <sup>1)</sup>.

Notre théorie n'a pas besoin de pareilles hypothèses additionnelles.

Voici une autre particularité caractéristique que présentent toutes les séries de photographies, prises à de courts intervalles de temps, la fente étant placée en différents endroits des larges bandes *H* et *K*. Quand la fente est placée p. ex. sur *K*<sub>1</sub>, mais à une distance assez grande du milieu de cette bande, la structure de l'image solaire est relativement fine, nette et détaillée; à mesure que la fente se rapproche de la raie centrale, nous voyons que des flocons brillants quelques-uns s'évanouissent, tandis que d'autres augmentent en étendue, surtout ceux dans le voisinage des taches solaires; en même temps leur contour devient moins net, de sorte qu'à la fin l'image nous donne l'impression d'une structure plus grossière et en même temps cotonneuse <sup>2)</sup>.

MM. HALE et ELLERMAN pensent que les photographies successives se rapportent à des niveaux de plus en plus élevés et ils en tirent cette

<sup>1)</sup> HALE and ELLERMAN, *Astroph. Journ.*, 19, 44.

<sup>2)</sup> De pareilles séries de photographies ont été reproduites dans: *Publ. Yerkes Obs.*, 3, I, Pl. V, VI, X, XI, XII et XIII.

conclusion que les masses de vapeur de calcium doivent avoir une structure arborescente. Dans *Nature*, n°. 1800, M. W. J. S. LOCKYER a même illustré cette conception par un dessin.

Au lieu de cette interprétation des faits nous proposons la suivante:

La quantité dont la divergence d'un rayon de lumière est modifiée par suite de la présence de vapeur de calcium dans la masse coulante et tourbillonnante dépend évidemment de la proportion de calcium dans le mélange, mais aussi de deux autres circonstances, savoir 1° la position occupée dans le spectre par l'espèce de lumière considérée, par rapport aux raies d'absorption, et 2°. la rapidité avec laquelle la densité du mélange varie dans des directions perpendiculaires au trajet du rayon.

Supposons que la lumière considérée corresponde au bord de  $H_1$  ou  $K_1$ ; alors son indice de réfraction ne diffère pas beaucoup de l'unité. Pour une telle lumière, il faudrait des inégalités de densité très considérables pour modifier notablement la divergence des rayons. De pareilles inégalités peuvent exister, il est vrai, à beaucoup d'endroits, mais nulle part les régions où elles existent n'auront une bien grande étendue. De là la finesse et la netteté de la structure réticulée que présentent les photographies considérées comme de bas-niveau („low-level”).

Quand la deuxième fente est placée un peu plus près du centre de la raie, la distribution de la lumière dans l'image solaire doit différer dans tous les cas considérablement de celle du cas précédent; car, comme les indices de réfraction sont très différents pour des ondes voisines dans une bande de dispersion, la divergence des rayons qui partent d'un même point du soleil doit varier considérablement avec la longueur d'onde. Il est donc clair que des taches brillantes ou sombres, visibles sur une des photographies, peuvent faire défaut dans une autre.

Du reste, le caractère général de l'image doit changer à mesure que nous nous rapprochons de la raie centrale. Car, à mesure que les indices de réfraction s'écartent davantage de l'unité, il suffit de variations de densité de plus en plus faibles pour produire des différences de divergence sensibles. Et dans une région tourbillonnante les variations lentes de densité s'étendront évidemment sur un plus grand espace que les variations rapides. D'ailleurs, quand la seconde fente du spectrohéliographe, avec une largeur déterminée, est placée tout près de la raie d'absorption centrale, le système d'ondes qu'elle laisse passer comprend une plus grande variété d'indices de réfraction que quand elle est placée

loin de la raie centrale. Il en résulte que dans le premier cas la distribution de lumière dans l'image solaire doit être beaucoup moins différenciée. Les deux circonstances font que la structure brillante et sombre paraît en général d'autant plus grossière et cotonneuse que le spectrohéliographe est installé sur des espèces de rayons qui subissent davantage la dispersion anormale.

Examiné du même point de vue, il n'est guère étonnant que sur les photographies faites dans la lumière  $H_2$  et  $K_2$ , les flocculi du calcium sont particulièrement brillantes et étendues dans les régions des taches, car c'est dans ces régions que la structure „tubulaire” de la masse gazeuse, qui rassemble et conduit les rayons fortement courbés, est surtout développée.

MM. HALE et ELLERMAN font encore mention de flocons obscurs du calcium <sup>1)</sup> qu'ils décrivent comme des objets particuliers, visibles dans les photographies „de haut-niveau” (high-level), et qui ne doivent pas être confondus avec l'arrière-fond obscur produit par la vapeur absorbante de calcium des couches plus profondes. Des flocculi sombres entourent souvent les grands flocculi brillants des régions des taches, ainsi qu'on le voit e. a. sur la fig. 4, Pl. V, de la publication mentionnée. L'explication qu'en donnent les auteurs, c'est que nous aurions affaire ici à des manifestations de la vapeur de calcium plus froide  $K_3$ , qui s'élève à un niveau beaucoup plus élevé que la vapeur  $K_2$  des flocculi brillants.

Dans notre théorie, la présence de ces régions plus sombres est une conséquence directe du fait, que la distribution particulière de la lumière dans l'image solaire n'est pas produite par une absorption ou une émission locales, mais par la courbure irrégulière des rayons. Les rayons n'ont fait que changer de place, de sorte qu'un excès de lumière dans les flocculi brillants doit nécessairement être contrebalancé par un déficit dans les régions environnantes.

Les bandes  $H$  et  $K$  sont de beaucoup les plus larges du spectre solaire visible; même quand la dispersion n'est pas très grande, il est aisé de placer la seconde fente du spectrohéliographe en divers endroits dans ces bandes. Quand la dispersion de l'instrument était augmentée par

<sup>1)</sup> *Publications Yerkes Observatory*, I. c. p. 19.

un réseau, il était possible d'obtenir des photographies du soleil au moyen d'une lumière provenant entièrement des raies élargies de l'hydrogène ou du fer.

Or, des photographies faites avec la lumière  $H\beta$  ou  $H\gamma$  présentaient à leur tour une structure floconneuse, différente pourtant à maint point de vue de la structure des images solaires dans la lumière  $H$  ou  $K$ . Pour en rendre compte MM. HALE et ELLERMAN admettent l'existence de nuages, sombres ou éclatants, d'hydrogène dans l'atmosphère solaire. En grands traits, mais non dans les détails, ces flocculi d'hydrogène ressemblent, par leur forme et leur situation, aux flocculi de calcium photographiés dans la lumière  $H_2$  ou  $K_2$ ; l'aspect général des photographies est plus diffus, il y a moins de contraste, et la structure plus tranchée observée dans  $H_1$  et  $K_1$  fait défaut. Le fait le plus frappant est que les flocculi de calcium brillants des photographies  $H_2$  ou  $K_2$  sont remplacés, sur les photographies  $H\beta$ , par une structure sombre de même forme. Ce n'est qu'à certains endroits, au voisinage des taches solaires, que l'on observe de petits flocculi d'hydrogène brillants, coïncidant avec des portions de flocculi de calcium brillants.

MM. HALE et ELLERMAN ont à peine essayé d'expliquer ces circonstances qui, au point de vue de leur hypothèse, sont réellement énigmatiques.

Nous comprenons ces phénomènes beaucoup mieux quand nous admettons que l'élargissement des raies de l'hydrogène est également une conséquence d'une dispersion anormale, et n'est pas seulement produit par l'absorption.

En effet, l'incurvation des rayons dans les gaz solaires doit être généralement plus faible pour des ondes appartenant aux bandes de dispersion étroites que pour celles qui sont voisines des milieux des bandes larges  $H$  et  $K$ . Même dans les puissants tourbillons des régions des taches on ne trouvera que çà et là des endroits où la structure tubulaire est suffisamment accusée pour rassembler les rayons, appartenant aux bandes de dispersion de l'hydrogène, au même degré qu'elle le fait pour les rayons fortement courbés de la lumière  $H_2$  et  $K_2$  dans tous les grands et brillants flocculi du calcium. Pour cette raison nous ne trouverons, dans les régions occupées par les flocons éclatants du calcium, que fort peu de points où les photographies dans la lumière  $H\beta$  ou  $H\gamma$  laissent également voir des points brillants. Tout le reste des régions éclatantes  $H_2$  et  $K_2$  correspond à ces parties-là de la masse gazeuse où les

différences de densité, tout en n'étant pas aussi excessives, sont pourtant très considérables; mais, tandis que dans une pareille structure les rayons  $H_2$  sont courbés plus d'une fois et peuvent être rendus convergents, les rayons  $H\beta$ , à courbure moins prononcée, divergeront et seront dispersés, donnant ainsi lieu à des endroits sombres sur les photographies. Enfin, en dehors des flocculi de calcium brillants, là où les photographies  $H_2$  et  $K_2$  sont sombres par suite d'une augmentation de la divergence des rayons, les rayons de lumière  $H\beta$  ou  $H\gamma$  ne seront pas fortement courbés; ces endroits-là de l'image du soleil, photographiés dans les raies de l'hydrogène, seront donc moins obscurs.

Le caractère diffus des flocculi d'hydrogène, l'absence de contours nets et de forts contrastes dans les éléments de leur structure, nous l'attribuons à la largeur relativement faible des bandes de dispersion de l'hydrogène, qui a pour effet qu'une grande variété de rayons, à indices de réfraction forts différents, traversent simultanément la seconde fente du spectrohéliographe. Les photographies de l'hydrogène auraient en effet présenté des détails plus nets, comme ceux de la lumière  $K_1$ , si la dispersion de l'appareil avait été plus forte et la seconde fente plus étroite encore.

Nous croyons donc avoir suffisamment prouvé que toutes les particularités, reconnues jusqu'ici dans les photographies obtenues au moyen du spectrohéliographe, se laissent expliquer facilement par la même hypothèse fondamentale, au sujet de la constitution du soleil, que nous avons déjà trouvée capable de donner une interprétation logique de tous les phénomènes solaires connus auparavant. Il n'a pas été nécessaire d'introduire une seule hypothèse nouvelle.

BANDES DE DISPERSION DANS LES SPECTRES DE  $\delta$  ORIONIS  
ET DE NOVA PERSEI,

PAR

W. H. JULIUS.

---

Quand une lumière, donnant un spectre continu, passe à travers une masse de gaz non-homogène et absorbant de préférence certaines radiations, le spectre de la lumière transmise présente des endroits qui contrastent par leur éclat ou leur faible clarté, suivant les circonstances, avec les régions environnantes <sup>1)</sup>. Bien qu'elles ressemblent à des raies d'émission ou d'absorption, ces bandes ont néanmoins une origine totalement différente. Elles sont produites par une dispersion anormale et j'ai proposé de leur donner le nom de *bandes de dispersion* <sup>2)</sup>.

Ces bandes de dispersion apparaissent toujours dans le voisinage des raies d'absorption, qu'elles recouvrent d'une façon plus ou moins symétrique; elles présentent une grande variété dans la largeur et l'intensité, et la répartition de la lumière dans ces bandes peut être irrégulière, au point de donner l'impression d'un déplacement, ou d'un dédoublement, ou d'un phénomène de renversement compliqué d'une raie d'absorption élargie. Toutes ces circonstances, on peut les provoquer à loisir dans le spectre d'absorption de la vapeur de sodium, rien qu'en modifiant la structure du milieu non-homogène que la lumière est forcée de traverser.

Dans le spectre des diverses parties de l'image solaire ces bandes de dispersion jouent un rôle important <sup>3)</sup>. Elles doivent exister, sans aucun doute, dans les spectres des étoiles, car la lumière venant de ces astres aura, en général, traversé d'immenses enveloppes gazeuses et subi

---

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 4, 160, 1901.

<sup>2)</sup> *Ibidem*, (2), 10, 90, 1905.

<sup>3)</sup> *Ibidem*, (2), 10, 97, 1905.



l'incurvation et la dispersion anormale, tout comme celle venant du soleil.

Si nous considérons comme établi que que la plupart des étoiles que nous voyons sont des masses gazeuses animées d'un mouvement de *rotation*, et qu'elles ont un noyau solide ou non, nous devons admettre qu'elles présentent une structure caractérisée par des surfaces de discontinuité, des vagues et des tourbillons, c. à d. semblable à la structure particulière du soleil, par laquelle il nous a été possible d'expliquer les phénomènes qui se produisent sur cet astre <sup>1)</sup>. Il en résulte que les étoiles aussi doivent donner des „champs de radiation irréguliers”, tournant avec eux. La direction dans laquelle nous voyons les étoiles doit couper à chaque instant d'autres portions de la masse réfringente; elle peut raser des surfaces de discontinuité, en passant tantôt d'un côté, tantôt de l'autre; en somme, il faut que la lumière qui nous atteint varie continuellement d'intensité et de composition.

Il est fort probable que c'est là la cause de la variabilité de plusieurs étoiles; et pour le même motif il faut nécessairement que leurs raies spectrales présentent des changements de place et d'aspect.

Dans plus d'un cas où l'application du principe de DOPPLER nous conduit à des conclusions qui ne sont pas satisfaisantes, les bandes de dispersion nous fournissent l'explication demandée. Considérons par exemple le spectre de  $\delta$  Orionis.

En 1900 M. DESLANDRES a observé dans ce spectre des changements rapides dans la situation des raies; il en a conclu que  $\delta$  Orionis était une étoile double dont la période de révolution était 1,92 jours. Cependant, des observations faites par M. J. HARTMANN <sup>2)</sup> ne s'accordaient pas avec ce résultat. Voilà pourquoi M. HARTMANN a soumis cette étoile à un examen spectrographique étendu, durant les mois d'hiver de 1901—2 et 1902—3. Des 42 plaques qu'il a obtenues, il déduit les conclusions suivantes.

Le spectre se compose principalement des raies de l'hydrogène et de l'hélium; il en contient en outre quelques autres appartenant au silicium, au magnésium et au calcium.

La raie du calcium  $\lambda$  3934 (correspondant à la raie K du spectre

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 7, 473, 1902; 8, 374 et 390, 1903; 9, 211, 1904.

<sup>2)</sup> J. HARTMANN. Untersuchungen über das Spectrum und die Bahn von  $\delta$  Orionis. *Sitzungsber. der Kön. Preuss. Akad. d. Wissensch.*, 14, 527—542, 1904.

solaire) est extraordinairement faible, mais presque parfaitement nette; toutes les autres raies (au nombre de dix-neuf) sont très diffuses et ternes, elles paraissent souvent tachetées et asymétriques, quelquefois même elles sont doubles. Dans ses mesures l'observateur a évité avec soin de se laisser guider par toute idée préconçue, et il trouva que les milieux des raies diffuses se déplaçaient périodiquement, la période étant de 4,7333 jours; mais, par suite de l'aspect asymétrique de plusieurs des raies, il n'était pas possible de se convaincre que les valeurs des déplacements étaient concordantes pour toutes les raies sur une seule et même plaque. C'est du déplacement moyen que M. HARTMANN a déduit la „vitesse variable dans la direction visuelle” et enfin les éléments de l'orbite.

Un résultat particulièrement surprenant, fourni par ces mesures, c'est que la raie du calcium  $\lambda$  3934 ne partage pas les déplacements périodiques des autres raies, mais accuse un déplacement constant, correspondant à une vitesse de + 16 km. p. sec. (rapportée au soleil) dans la direction du rayon visuel.

M. HARTMANN rejette l'idée que cette raie aurait son origine dans l'atmosphère terrestre; il refuse aussi de croire qu'elle appartient à la seconde composante du système double. Il est ainsi conduit à l'hypothèse qu'il doit exister quelque part dans l'espace, sur la droite joignant le soleil à  $\delta$  Orionis, un nuage de vapeur de calcium qui s'éloigne avec une vitesse de 16 km. En examinant les spectres des étoiles voisines il ne put obtenir aucune autre indication au sujet de l'existence d'un pareil nuage.

Cependant, un phénomène tout à fait semblable fut observé en 1901 dans le spectre de Nova Persei: les raies de l'hydrogène et d'autres éléments étaient élargies énormément, étaient déplacées et changeaient continuellement d'aspect, mais pendant tout le temps de l'observation les deux raies du calcium  $\lambda$  3934 et  $\lambda$  3969, ainsi que les raies *D*, étaient visibles comme des raies d'absorption parfaitement nettes, indiquant une vitesse constante de 7 km. M. HARTMANN admet d'après cela qu'il existe de même, entre le soleil et Nova Persei une masse nébuleuse consistant, dans ce cas, en vapeur de calcium et de sodium, et s'éloignant du soleil avec une vitesse de 7 km. par seconde.

On devra convenir que ces nuages hypothétiques ne constituent pas une solution satisfaisante du problème.

On peut déduire une explication beaucoup plus simple de notre

conception des champs de radiation irréguliers produits par les étoiles.

Nous n'avons qu'à supposer que les portions extérieures de  $\delta$  Orionis et de Nova Persei contiennent, comme celles de tant d'autres étoiles, beaucoup d'hydrogène et d'hélium, mais peu de calcium et de sodium. Les courants et les tourbillons dans la masse gazeuse, qui produisent les irrégularités du champ de la radiation stellaire, donnent naissance à des bandes de dispersion très larges dans le voisinage des raies de l'hydrogène, de l'hélium, etc. Les parties les plus sombres de ces bandes seront déplacées quand, en vertu de la rotation de l'astre, des masses où la densité est fort inégale traversent la ligne de visée. Les bandes de dispersion du calcium et du sodium, au contraire, sont tellement étroites que la position variable de leurs parties les plus sombres ne peut pas être distinguée de la situation invariable des raies d'absorption correspondantes. Le déplacement constant de ces dernières prouve que  $\delta$  Orionis et Nova Persei s'éloignent du soleil, le premier avec une vitesse de 16 km., le second avec une de 7 km. par sec.

Notre opinion est donc que  $\delta$  Orionis n'est *pas* une étoile double spectroscopique.

Dans les spectres d'un grand nombre d'étoiles on n'a observé des oscillations et des duplications que pour des raies diffuses. Dans ces cas là aussi les déplacements ont été exprimés, comme d'ordinaire, en un certain nombre de kilomètres par seconde, parce qu'on n'en connaissait pas d'autre explication qu'un mouvement dans la direction visuelle. Il résulte cependant des considérations précédentes que, selon toute probabilité, ces oscillations sont exécutées par des bandes de dispersion et non par les raies d'absorption; il n'y a donc pas assez de raisons pour classer ces étoiles parmi les systèmes doubles spectroscopiques et pour calculer les éléments des orbites.

Notre interprétation fait disparaître en même temps certaines difficultés que présentent les conclusions déduites du principe de DOPPLER. Comment devons-nous nous figurer par exemple les circonstances du mouvement orbital dans des systèmes, considérés comme des étoiles doubles, tels que  $\iota$  Orionis, 57 Cygni,  $\theta$  Orionis et beaucoup d'autres encore, qui sont tous environnés d'une matière nébuleuse, et dont le mouvement dans le sens de la ligne de visée est pourtant sujet, d'après MM. FROST et ADAMS, à des variations périodiques de 70, 90 et même 140 km. par seconde, en dépit de nos connaissances relatives au mouvement dans un milieu résistant? Au contraire, si nous admettons que

les déplacements observés pour les raies spectrales, ainsi que les variations d'éclat des étoiles, résultent, non d'un mouvement de ces astres dans une orbite, mais d'irrégularités dans leurs champs de radiation, il n'y a plus rien d'étonnant à ce que de pareilles variations s'observent pour des étoiles entourées d'une nébuleuse.

Pour expliquer quelques particularités dans les spectres des Novae, M. H. EBERT <sup>1)</sup> a déjà appliqué le principe de la dispersion anormale. Ce qu'il y a de caractéristique dans ces spectres, c'est la présence de lignes doubles, dont une composante est brillante et l'autre sombre, la raie brillante étant déplacée vers le rouge, la raie sombre vers le violet; or, ce caractère a été expliqué d'une façon très heureuse par M. EBERT, qui l'a mis en rapport avec la théorie de SEELIGER, d'après laquelle l'apparition d'une Nova serait due à la pénétration, avec grande vitesse, d'un corps céleste obscur ou peu lumineux dans une nébuleuse cosmique. Par là l'étoile s'échaufferait fortement et deviendrait lumineuse à la face antérieure, où elle serait en outre enveloppée d'une couche gazeuse très dense; et M. EBERT fait voir que dans cette couche les rayons doivent nécessairement subir une incurvation telle qu'ils donnent naissance à des bandes de dispersion, *brillantes* du côté de la raie d'absorption tourné vers le rouge et *sombres* du côté tourné vers le violet.

M. EBERT exprime l'opinion que les déplacements et les dédoublements de raies, observés dans le spectre de mainte étoile variable à courte période, pourrait fort bien être expliquée d'une façon semblable; c. à d. en admettant que le pouvoir rayonnant de pareils corps varie beaucoup d'un point à un autre de sa surface, et qu'ils sont entourés d'une atmosphère dense. En vertu de leur rotation nous verrons alors, en quelque sorte, une répétition périodique du phénomène d'une Nova.

Dans certains cas, cette interprétation rendra compte, sans aucun doute, des particularités observées dans les spectres des étoiles variables; pourtant nous ne saurions généraliser cette idée sans nous heurter à des difficultés sérieuses. D'abord, il n'est pas aisé de se former une idée bien nette des conditions physiques d'une étoile dont la surface incandescente doit présenter continuellement de grandes étendues,

<sup>1)</sup> H. EBERT, Ueber die Spektren der neuen Sterne, *Astron. Nachr.*, n°. 3917, T. 164, p. 65, 1903.

émettant beaucoup moins de lumière que le reste. Le soleil, avec ses taches, ne peut certainement pas servir ici d'exemple. On connaît d'ailleurs une foule de cas où, dans le spectre d'une étoile variable, les bandes brillantes sont vues du côté *violet*, et les bandes obscures du côté *rouge* des raies d'absorption; cela est donc tout le contraire des phénomènes présentés par les Novæ. Il arrive même qu'au bout d'un certain temps, dans le spectre d'une seule et même étoile, les bandes brillantes et obscures permutent leurs positions par rapport à la situation moyenne des raies d'absorption. Tel est le cas e. a. pour le spectre de Mira Ceti, comme on peut s'en assurer quand on compare les observations de MM. VOGEL et WILSING en 1896 (*Sitzungsber. Berl. Akad.*, 17) avec celles de M. CAMPBELL en 1898 (*Astroph. Journ.*, 9, 31) et celles de M. STEBBINS en 1903 (*Astroph. Journ.*, 18, 341). Il en est de même pour le spectre de  $\theta$  Orionis, observé par M. HUGGINS en 1894 et en 1897 (*An Atlas of representative Stellar Spectra*, p. 140), etc. Dans ces cas-là l'explication proposée par M. EBERT exigerait quelques hypothèses additionnelles.

Il semble au contraire que notre hypothèse fondamentale, supposant la structure de la plupart des étoiles semblable à celle du soleil (accordant toutefois que les étoiles peuvent différer considérablement par l'étendue de leurs enveloppes gazeuses respectives, par la rapidité moyenne avec laquelle la densité y varie, par la composition chimique, la température etc.) permet d'expliquer un plus grand nombre de faits sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter des hypothèses auxiliaires. Elle nous fait comprendre qu'un déplacement des bandes de dispersion vers les grandes longueurs d'ondes est presque tout aussi probable que vers les petites, — du moins si nous ne tenons pas compte de l'asymétrie dans la forme des courbes de dispersion, et que nous supposons pour un moment que les directions des axes des étoiles sont distribuées sans aucune régularité dans l'espace.

Si l'on néglige l'aberration et la parallaxe annuelle, la direction dans laquelle on voit une étoile peut être regardée comme constante dans l'espace. Or, si la distribution de la matière qui constitue ce corps céleste reste à peu près invariable pendant un temps assez long, il faudra qu'après chaque rotation de l'étoile notre ligne de visée traverse le même endroit du „système optique”, et nous devons observer une allure nettement périodique dans la variation de l'éclat de l'étoile et de l'aspect de ses raies spectrales. Toutefois, dans la plupart des cas, des

courants et des tourbillons produisent des modifications plus ou moins considérables dans la distribution de la densité de la masse gazeuse, donc aussi dans la composition du faisceau de lumière qui arrive à la terre dans une phase déterminée du mouvement rotatoire de l'étoile. Il s'ensuit que la succession strictement périodique des phénomènes est sujette à des perturbations de tout ordre de grandeur. Les variations très irrégulières et parfois rapides dans l'éclat d'astres comme  $\alpha$  Ceti, SS Cygni,  $\mu$  Cephei, et d'autres encore, sont beaucoup mieux compréhensibles par cette manière de voir que par des explications basées sur l'hypothèse d'éruptions violentes, d'énormes taches ou d'éclipses causées par un satellite obscur. Et il est tellement difficile de faire une distinction bien tranchée entre des étoiles variables à longue période et les Novae que nous ne pouvons pas nous empêcher de comparer l'apparition d'une nouvelle étoile à l'apparition soudaine de la lumière d'un phare tournant, au moment où le système optique, qui sert à diminuer considérablement la divergence des rayons, est dirigé vers nous.

DÉDUCTION DE LA FORMULE QUI FAIT CONNAÎTRE LA RELATION  
ENTRE LES COMPOSITIONS  
DES PHASES COEXISTANTES D'UN MÉLANGE BINAIRE,

PAR

**J. D. VAN DER WAALS.**

Dans ma Théorie Moléculaire (Cont. II, p. 10) j'ai déjà donné une formule pour la concentration dans les phases coexistantes d'un mélange binaire. Cette formule à la forme suivante:

$$\left\{ MRTl \frac{x}{1-x} + MRT \frac{\frac{db}{dx}}{v-b} - \frac{da}{v} \right\}_1 = \left\{ MRTl \frac{x}{1-x} + MRT \frac{\frac{db}{dx}}{v-b} - \frac{da}{v} \right\}_2$$

Dans le cas où la deuxième phase est un gaz peu dense, le second membre se réduit à  $MRTl \frac{x}{1-x}$  et l'on trouve:

$$MRTl \frac{x_1}{1-x_1} \frac{1-x_2}{x_2} = \left\{ \frac{da}{dx} - MRT \frac{\frac{db}{dx}}{v-b} \right\}_1 \quad (1)$$

J'en ai déduit cette conséquence, que l'égalité de composition de deux phases coexistantes n'est possible que pour des mélanges pour lesquels la grandeur  $\frac{a_x}{b_x}$  présente un minimum, de sorte que la température critique aussi passe par un minimum. Dans le cas limite où la valeur de  $T$  est très basse, le mélange pour lequel  $\frac{a_x}{b_x}$  a une valeur minima serait

également celui pour lequel la valeur de  $x$  est la même dans les deux phases; quand la température s'élève, cette composition se déplace du côté de la substance qui a la molécule la plus petite (Cont. II, pp. 19 en 120).

Dans mes „Systèmes ternaires” j'ai trouvé, au lieu de l'équation (1), la suivante:

$$l \frac{x_1}{1-x_1} \frac{1-x_2}{x_2} = -\frac{f}{T} \frac{dT_c}{dx} + \frac{1}{p_c} \frac{dp}{dx}, \quad (2)$$

qui n'est également qu'approchée, s'appliquant au cas où la deuxième phase est très diluée. En déduisant la formule (2) je n'ai pas fait un usage direct de l'équation d'état, mais j'ai admis que la formule bien connue pour la tension de vapeur:  $-\frac{1}{p_c} \frac{dp}{dx} = f \frac{T_c - T}{T}$  est suffisamment exacte pour des volumes liquides qui ne sont pas beaucoup plus petits que ceux qui se rapportent à la pression de coïncidence (pression qu'aurait la vapeur saturée du mélange si ce dernier conservait sa composition dans les deux phases).

On peut toutefois tirer directement l'équation (3) de l'équation d'état. On conçoit du reste qu'il doit en être ainsi puisque j'ai montré dans mon étude intitulée „L'état liquide et l'équation d'état” que cette formule pour la tension de vapeur peut être déduite de l'équation d'état. Mais, pour trouver pour le facteur  $f$  la véritable valeur d'environ 7, il était nécessaire d'admettre une variabilité de  $b$  avec le volume. Cette hypothèse ne rendait pas seulement la déduction de la formule très compliquée, mais elle nous plaçait devant la question, non encore résolue, de savoir jusqu'à quel point la décroissance de  $b$  avec le volume doit être attribuée à une diminution réelle ou apparente.

C'est pourquoi je me suis borné à chercher, pour le moment, quelle est la forme que prend l'équation (2), quand on la déduit de l'équation d'état en supposant que  $b$  est indépendant du volume.

Nous avons ainsi à transformer l'expression:

$$\frac{MR T \frac{db}{dx}}{v-b} - \frac{da}{v}.$$

A cet effet nous écrivons successivement:



$$\begin{aligned} \frac{MRT \frac{db}{dx} - \frac{da}{v}}{v-b} &= \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \frac{db}{dx} - \frac{1}{v} \frac{da}{dx} = \\ &= p \frac{db}{dx} - \frac{d \frac{a}{b}}{dx} + \left( \frac{a}{v^2} - \frac{a}{b^2} \right) \frac{db}{dx} - \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{b} \right) \frac{da}{dx}. \end{aligned}$$

A la place de  $a \frac{db}{dx} \left( \frac{1}{v^2} - \frac{1}{b^2} \right) - \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{b} \right) \frac{da}{dx}$  nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \frac{a(v-b)}{bv} \left\{ \frac{1}{a} \frac{da}{dx} - \frac{v+b}{v} \frac{1}{b} \frac{db}{dx} \right\} &= \\ &= \frac{a(v-b)}{bv} \left\{ \frac{1}{a} \frac{da}{dx} - \frac{2}{b} \frac{db}{dx} - \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \frac{1}{b} \frac{db}{dx} \right\} \end{aligned}$$

et comme on a, en vertu de l'équation d'état :

$$\frac{a(v-b)}{bv} = MRT + (MRT - vp) \frac{v-b}{b}$$

on arrive, après quelques transformations, à

$$\begin{aligned} \frac{MRT \frac{db}{dx} - \frac{da}{v}}{v-b} &= p \frac{db}{dx} - \frac{d \frac{a}{b}}{dx} + MRT \frac{d \frac{a}{b^2}}{dx} + \frac{v-b}{b} (MRT - vp) \frac{d \frac{a}{b^2}}{dx} + \\ &+ \frac{v-b}{b} \frac{1}{b} \frac{db}{dx} [MRT - p(v-b)]. \end{aligned} \tag{3}$$

Le second membre de l'équation (3) peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} p \left\{ \frac{db}{dx} - \frac{v}{b} (v-b) \frac{d \frac{a}{b^2}}{dx} - \frac{(v-b)^2}{b^2} \frac{db}{dx} \right\} - \\ - \frac{d \frac{a}{b}}{dx} + MRT \frac{d \frac{a}{b^2}}{dx} + MRT \frac{v-b}{v} \frac{d \frac{a}{b}}{dx}. \end{aligned} \tag{4}$$

Pour examiner quelle est la valeur générale de la grandeur à transformer, nous avons à distinguer deux cas. Le premier cas est celui où

$v-b$  est assez petit pour qu'il soit permis de négliger  $p(v-b)$  vis à vis de  $MRT$ . Dans ce cas l'expression (4) se réduit à :

$$p \frac{db}{dx} - \frac{d^2 \frac{a}{b}}{dx^2} + MRT \frac{d^2 \frac{a}{b^2}}{dx^2}.$$

Le deuxième cas est celui d'une haute pression; alors la valeur de  $MRT$  se rapproche de  $p(v-b)$  à mesure que  $v$  se rapproche de  $b$ . Dans ce cas (4) prend la forme simple :

$$p \frac{db}{dx} - \frac{d^2 \frac{a}{b}}{dx^2}.$$

Comme nous supposons que le liquide coexiste avec une phase gazeuse diluée, nous n'avons à considérer que le premier cas, puisque dans le deuxième il ne saurait même être question de coexistence avec une deuxième phase. Pour la formule qui établit la relation entre les compositions des deux phases nous trouvons ainsi :

$$l \frac{x_1}{1-x_1} \frac{1-x_2}{x_2} = \left( \frac{1}{MRT} \frac{d^2 \frac{a}{b}}{dx^2} - \frac{d^2 \frac{a}{b^2}}{dx^2} \right)_1 \quad (5)$$

où est négligé le terme  $p \frac{db}{dx}$ , ou, si l'on préfère, omis en même temps qu'un terme de même grandeur qui se trouverait dans le deuxième membre de l'équation donnée au commencement de cette communication.

Si nous posons maintenant :

$$MRT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

et

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2},$$

l'équation (5) prend la forme

$$l \frac{x_1}{1-x_1} \frac{1-x_2}{x_2} = \left( \frac{27}{8} \frac{1}{T} \frac{dT_c}{dx} - \frac{dp_c}{p dx} \right)_1.$$

Le facteur  $\frac{27}{8}$  est le même que celui qui entre dans la formule pour la tension de vapeur, dans le cas où nous supposons que la grandeur  $b$  est indépendante du volume. J'ai fait voir antérieurement que ce facteur doit devenir à peu près deux fois plus grand, quand nous admettons une diminution de  $b$  avec le volume; — ou plutôt ce n'est pas le facteur  $\frac{27}{8}$  lui-même qui devient plus grand, mais l'hypothèse de la diminution de  $b$  a le même effet qu'un redoublement de ce facteur, quand on remplace  $\frac{a}{b}$  par la valeur de  $T_c$ . Sans effectuer maintenant les calculs qui pourraient être la conséquence de cette hypothèse, je crois avoir le droit d'admettre qu'une valeur double pour ce facteur est suffisamment approchée. On retrouve ainsi absolument la même expression que celle que j'avais déduite dans mes „Systèmes ternaires”, savoir:

$$l \frac{x_1}{1-x_1} \frac{1-x_2}{x_2} = \left( \frac{f}{T} \frac{dT_c}{dx} - \frac{1}{p_c} \frac{dp_c}{dx} \right)_1, \quad (6)$$

où  $f$  a à peu près la valeur 7.

Puisque  $\frac{T_c}{8 \times 273 p_c} = b$ , on peut écrire pour  $\frac{dl p_c}{dx}$

$$\frac{dl T_c}{dx} - \frac{dl b}{dx}.$$

Par là l'équation (6) devient:

$$l \frac{x_1}{1-x_1} \frac{1-x_2}{x_2} = \left( \frac{f}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \frac{dT_c}{dx} + \frac{1}{b} \frac{db}{dx}. \quad (7)$$

De cette forme (7) nous déduisons que c'est uniquement quand  $\frac{db}{dx} = 0$ , c'est à dire quand les molécules des substances mélangées sont de même grandeur, que les phases coexistantes deviennent identiques pour le mélange dont la température critique est un minimum. Dans le cas où les molécules n'ont pas la même grandeur,  $x_1 = x_2$  pour le mélange tel que:

$$\left( \frac{f}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \frac{dT_c}{dx} = - \frac{1}{b} \frac{db}{dx}. \quad (8)$$

Si  $\frac{db}{dx}$  est positif, comme c'est le cas pour des mélanges d'acétone et d'éther (l'éther étant la deuxième composante),  $x_1 = x_2$  pour un mélange tel que  $\frac{dT_c}{dx}$  est négatif. Le mélange pour lequel  $x_1 = x_2$ , donc aussi le maximum de pression sur la courbe  $p x$ , est déplacé du côté de la composante qui a la plus petite molécule. Si l'on multiplie par  $T$  les deux membres de l'équation (8), on trouve que ce déplacement est d'autant plus grand que la température est plus élevée; nous arrivons ainsi à cette conclusion, que j'avais déjà déduite auparavant, que ce n'est que pour des valeurs très basses de  $T$  que le maximum de  $p$  sur la courbe  $p x$  coïncide sensiblement avec le mélange dont la température critique est minima. Mais nous voyons maintenant qu'à une température ordinaire l'écart dont il vient d'être question peut déjà être assez considérable. Il s'ensuit qu'entre la température ordinaire et  $T = T_c$  le déplacement peut finir par être assez petit. Mais il est d'autant plus grand que la différence de grandeur des deux espèces de molécules est plus considérable, et que la température critique s'abaisse moins rapidement quand la composition varie.

Comme nous avons trouvé une valeur approchée pour  $\mu'_x$ , nous pouvons en déduire immédiatement une valeur approximative de  $\mu''_x$ , une grandeur que nous devons connaître pour que, dans l'équation:

$$v_{21}d\mu = (x_2 - x_1) \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} dx_1 + \frac{w_{21}}{T} dT,$$

le coefficient de  $dx$  soit connu. Or nous savons que

$$\left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} = MRT \left\{ \frac{1}{x_1(1-x_1)} + \mu''_x \right\}.$$

Il vient donc:

$$\mu''_x = -\frac{1}{MRT} \frac{d^2 \frac{a}{b}}{dx^2} + \frac{d^2 l \frac{a}{b^2}}{dx^2},$$

ou bien

$$\mu''_x = -\frac{f}{T} \frac{d^2 T_c}{dx^2} + \frac{d^2 l p_c}{dx^2}.$$

Quand la tension de vapeur est suffisamment basse, nous avons donc la relation approchée:

$$\frac{1}{p} \left( \frac{dp}{dx_1} \right)_T = (x_2 - x_1) \left\{ \frac{1}{x_1(1-x_1)} - \frac{f}{T} \frac{d^2 T_c}{dx_1^2} + \frac{d^2 l p_c}{dx^2} \right\}.$$

En général  $\frac{d^2 T_c}{dx_1^2}$  sera une grandeur positive, et il en est nécessairement ainsi quand il existe un minimum pour  $T_c$ ; il est vrai que la valeur de l'autre terme pourrait donner un changement de signe, mais en général on trouvera pour les substances normales que  $\mu''_{x_1}$  est négatif.

Dans la valeur de l'expression  $\frac{T}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_{x_1}$  n'entre qu'une des deux parties de  $\mu'_{x_1}$ , savoir  $\frac{f}{T} \frac{dT_c}{dx_1}$ ; la seconde partie,  $\frac{dl p_c}{dx_1}$ , n'y entre pas. Il ne reste donc que la portion qui dépend de  $T$ . Or la valeur de cette grandeur peut être trouvée de plusieurs manières. On la déduit le plus facilement de l'équation que l'on trouve dans Cont. II, p. 146, un peu transformée il est vrai, notamment:

$$\frac{p}{MRT} = \{ (1-x_1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}} \{ e^{\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1} - 1} \}.$$

Si  $x_1$  reste constant, on peut en déduire:

$$\frac{dp}{p dT} - \frac{1}{T} = \frac{x_1 e^{\mu'_{x_1}} \frac{d\mu'_{x_1}}{dT}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} + \frac{d(\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1} - 1)}{dT}$$

ce que l'on peut encore écrire:

$$\frac{dp}{p dT} - \frac{1}{T} = x_2 \frac{d\mu'_{x_1}}{dT} + \frac{d(\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1})}{dT}$$

ou bien

$$\frac{dp}{p dT} - \frac{1}{T} = (x_2 - x_1) \frac{d\mu'_{x_1}}{dT} + \frac{d\mu_{x_1}}{dT}.$$

Pour  $\frac{d\mu'_{x_1}}{dT}$  on trouve la valeur  $\frac{f}{T^2} \frac{dT_c}{dx}$  et pour  $\frac{d\mu_{x_1}}{dT}$  la valeur  $\frac{f}{T^2} T_c - \frac{1}{T}$ .

Il s'ensuit que :

$$\left(\frac{Tdp}{p dT}\right)_{x_1} = \frac{f}{T} \left\{ T_{c_1} + (x_2 - x_1) \frac{dT_{c_1}}{dx_1} \right\}.$$

En multipliant le deuxième membre par  $MRT$  on trouve  $w_{21}$ . Cette expression se compose de deux termes, dont le premier  $MRTfT_c$  représente la valeur qu'aurait la chaleur de vaporisation si le mélange  $x_1$  s'évaporait sans changer de composition, c. à d. si la phase vapeur avait la même composition que la phase liquide. La deuxième partie  $\frac{f}{T}(x_2 - x_1) \frac{dT_c}{dx_1}$  fait connaître la variation que subit cette chaleur de vaporisation par le fait que les compositions des deux phases ne sont pas les mêmes, une variation qui peut être très grande dans certains cas, notamment quand  $x_2 - x_1$  est très grand. S'il existait entre  $T_c$  et  $x$  une relation linéaire, on pourrait écrire  $T_{c_1} + (x_2 - x_1) \frac{dT_{c_1}}{dx_1} = T_{c_2}$ ; indiquant par les indices  $a$  et  $b$  les deux composantes du mélange, nous aurions alors  $T_{c_2} = T_{c_a}(1 - x_2) + T_{c_b}x_2$  (Cont. II, p. 155) ou bien  $\frac{T}{p} \left(\frac{dp}{dT}\right)_x = (1 - x_2) \frac{T}{p} \frac{dp_a}{dT} + x_2 \frac{T}{p_b} \frac{dp_b}{dT}$ . Alors  $w_{21} = M_a r_a (1 - x_2) + M_b r_b x_2$ , et le mélange s'opérerait, à l'état liquide, sans chaleur de dilution.

Dans le cas où, en représentant graphiquement  $T_c$  comme une fonction de  $x$ , on obtient une courbe (Cont. II, p. 45) située partout au-dessus de la tangente, ce qui est le cas quand  $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{12}}{b_1 b_2}$  est positif,  $T_{c_1} + (x_2 - x_1) \frac{dT_{c_1}}{dx_1}$  est plus petit que  $T_{c_2}$ .

Si nous menons par le point  $x_1$  une tangente à la courbe, cette tangente coupe l'ordonnée du point  $x_2$  en un point situé au-dessous de la courbe, et la distance de ce point d'intersection à la courbe donne une mesure de la quantité de chaleur nécessaire pour mélanger la vapeur condensée au liquide considéré. Comme  $\mu''_x$  se compose de deux termes, dont le premier est seul négatif quand le mélange à l'état liquide est accompagné d'une absorption de chaleur, on n'a pas le droit de s'attendre à ce que le phénomène calorifique qui accompagne le mélange détermine à lui seul le signe de  $\mu''_x$ .

SUR LA PRESSION OSMOTIQUE DANS LE SANG ET DANS L'URINE  
DES POISSONS,

PAR

M. C. DEKHUYZEN.

---

Les poissons migrateurs (tels que l'anguille, le saumon et l'alose) passent en un temps assez court, et sans inconvénient, de l'eau de mer, où règne une pression osmotique d'environ 24 atm., dans l'eau douce où cette pression n'est que de  $\frac{1}{4}$  d'atm. et moins encore. Le même passage s'effectue aussi en sens inverse. Un pareil écart aux lois de la pression osmotique nous semble absolument énigmatique. On sait bien d'une manière générale que les poissons osseux, tant ceux qui vivent dans les eaux douces que ceux qui habitent la mer, entretiennent dans leur sang une pression osmotique qui est, à un certain degré, indépendante de celle du milieu ambiant. Mais on ignore entre quelles limites l'être vivant peut conserver le degré de concentration des sels (puisque c'est surtout de celui-là qu'il s'agit) dans les humeurs de son organisme, et on ne sait pas davantage par quels moyens il y arrive. Toujours est-il que la plupart des poissons osseux sont *sténohaliens*, c. à d. que chaque espèce est adaptée à la pression osmotique de l'eau où elle vit, et que cette pression ne peut varier ni trop fort ni surtout trop vite. Les poissons migrateurs se conduisent donc d'une façon exceptionnelle. La mer Baltique, dans laquelle on trouve à peu près toutes les nuances entre l'eau douce et l'eau de la haute mer, et dont la faune a fait souvent l'objet d'études, fournit la preuve de ce que j'avance ici. Pour chaque espèce de poisson qui se rencontre dans la mer Baltique, j'ai cherché dans la bibliographie la distribution géographique, et les listes que j'en ai dressées, beaucoup trop étendues pour les communiquer ici, font voir que la plupart des

poissons d'eau douce s'avancent jusqu'à une certaine distance dans l'eau saumâtre et que la plupart des poissons marins supportent une certaine diminution de la teneur en sel, mais qu'ils ne possèdent cette faculté que jusqu'à une certaine limite qu'ils ne sauraient franchir.

Pour se rendre mieux compte du mécanisme de ces phénomènes physiologiques, il est nécessaire avant tout de connaître la pression osmotique dans le sang des diverses espèces de poissons. Quelques déterminations en ont été faites par MM. BORTAZZI et RODIER. Il y a à peu près cinq années que j'ai commencé à prendre part à de pareilles mesures; dans des conditions très désavantageuses il est vrai, notamment sur des poissons marins qui m'étaient envoyés de Katwijk à Leyde. Presque toujours je les recevais encore vivants, dans tous les cas parfaitement frais. Je n'ai pas publié les résultats de ces recherches, jusqu'à ce que je reconnus, en été 1904, qu'ils étaient analogues à d'autres, obtenus dans des conditions bien meilleures, et s'accordaient parfois parfaitement avec ceux-là.

L'excellente occasion d'obtenir des poissons marins de toute espèce à l'état vivant, que nous fournit le marché de Bergen (Norvège), me permit de reprendre mes recherches cet été et de les étendre. Puis j'ai fait quelques déterminations avec des poissons d'eau douce des environs d'Utrecht, et enfin M. le Dr. KERBERT, directeur du jardin zoologique et de l'aquarium d'Amsterdam, me fournit l'occasion d'étudier des poissons marins et fluviatiles, parmi lesquels il y en avait que je me serais difficilement procurés d'autre manière. Aussi, je tiens à exprimer ici à M. le Dr. KERBERT toute ma gratitude.

A Bergen les poissons sont mis en vente, vivants, dans un grand nombre de cuves en bois, ouvertes, dans lesquelles passe un fort courant d'eau de mer, puisée, à ce que l'on m'a assuré, dans le Byfjord, bien loin de la ville. Néanmoins les poissons *ne sont pas* dans leur état normal: ils ont souffert de la pêche, du manque de nourriture, du transport ainsi que des manipulations des vendeurs et des acheteurs. Avant d'entrer dans les bassins du marché, ils grouillent dans des réservoirs à la surface de l'eau du port, bien souvent fortement diluée par les pluies. Il y a lieu d'admettre que ces influences doivent se faire sentir dans la pression osmotique du sang. Un observateur qui resterait longtemps à Bergen, qui pourrait choisir avec soin ses sujets d'étude, qui pourrait les conserver pendant quelque temps dans un aquarium et noterait pour chaque individu tout ce qui pourrait exercer quelque influence, obtien-



draît à coup sûr des résultats plus constants que ceux que je communiquerai ici. Il serait même préférable d'accompagner les pêcheurs et de recueillir le sang et l'urine immédiatement après la capture. Les chiffres que je communique ici ne sont donc que le résultat d'une des premières recherches dans un domaine encore inexploré. Ce n'est que par cette étude et au cours de celle-ci que j'ai compris combien il était nécessaire de tenir compte de l'état sanitaire des animaux.

Les exemplaires que je me procurais étaient transportés à la station biologique, à 20 minutes du marché, dans des seaux contenant de l'eau de mer, parfois vides; à leur arrivée ils étaient placés dans un aquarium où circulait de l'eau de mer d'une teneur en sel de 32 ‰ environ et dont le point de congélation était de  $-1,731^{\circ}$  à  $-1,742^{\circ}$ . Les poissons qui donnaient des signes de faiblesse étaient examinés les premiers; les autres restaient dans le vaste aquarium pendant des heures, parfois même deux à trois jours sans recevoir une nourriture déterminée. Plus d'un individu avait encore l'estomac rempli et n'hébergeait que peu de parasites; d'autres étaient dans un état moins favorable, mais je ne pris pas note de chaque particularité. La quantité de sang fournie par chaque poisson est assez petite; elle varie d'ailleurs avec l'espèce aussi bien qu'avec l'individu. Pour une détermination de point de congélation on a ordinairement besoin du sang de plusieurs individus, parce que le tube d'épreuve doit contenir 10 à 14 cm<sup>3</sup>. de liquide. Les poissons étaient lavés à l'eau de conduite, bien essuyés et on en coupait la queue à l'aide de grands ciseaux. Quelquefois il était nécessaire de sectionner le coeur; dans ce cas on nettoyait encore une fois les branchies à l'aide d'un linge bien sec pour bien enlever l'eau de mer.

Ne vaudrait-il pas mieux opérer sur le sérum? Je n'en vois pas la nécessité absolue car, en répétant les mesures avec un même échantillon de sang, on trouve généralement le même nombre, tandis qu'il finit par se séparer un sérum que n'est ordinairement pas coloré en rouge; tel est le cas même chez *Raja clavata* et *Trygon pastinaca*, pour lesquels la température atteint cependant  $-2^{\circ},7$  par suite de la surfusion. MM. HEDIN et HAMBURGER <sup>1)</sup> ont également reconnu qu'il était inutile d'isoler le sérum.

---

<sup>1)</sup> HAMBURGER. Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medicinischen Wissenschaften. Wiesbaden 1902, I, p. 453.

Afin de diminuer la quantité de sang nécessaire pour une détermination, ce qui serait évidemment fort désirable dans le cas d'espèces de poissons petits et rares, j'ai examiné s'il était permis d'ajouter au sang l'humeur de quelques organes mous, tels que la rate et le foie. Le sang de trois exemplaires d'un poisson d'eau douce de Suriname, *Erythrinus unitaeniatus* SPIX, me donna à deux reprises, le réservoir du thermomètre n'étant pas complètement immergé, le même point de congélation:  $-0^{\circ},577$ ; j'ai ajouté ensuite les foies de deux des individus et j'ai obtenu alors  $-0^{\circ},600$ . Ce n'est donc pas dans cette direction-là que l'on doit chercher un perfectionnement de la méthode <sup>1)</sup>. Le lapin me donna des différences plus considérables encore, probablement par suite d'une transformation du glycogène en glucose.

J'ai fait mes déterminations à l'aide d'un appareil de BECKMANN, modifié à plus d'un point de vue et dont je donnerai bientôt la description. Pour le moment je me contenterai de communiquer que je trouve des résultats très exacts pour des solutions salines pures, quand je pars d'une surfusion de  $0^{\circ},5$  aussi bien dans la détermination du point zéro que dans celui du point de congélation. Pour une solution de 1% *NaCl* (1 gr. *NaCl* dans 100 gr. d'eau, les poids étant réduits au vide), mon appareil m'a donné  $-0^{\circ},589$ , ce qui est aussi le résultat de la „cryoscopie de précision” (HAMBURGER l. c. p. 96). J'ai toujours appliqué la correction de BECKMANN pour l'élévation de concentration par suite de la surfusion; pour une surfusion de  $0^{\circ},5$  cette correction est de  $\frac{1}{160}$

ou  $\frac{1}{80} : 0,5$  (la chaleur latente de fusion de la glace étant 80 cal.) La température du bain réfrigérant était  $-2^{\circ},5$ ; en agitant fortement je pouvais l'abaisser jusqu'à  $-2^{\circ},9$  quand le besoin s'en faisait sentir.

Je discuterai d'abord les résultats obtenus avec les poissons d'eau douce.  $\Delta$  représentera le point de congélation avec omission du signe.

<sup>1)</sup> En réduisant les dimensions de l'éprouvette et en employant un petit thermomètre de BECKMANN, vieux modèle, on peut réduire à 5 ou 6 cm<sup>2</sup>. la quantité de liquide nécessaire. Au moyen de solutions salines j'examinerai jusqu'à quel point il sera nécessaire d'apporter une correction aux résultats.

**Poissons osseux d'eau douce**

	$\Delta$	
<i>Perca fluviatilis</i> L., Perche,	0,507	} 2 et 5 exemplaires d'Utrecht.
	0,509	

REMARQUE. La perche se rencontre dans toute la Baltique jusqu'au Sond, c. à d. jusque dans une eau contenant 12 ‰ de sel et pour laquelle  $\Delta = 0,64$ .

<i>Cyprinus carpio</i> L., Carpe,	0,527	1 ex. de Bergen.
	0,540	} 1 ex. de l' Aquarium d'Amsterdam, vivant dans une eau avec $\Delta = 0,039$ .

REMARQUE. La carpe s'aventure rarement dans la Baltique, mais assez souvent dans la mer d'Azow et dans la mer Caspienne.

<i>Tinca vulgaris</i> Cuv., Tanche,	0,466	} 1 et 3 ex. d'Utrecht, pris sains en octobre et conservés dans des réservoirs pendant quelque temps.
	0,514	

REMARQUE. La tanche quitte les „Haffen” et les estuaires pour entrer dans la Baltique jusque près de Gotland, où  $\Delta$  est environ 0,42.

<i>Esox lucius</i> L., Brochet,	0,519	} 4, 5 et 3 ex. fraîchement capturés à Utrecht, en sept. et oct.; quelques-uns ont été examinés à moitié morts.
	0,526	
	0,530	

REMARQUE. Dans le S.E de la Baltique le brochet s'aventure assez loin de la côte; de temps en temps on le prend aux environs de Bohuslän, où  $\Delta = 0,69$  au moins. Il pénètre même jusqu'à une certaine distance dans l'océan Glacial arctique <sup>1)</sup>.

<i>Leuciscus erythrophthalmus</i> L., Gardon rouge,	0,495	} 18 magnifiques ex. de l' Aquarium d'Amsterdam; nov. Se rencontre dans toutes les anses saumâtres de la Baltique.

<i>Abramis blicca</i> BLOCH, Ablette,	0,497	} 12 magnifiques ex. de l' Aquarium d'Amsterdam. Nov.

REMARQUE. Dans la mer Baltique on trouve l'ablette dans toutes les anses saumâtres.

<i>Salmo fario</i> L., Truite,	0,567	1 bel. ex. Aqu. Amsterdam. Nov.
--------------------------------	-------	---------------------------------

REMARQUE. La truite est un poisson d'eau douce que l'on ne rencontre que très rarement dans les anses saumâtres; mais il appartient aux Salmonides, une famille de poissons migrateurs, habitants aussi bien de la côte que de l'eau douce. M. NÜSSLIN les considère comme originaires de la mer.

<i>Erythrinus unitaeniatus</i> SPIX	0,577	3 beaux ex. Aqu. Amsterdam. Nov.
-------------------------------------	-------	----------------------------------

REMARQUE. Ce sont des poissons d'eau douce de Suriname, vivant dans une

---

<sup>1)</sup> PALACKY, Die Verbreitung d. Fische, Prague, 2<sup>e</sup> éd., 1895, p. 54.

eau de 20° C. L'évaporation du sang, pendant qu'il était recueilli, a fait sans doute que le chiffre est un peu trop élevé. La quantité de liquide (8 cm<sup>3</sup>) était d'ailleurs assez faible. Ils appartiennent aux Characinides, de tout temps de vrais habitants des eaux douces (Ostariophysi).

La moyenne des 13 observations faites avec des poissons osseux d'eau douce est 0°,521. Si l'on exclut la truite et *Erythrinus* (la première parce que c'est un Salmonide, l'autre parce que les observations qui s'y rapportent ne méritent pas autant de confiance que les autres, et parce que la température de son corps est plus élevée que chez les autres poissons), on arrive à une moyenne de 0°,512 autour de laquelle les 11 observations sont assez régulièrement groupées.

J'y ajouterai encore 6 déterminations relatives à d'autres vertébrés fluviatiles, à sang froid:

	$\Delta$	
<i>Petromyzon fluviatilis</i> L., Lamproie,	0,473	Observations faites en 1899, à Leyde, sur 6 et 5 ex. dans d'assez bonnes conditions.
	0,500	
<i>Rana esculenta</i> L., Grenouille,	0,464	id. 8 11 beaux ex. pris en automne.
	0,465	
<i>Salamandra maculosa</i> LAUR.,	0,479	37 ex.; sept. 1904; venant de Berlin et conservés pendant un jour dans un terrarium avec un baquet d'eau.
<i>Emys europaea</i> GRAY, Tortue d'eau douce	0,474	
		Observation de M. BOTTAZZI en 1897, citée par M. R. QUINTON <sup>1)</sup> .

La moyenne de ces observations est 0°,476; la moyenne des 11 précédentes et des 6 dernières est 0°,499.

Le point de congélation de l'eau douce est environ 0°,02. L'*Emys* de M. BOTTAZZI vivait dans une eau dont tel était le point de congélation. L'eau qui circule dans l'Aquarium d'Amsterdam est tant soit peu saumâtre (provenant du Vecht) avec  $\Delta = 0,039$ . Dans CABL VOGT, Lehrbuch der Geologie, I, p. 53, le degré de salure du lac de Genève est 0,1574 ‰, correspondant à un point de congélation de 0°,01 seulement. D'après les données rassemblées par M. DUBOIS<sup>2)</sup> le  $\Delta$  pour les lacs Wener et Wetter est plus petit encore.

<sup>1)</sup> R. QUINTON. L'eau de la Mer, milieu organique. Paris 1904. p. 441.

<sup>2)</sup> Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amst. 1900, pp. 12 et 90.

Pour exprimer en atmosphères la pression osmotique à 0°, que je représenterai dans la suite par  $P_0$ , on doit multiplier  $\Delta$  par le facteur 12,08 <sup>1)</sup> suivant M. STENIUS, ou 12,03 suivant M. JORISSEN <sup>2)</sup>; dans l'eau douce cette pression est donc de l'ordre  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{8}$  atm. Dans un pareil milieu les vertébrés à sang froid, respirant pour la plupart au moyen de branchies, *entretiennent dans leur sang une pression osmotique de six atmosphères*. Chez les oiseaux et les mammifères (voir le tableau dans HAMBURGER, l. c. I, p. 456) on a également trouvé un point de congélation à peu près constant. J'ai proposé de donner le nom d'„idéotonie” <sup>3)</sup> à ce pouvoir de maintenir constant, entre certaines limites, la pression osmotique  $P_0$ ; c'est une propriété qui est comparable à l'homiothermie. D'après les résultats que je viens de communiquer, il n'y a pas à douter que les poissons osseux fluviatiles possèdent également cette idéotonie. Les limites entre lesquelles les nombres varient pour une même espèce sont étroites; ce n'est que chez la tanche que les écarts sont assez considérables. Cette idéotonie saute surtout aux yeux quand on considère que les résultats sont à peu près les mêmes pour les divers vertébrés d'eau douce à sang froid et qu'ils s'écartent si considérablement de la valeur de  $P_0$  dans le milieu ambiant. On est amené à supposer que pour tous ces animaux, dont les liens de parenté sont loin d'être étroits: Cyclostomes, Téléostéens, Amphibies et un Reptile, un  $P_0$  de 6 atmosphères est un *optimum*. Les animaux à sang chaud paraissent avoir une tendance à maintenir  $P_0$  à une hauteur de  $6\frac{3}{4}$  à  $7\frac{1}{4}$  atm.; des  $\Delta$ 's de 0°,570 chez l'homme et de 0,6 à 0,625 chez les mammifères et les oiseaux s'observent notamment d'un façon fort constante.

Les reins sont les appareils régulateurs. On a observé en effet (HAMBURGER, l. c., II, p. 317) que chez l'homme le  $\Delta$  de l'urine varie de 0,12 à 3 quand on examine des portions émises séparément, tandis que pour l'ensemble de l'urine émise en 24 heures, quand la nutrition a été normale,  $\Delta$  ne varie plus que de 1,3 à 2,4. En éliminant l'in-

<sup>1)</sup> STENIUS. *Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar*, 46, n° 6, 1903—4.

<sup>2)</sup> W. P. JORISSEN. *Physisch-chemisch onderzoek van zeewater. Chem. Weekbl.*, 1<sup>e</sup> an., n° 49, p. 731, sept. 1904.

<sup>3)</sup> M. C. DEKHUYZEN. *Ergebnisse von osmotischen Studien, namentlich bei Knochenfischen*, an der Biol. Stat. d. Berg. Museums. *Bergens Museums Aarboq.* 1904, n° 8.

fluence de la digestion, en recueillant le sang le matin avant le déjeuner, M. SCHOOTE <sup>1)</sup> a trouvé que le  $\Delta$  du sang humain n'oscille qu'entre 0,56 et 0,58.

Nous ne nous rendons pas parfaitement compte *pourquoi* la teneur en sels (car c'est bien de celle-là qu'il s'agit surtout) du sang et de la lymphe ne peut varier qu'entre certaines limites. Les globulines ont besoin d'une certaine concentration des sels dans le milieu où elles se trouvent pour y rester dissoutes. Quand on étend du sérum de cheval avec environ  $1\frac{1}{2}$  fois son volume d'eau distillée il se forme déjà un *précipité*, c.à.d. pour une concentration saline correspondant à  $\Delta = 0,24$ . Mais pourquoi une augmentation de la concentration des sels est nuisible, voilà ce que nous ne comprenons pas. La concentration doit devenir bien plus élevée pour qu'il y ait danger de précipitation des matières albuminoïdes, du moins pour le sérum de cheval. Et cependant le fait, constaté par M. RODIER <sup>2)</sup>, que le sang et autres liquides organiques (humeurs péricardiale et péritonéale) des requins et des raies sont à peu près isotoniques avec l'eau de mer, — avec *moins de sels*, mais le déficit est comblé par 2 à 2,7 % d'urée —, prouve que l'organisme des Vertébrés éprouve le besoin de maintenir sa teneur en sels au-dessous d'une certaine limite. M. GRIJNS <sup>3)</sup> a observé que les cellules du sang sont perméables pour l'urée, de sorte que cette substance aide à faire équilibre avec la pression osmotique de l'eau de mer, tout en déchargeant les cellules d'un tiers de 23 à 24 atmosphères. Dans mon travail que j'ai cité tantôt, j'ai proposé de donner le nom de „métisotonie” à cette propriété d'être isotonique avec l'eau de mer, mais de débarrasser les cellules d'une partie de la pression osmotique.

Le sang des Téléostéens a un point de congélation qui diffère notablement de celui de l'eau marine où ces poissons vivent. Ils possèdent l'idéotonie, mais les différences individuelles sont plus grandes qu'on ne l'a observé chez les autres animaux vertébrés; ils semblent donc qu'ils ne soient pas passés maîtres dans l'art de rendre leur  $P_0$  indépendant du milieu ambiant. Avant de communiquer les nombres qui s'y

<sup>1)</sup> D. SCHOOTE. Het physisch-chemisch onderzoek van menschelijk bloed in de kliniek. Dissertation, Groningue, 1903.

<sup>2)</sup> RODIER. Sur la pression osmotique du sang et des liquides internes des poissons sélaciens. *Comptes Rendus*, déc. 1900, p. 1008.

<sup>3)</sup> G. GRIJNS. Ueb. d. Einfluss gelöster Stoffe auf die rothen Blutzellen. *Pflüger's Archiv*, 63, 86, 1896.

rapportent, je veux donner un aperçu des valeurs de  $\Delta$  et  $P_0$  de quelques eaux marines. Les nombres ont été empruntés à KNUDSEN, Hydrographische Tabellen, à PETERSON, Review of Swedish hydrographical research in the Baltic and the North seas et à MOEBIUS und HEINCKE, Die Fische der Ostsee <sup>1)</sup>.

Quantité de sels ‰ (Nombre de grammes de sels dans 1000 gr. d'eau de mer.)	Poids spécifique absolu à 0° (rapporté à l'eau distillée de 4° C.)	$\Delta$	$P_0$ en atmosphères.	
6	1,00478	0,318	3,8	Golfe de Bothnie, en été.
7	1,00559	0,371	4,45	Surface de l'eau (jusqu'à 60 m.) de la véritable Baltique entre Rügen et Gotland, en été. MM. M. et H. placent la limite entre l'eau saumâtre et l'eau salée vers 7,5 ‰ de sels.
8	1,00640	0,424	5,09	
9	1,00721	0,478	5,74	
10	1,00802	0,531	6,37	Eau de la région peu profonde de la Baltique au sud des îles Danoises, en été.
12	1,00963	0,639	7,67	
20	1,01607	1,074	12,89	La même eau en hiver (MOEBIUS und HEINCKE).
32	1,02571	1,739	20,9	Eau marine du Puddefjord de Bergen, à 8 m. au-dessous de la surface, en été.
35	1,02813	2,908	22,9	Partie nord de l'océan Atlantique.
38	1,03055	2,078	24,9	En nov. 1903 l'eau du golfe de Naples avait $\Delta = 2,105$ . Pour l'eau marine qui circule dans les bassins de l'Aquarium d'Amsterdam $\Delta = 2,085$ .

<sup>1)</sup> M. KNUDSEN. Hydrogr. Tab., Copenhague 1901; PETERSON. *Scottisch geographical Magazine*, 1894, X; MOEBIUS u. HEINCKE. Fische der Ostsee, Berlin, 1883.

## Poissons osseux marins.

		Δ	
<i>Gadus morrhua</i> L., Cabillaud,	0,644	2 ex.,	apparemment normaux, de l'Aqu. d'Amsterdam. Nov. 1904.
" "	0,673	1 ex.	acheté à Bergen un lundi, comme reste et rebut du poisson venu au marché vers la fin de la semaine précédente.
" "	0,708	8 ex.	de Katwijk, transportés imm. à Leyde
" "	0,721	8 "	" " " " "
" "	0,724	8 "	" " " " "
" "	0,729	13 "	" " " " " (4 avril 1900; ces 13 beaux exemplaires ont fourni une bonne quantité de sang).
" "	0,729	Bergen,	été 1904, 3 grands ex.
" "	0,742	Leyde,	comme ci-dessus.
" "	0,744	Bergen,	" " " 2 ex.
" "	0,753	" "	" " " 3 "
" "	0,808	Leyde	" " " 6 "
" "	0,811	" "	" " " 8 "

REMARQUE. Le cabillaud s'aventure très loin dans la mer Baltique. Cela ne veut pas dire toutefois que les individus que l'on prend dans le golfe de Bothnie, et qui ne dépassent pas 45 à 50 cm., sont venus de l'océan Atlantique. Il est fort bien possible qu'ils appartiennent à des espèces locales, qui se multiplient dans l'eau saumâtre sans atteindre une plus forte taille. Près de Stockholm le cabillaud n'atteint que 60 cm. de longueur, dans le Sond on a trouvé des exemplaires de 80 à 90 cm. au maximum, sur la côte de Bohuslän de 90 cm., mais au voisinage des îles Lofoten on en a pêché qui mesuraient jusqu'à 140 et 150 cm. La moule ordinaire aussi est beaucoup plus petite dans les eaux saumâtres des parties orientales de la Baltique que dans une mer à forte salure.

Dans le golfe de Bothnie au nord des Quarken, la teneur en sel, en été, est de 3 à 4 ‰, correspondant à  $\Delta = 0^{\circ},159$  à  $0^{\circ},212$ ,  $P_0 = 1,9$  à  $2,54$  atm.; au nord de Stockholm elle est de 5 ‰,  $0^{\circ},265$ ,  $3,18$  atm.; à Stockholm même 6 ‰,  $0^{\circ},318$ ,  $4$  atm.; sur la côte nord de Gotland 7 ‰,  $0^{\circ},37$ ,  $4,45$  atm.; et jusqu'à Rügen-Schonen 7 à 8 ‰,  $0^{\circ},424$ ,  $5$  atm. Près de Bohuslän le degré de salure est, à la surface et en été,  $13$  ‰,  $\Delta = 0^{\circ},66$ , mais dans les profondeurs on rencontre de l'eau de la mer du Nord avec 32 à 33 ‰ de sel et  $\Delta = 1^{\circ},8$ .

*Gadus aeglefinus*, L., Aiglefin, 0,767 Leyde, en été, ex. morts mais frais.

REMARQUE. L'aiglefin ne pénètre que jusqu'à la côte mecklembourgeoise.

<i>Gadus virens</i> L., Merlan noir,	0,760	Bergen.
" "	0,761	" 3 ex.
" "	0,837	" 3 "
" "	0,838	" "



REMARQUE. Le merlan noir ne pénètre pas plus loin que la baie de Kiel où il est même rare. Il vient toujours en grandes quantités au marché de Bergen, mais bien souvent dans de mauvaises conditions: il présente des blessures saignantes, plusieurs exemplaires flottent sur le dos à la surface et respirent à peine. En les achetant j'ai choisi quelques bons exemplaires, mais il me semble fort probable que ceux dont le sang avait un point de congélation de  $-0^{\circ},837$  et  $-0^{\circ},838$  n'étaient pas normaux.

△

*Gadus merlangus* L., Merlan, 0,860 Bergen. 14 ex.

REMARQUE. Le merlan n'entre qu'avec peine dans la mer Baltique, à peu près jusqu'à la hauteur de Bornholm. Il n'a été capturé près de Gotland que par exception.

*Molva vulgaris*, FLEMM., Lingue, 0,716 Bergen. 3 beaux ex.

REMARQUE. La lingue est tout aussi rare dans la Baltique que le merlan noir.

*Molva byrkelange* (WALB.), 0,730 Bergen, 4 beaux. ex., morts mais frais.

REMARQUE. Habitant des eaux profondes (les 4 échantillons viennent d'une profondeur de 400 m.) N'est pas à obtenir vivant. Ne va pas plus loin que le Cattégat.

*Motella tricirrata* (BLOCH), 0,605 Bergen.

Loche Renard,

REMARQUE. N'a été pris qu'une seule fois près de Göteborg.

*Hippoglossus vulgaris* FLEMM., 0,671 Bergen. L'ex. était affecté d'une maladie de la peau, avait vécu longtemps dans Flétan,

l'Aq. et était sur le point de mourir.

REMARQUE. Le flétan ne va pas plus loin que la côte mecklembourgeoise.

*Pleuronectes platessa* L., Carrelet, 0,672 Bergen.

0,675 Leyde.

REMARQUE. Le carrelet va jusqu'à Stockholm. Les Pleuronectides manifestent partout une tendance à pénétrer dans les eaux saumâtres et même douces: la limande a été trouvée dans la Moselle, près de Metz, et M. WICHMANN en a découvert certaines espèces dans les lacs des montagnes de la Nouvelle-Guinée.

*Pleuronectes microcephalus*

DONOVAN, Sole, 0,681 Bergen.

REMARQUE. La sole pénètre très rarement jusqu'à Eckernförde.

*Labrus bergylta* ASCAN., Vieille 0,694 Bergen 3 ex.

commune,

" " " " 0,704 " 6 " , dont un était très malade, le foie et l'intestin remplis de nématodes.

" " " " 0,708 Bergen.

REMARQUE. La vieille commune se rencontre rarement dans la partie occidentale de la mer Baltique, où le point de congélation est d'environ  $-0^{\circ},6$  en été et  $-1^{\circ}$  en hiver.

Δ

*Labrus mixtus* L., Labre varié, 0,681 Bergen 4 ex. } tous ♀.  
0,714 " 5 " }

REMARQUE. Cet animal (♂ rouge, ♀ bleu) vient rarement jusqu'au Sond.

*Conger vulgaris* CUV., Congre, 0,696 3 ex. Aquar. Amsterdam.  
0,786 1 ex. Bergen.

REMARQUE. Se rencontre rarement dans la Baltique, mais est capturé fréquemment dans le cours inférieur du Wésér.

*Salmo trutta* L., Truite de mer, 0,785 6 ex., Bergen, pêchés à la ligne dans le fjord, en de mauvaises conditions et à moitié morts.

REMARQUE. La truite de mer est un poisson migrateur anadrome.

*Labrax lupus* CUV., Bar commun, 0,720 1 ex. Aquar. Amsterdam.

REMARQUE. Rare dans la Baltique occidentale.

*Trigla hirundo* BLOCH., Rouget, 0,669 2 ex. Aquar. Amsterdam.

REMARQUE. Ne se rencontre pas fréquemment dans la partie ouest de la Baltique.

*Anarrichas lupus* L., Loup de mer, 0,665 2 ex. Bergen.

0,681 1 " "

0,769 3 " "

. Les pêcheurs ont l'habitude de casser les dents à ces animaux assez dangereux; dans tous les cas ils ne sont pas normaux quand il viennent au marché. Leurs mouvements sont lents et ils meurent quand on les manie trop.

REMARQUE. Le loup marin pénètre tout au plus jusqu'à la côte de Poméranie.

La moyenne de ces 38 déterminations est  $\Delta = 0,7245$  ou  $P_0 = 8,7$  atm. Les diverses valeurs sont groupées assez régulièrement autour de cette moyenne: 13 entre 0,600 et 0,700, 13 entre 0,700 et 0,750, 12 entre 0,750 et 0,850. La moyenne est à peu près à égale distance des deux extrêmes. Si nous négligeons les nombres extrêmes: 0,605 pour *Motella*, 0,808, 0,811, 0,837 et 0,838 pour l'aiglefin et le merlan noir, — les quatre derniers proviennent assez certainement d'écarts pathologiques —, la moyenne n'est déplacée que fort peu:  $0^\circ,716$ .

Les différences entre les valeurs extrêmes et la moyenne sont assez considérables: 0,120 et 0,113, soit  $\frac{1}{6}$  environ de la valeur normale probable. Rejetant les cinq nombres extrêmes, les écarts maxima de la nouvelle moyenne 0,716 ne sont plus que 0,072 et 0,070. Nous avons trouvé d'ailleurs quelque chose d'analogue chez les poissons d'eau douce: en rejetant les valeurs relatives à l'*Erythrinus* et à la truite, nous avons

obtenu comme moyenne 0,499, dont les valeurs extrêmes ne s'écartaient plus que de 0,041 et 0,035.

Si l'on considère que ces poissons marins vivent dans un milieu où la pression osmotique atteint 21 à 23 atm. et même davantage, on accordera sans difficultés, je suppose, que ces animaux possèdent l'idéotomie. Toutefois, les variations considérables de  $P_0$ , que l'on observe p. ex. chez le cabillaud, donnent l'impression que chez ce poisson la faculté de maintenir  $P_0$  à une certaine hauteur est limitée. Et l'on est amené tout naturellement à les comparer aux oscillations de la température du corps, que présentent les organismes homoiothermes dans plusieurs troubles de leur bien-être général.

La bibliographie nous fournit encore quelques données relatives au point de congélation du sang des poissons osseux qui habitent la mer. Chez *Charax puntazzo* GM. M. BOTTAZZI <sup>1)</sup> trouva — 1°,04 et — 1°,035 et chez *Serranus gigas* L. — 1°,035 et — 1°,034; mais ses chiffres ne méritent pas une confiance trop grande, car il se servait d'habitude d'un bain réfrigérant de — 12° <sup>2)</sup>. En ce temps-là, du reste, il ne pouvait pas encore appliquer la correction de BECKMANN, qui n'a été connue que plus tard. Chez *Chelone imbricata* L. (Caret) il trouva — 0°,61 et — 0°,62.

Chez un Ganoïde (Esturgeon?) M. RODIER <sup>3)</sup> a trouvé pour  $\Delta$  la valeur 0°,76, chez *Lophius piscatorius* L. (Lophie) 0°,68 et 0°,80, chez *Orthogoriscus mola* L. (Poisson lune) 0°,80, chez la tortue de mer, *Thalassochelys corticata* RONDELET, 0°,602 et chez un mammifère marin, le dauphin, *Phocaena communis* LESS., 0°,74.

Les nombres trouvés pour le sang de l'anguille, *Anguilla vulgaris* FLEMM., sont très remarquables. Des exemplaires bien constitués m'ont fourni dans le temps, à Leyde, — 0°,773, à Bergen 0°,653 et à Utrecht — 0°,587. Or l'anguille appartient à une famille de poissons tropicaux; la plupart des espèces se rencontrent dans l'archipel des Indes Néerlandaises; elles pénètrent souvent dans les eaux saumâtres, d'autres

<sup>1)</sup> F. BOTTAZZI. La pression osmotique du sang des animaux marins. *Arch. ital. de biologie* 28, 67, 1897.

<sup>2)</sup> G. FANO et F. BOTTAZZI, Sur la pression osmotique du sérum en différentes conditions de l'organisme. *Arch. ital. de biologie*, 26, 46, 1896. Voir surtout p. 47.

<sup>3)</sup> HAMBURGER, l. c., I, p. 466. Le travail original de M. RODIER, dans les *Travaux des laboratoires d. l. soc. sc. et station zoolog. d'Arcachon*, 1899, p. 103 n'était pas à ma disposition.

habitent les grandes profondeurs. Notre anguille ordinaire supporte à merveille de rapides variations de la concentration saline. Né dans la mer, le jeune animal pénètre dans l'embouchure des rivières et reste dans les eaux douces jusqu'à l'époque du frai. Les anguilles que l'on prend dans les eaux douces ou quelque peu saumâtres de la Frise sont mises à Workum dans des réservoirs où l'eau de mer peut librement pénétrer, et sont expédiées à Londres où elles viennent au marché, les réservoirs placés dans la Tamise. La couche de mucus dont leur peau est couverte joue un certain rôle en rendant ce passage plus facile. M. PAUL BERT <sup>1)</sup> remarqua que toutes les anguilles qu'il transportait lui-même de l'eau de rivière dans l'eau marine supportaient bien la brusque transition, alors que celles maniées par son aide mouraient toutes. Il se servait lui-même, pour ce transport, d'un petit filet, tandis que son aide les saisissait à la main et les tenait dans un linge grossier, manipulation par laquelle il enlevait la couche protectrice.

Dans sa pression osmotique l'anguille présente tantôt le type d'un poisson marin, tantôt il se rapproche des poissons fluviatiles. De cette façon nous comprenons en quelque sorte la haute valeur de  $P_0$  chez la truite, primitivement un poisson migrateur.

Voilà donc un domaine de recherches que nous recommandons avec insistance au *Conseil permanent international pour l'exploration de la mer*.

Et maintenant, comment les poissons osseux marins parviennent-ils à conserver dans leur sang une pression osmotique beaucoup plus faible que celle qui règne dans la mer? Quelques observations, faites sur l'urine du cabillaud, du loup marin et du merlan noir, contribueront peut-être à résoudre cette question. Le  $\Delta$  de l'urine était toujours plus bas, donc aussi la pression osmotique plus basse que dans le sang. Chez un grand individu de loup marin, dont le sang donnait  $\Delta = 0^{\circ},681$ , l'urine accusait  $0^{\circ},631$ . Chez d'autres individus j'ai trouvé  $0^{\circ},555$ . Pour l'urine provenant d'une vingtaine de merlans noirs j'ai observé  $\Delta = 0^{\circ},630$ . Chez le cabillaud j'ai constaté  $0^{\circ},652$  et  $0^{\circ},619$ .

L'urine se recueille d'une manière fort simple. On saisit par exemple un loup de mer derrière les branchies et on le retire précipitamment de l'eau de mer, on essuye rapidement la peau du ventre, en même temps qu'un aide se tient prêt à recevoir l'urine qui jaillit souvent avec force. En comprimant tant soit peu l'abdomen on obtient encore un peu

<sup>1)</sup> P. REGNARD, *La vie dans les eaux*, p. 438. Paris, 1891.

plus, mais bien souvent la „vessie” (à proprement parler la partie dilatée des uretères) est vide. La plupart des animaux n'ont rien fourni ou donnèrent peu de chose et furent rendus au marchand; une comparaison des  $\Delta$ 's du sang et de l'urine ne réussit donc qu'exceptionnellement. A Bergen, les trois espèces examinées ne m'ont fourni aucune valeur de  $\Delta$  qui fût plus basse pour le sang que pour l'urine. Toutefois, à Amsterdam j'ai eu l'occasion de constater qu'il y a cependant des exemplaires dont le sang présente une pression osmotique plus faible qu'une des urines (cabillaud).

La valeur remarquablement basse du  $P_0$  du produit d'excrétion des reins chez les Téléostéens marins prouve à coup sûr que, si ces animaux conservent dans leur sang une pression osmotique plus basse de  $23 - 8,6 = 14,4$  atm. que dans le milieu environnant, ce n'est pas parce que les reins éliminent le plus tôt possible l'excès de sels absorbés. Au contraire, la richesse relative en eau de cette urine prouve plutôt que les poissons marins *résorbent* de l'eau, ou si l'on préfère une solution diluée, effectuant ainsi un travail contre la pression osmotique en consommant de l'énergie chimique. M. REGNARD (l. c. p. 391) prétend il est vrai que certains poissons d'eau douce éliminent des carbonates solubles par leurs branchies! En somme, nous ignorons encore absolument le mécanisme de l'idéotomie.

---

#### APPENDICE.

Des recherches récentes, que j'ai faites au Helder, à l' Aquarium d'Amsterdam et à Loosdrecht, m'ont fourni pour  $\Delta$  une série de nombres qui confirment tout ce que je viens de dire. Je ne citerai que la valeur de  $\Delta$  pour un Ganoïde fluviatile, *Amia calva* : 0,519. Il y a dans ce chiffre une incertitude d'environ 0,03, à cause de la petite quantité de sang dont je disposais. Ce poisson, très remarquable à cause de ses affinités avec les Téléostéens primitifs, offre sans doute le type osmotique d'un vertébré à sang froid habitant l'eau douce.

J'ai pu constater en outre qu'il existe au Helder, où les courants font varier le degré de salinité d'une manière assez considérable, des poissons offrant un type spécial au point de vue de la pression osmotique. Celle-ci dépasse de  $4\frac{1}{2}$  atm. le  $P_0$  moyen des Téléostéens marins.

*Cottus scorpius* L. (Scorpion) avait à Amsterdam (Aq., 8 beaux ex. ♂,  $\Delta = 0,941$ ; au Helder 1,159 (1 ex.), 1,020 (8 ex.), 1,127 (9 ex. dont l'urine donnait  $\Delta = 0,764$ ), 1,145 (8 ex.), 0,994 (12 ex. fraîchement capturés, dont l'urine donnait 0,724), 1,232 (18 ex. à moitié morts), 1,178 (9 ex. et assez bon état, dont l'urine donnait 0,774).

*Agonus cataphractus* L. (Aspidophore armé): 16 ex. donnant  $\Delta = 1,094$ .

*Zoarces viviparus* L. (Blenne vivipare); extrêmement difficile à étudier; m'a fourni des valeurs de  $\Delta$  voisines de 1,3 pour le sang et pour le liquide péritonéal. Serait-ce une adaptation en faveur des embryons?

Utrecht, le 25 janvier 1905.

UNE NOUVELLE MÉTHODE D'AMORTISSEMENT DES OSCILLATIONS  
DANS LES INDICATIONS GALVANOMÉTRIQUES,

PAR

W. EINTHOVEN.

Dans beaucoup de recherches qui nécessitent l'emploi d'un galvanomètre ou d'un électromètre, on désire amortir les oscillations que l'on observe dans les indications de la plupart de ces instruments. On applique à cet effet un amortissement mécanique ou électromagnétique; quelquefois même on combine les deux modes d'amortissement pour rendre l'effet plus intense.

Dans certains appareils, p. ex. dans le galvanomètre de DEPREZ-D'ARSONVAL à bobine mobile dans un champ magnétique invariable, l'amortissement électromagnétique peut de lui-même être déjà tellement fort que le mouvement de la bobine a perdu le caractère d'une oscillation et est devenu complètement apériodique. Le mouvement est par là ralenti, et ce ralentissement peut être tel qu'il devient incommode au point que l'instrument est pratiquement hors d'usage. On tâche alors de diminuer l'amortissement, p. ex. en augmentant la résistance du galvanomètre.

Pour obtenir un amortissement électromagnétique dans un galvanomètre à aiguille, on entoure le système magnétique mobile autant que possible d'une masse conductrice en cuivre, où le mouvement de l'aiguille engendre des courants tourbillonnants amortisseurs.

L'amortissement mécanique est appliqué sous forme de résistance d'un liquide ou d'air; à cet effet on se sert souvent d'une mince plaque d'aluminium ou de mica, ou même d'ailes d'insectes.

La méthode d'amortissement que nous allons décrire dans les pages suivantes diffère totalement des précédentes. Elle est basée sur l'introduction d'un condensateur, relié par des fils conducteurs avec les extrémités

du galvanomètre à corde, ainsi qu'on le voit sur la fig. 1. Dans cette esquisse,  $E$  est la source du courant, produisant entre les points  $P$  et  $P_1$  une certaine différence de potentiel;  $G$  est le galvanomètre et  $C$  le condensateur.

La façon la plus simple de se représenter l'action du condensateur, c'est d'admettre que la masse de la partie mobile du galvanomètre est nulle, et que les causes éventuelles de l'amortissement du mouvement le sont à peu près. Dans ces conditions, si la capacité du condensateur est

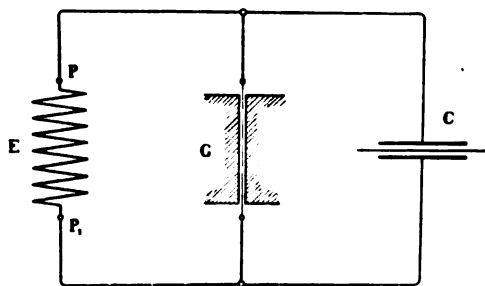


Fig. 1.

nulle, la production brusque d'une différence de potentiel entre  $P$  et  $P_1$  fera dévier le galvanomètre, qui prendra instantanément la position d'équilibre correspondante. Mais, si le condensateur a une certaine capacité, l'équilibre ne s'établira qu'au bout d'un certain temps.

La façon dont se meut l'image formée par le miroir, — ou le fil de quartz quand il s'agit du galvanomètre à corde —, est complètement déterminée par la manière dont le condensateur se charge ou se décharge. Si  $a$  est l'écart galvanométrique,  $t$  sec. après la production de la différence de potentiel, et  $A$  l'écart final, on a

$$a = A \left( 1 - e^{-\frac{t}{r'c}} \right),$$

$e$  étant la base des logarithmes naturels,  $c$  la capacité du condensateur et  $r'$  une résistance facile à définir.

Soient  $R_c$  la résistance extérieure du circuit fermé, contenant la source d'électricité et le galvanomètre,  $R_i$  celle du galvanomètre; si nous admettons que les fils qui relient le condensateur au galvanomètre ont une résistance négligeable, nous pouvons écrire:

$$r' = \frac{R_i R_c}{R_i + R_c}. \quad (1)$$

Si nous posons encore

$$r'c = T,$$



$T$  est la constante de temps de l'écart. Si  $r'$  est exprimé en ohms et  $c$  en farads,  $T$  est donné en secondes.

En enregistrant l'écart galvanométrique sur une surface qui se déplace d'un mouvement uniforme, on obtient une courbe qui est la représentation d'une fonction exponentielle et correspond tout à fait à la courbe normale — ou d'étalonnage — de l'électromètre capillaire <sup>1)</sup>.

En dehors de la vitesse du mouvement du plan d'enregistrement et de la grandeur de l'écart, les constantes de cette courbe ne dépendent plus que de la valeur de  $T$ . En faisant varier  $r'$  et  $c$  il est possible de modifier à volonté la grandeur de  $T$ , ce qui revient à dire qu'on est à même de ralentir ou d'amortir l'écart comme on veut.

Les considérations précédentes ont été confirmées par des observations directes. Pour en donner des exemples, j'ai reproduit (Pl. V, figg. 1—3) trois courbes dessinées par le galvanomètre à corde <sup>2)</sup>. Les raccorde-ments sont représentés schématiquement dans la fig. 2 ci-contre.  $E$  repré-

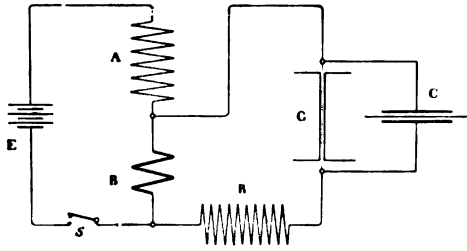


Fig. 2.

sente la batterie électrique,  $S$  une clef,  $G$  le galvanomètre à corde et  $C$  le condensateur, tandis que  $A$ ,  $B$  et  $R$  sont des résistances. Dans les trois cas la sensibilité du galvanomètre est à peu près la même, et telle qu'un écart de 1 mm. correspond à une intensité de courant de  $2 \times 10^{-7}$  amp.; la force électromotrice de la batterie  $E$  et les résistances  $A$ ,  $B$  et  $R$  ont été choisies de telle façon que le passage continu du courant produisait un écart constant de 20 mm. La vitesse de déplacement du tableau d'enregistrement était de 500 mm. par sec.; dans le réseau quadrillé <sup>3)</sup> 1 mm. en abscisses correspond donc à 0,002 sec. et en ordonnées à  $2 \times 10^{-7}$  amp. La fermeture et l'ouverture du circuit en  $S$  se produisaient automatiquement par un dispositif relié au tableau enregistreur.

<sup>1)</sup> Voir e. a. W. EINTHOVEN. PFLÜGER's *Archiv. f. d. gesammte Physiol.*, T. 56, p. 528, 1894; *Onderzoek. Physiol. Lab. Leiden*, 2<sup>e</sup> série, I.

<sup>2)</sup> Ces *Archives*, (2), 9, 186 et 202, 1894.

<sup>3)</sup> Voir ces *Archives*, l. c.

Pour  $R$  j'ai pris un rhéostat à charbon de grande résistance, et la résistance  $B$  était très faible en comparaison de  $R$ . Je pouvais donc poser  $R_e = R$  sans erreur sensible. Pour les figg. 1 et 2 de la planche  $R_e$  était de 1,11 mégohm, tandis que pour la fig. 3  $R_e = 117000$  ohms. La résistance du galvanomètre était  $R_i = 8600$  ohms.

Pour la fig. 1 la capacité du condensateur était nulle. Aussi voit-on que la corde effectue des mouvements oscillatoires dont la période est d'environ 1,3 mm. =  $2,6 \sigma$  <sup>1)</sup>.

Ces mouvements sont amortis par l'intercalation d'une certaine capacité dans le condensateur. Pour la fig. 2 de la planche cette capacité est de 0,94 microfar.; elle est de 0,2 microfar. pour la fig. 3.

Si l'on calcule la valeur de  $r'$ , en la déduisant de  $R_i$  et  $R_e$  au moyen de la formule (1), et par là la constante  $T = r'c$ , on trouve pour cette dernière 8,0  $\sigma$  pour la fig. 2 et 1,6  $\sigma$  pour la fig 3; il est clair que le degré de ralentissement ou d'amortissement du mouvement est déterminé par cette grandeur.

Dans les considérations précédentes je suis parti, pour être plus clair, du cas le plus simple et j'ai admis qu'il était permis de négliger la masse  $m$  de la corde ainsi que les forces qui tendent déjà à amortir le mouvement sans qu'il y ait un condensateur, forces dont je représenterai l'ensemble par  $f$ . Ce cas idéal sera d'autant plus près de la réalité que  $T$  sera plus grand, toutes les autres circonstances restant d'ailleurs les mêmes. A ce point de vue la fig. 2 satisfait mieux aux conditions que la fig. 3, mais la valeur pratique de la méthode réside précisément dans la possibilité d'amortir les oscillations tout en réduisant à un minimum le ralentissement de l'écart. En effectuant les mesures on devra toujours tâcher de choisir pour  $T$  une valeur telle, qu'on se trouve précisément à la limite entre un mouvement oscillant et un mouvement apériodique. Mais dans ces conditions  $T$  est relativement petit et il n'est plus permis de négliger  $m$  et  $f$ .

Il s'agit donc de savoir comment,  $m$  et  $f$  étant donnés, on peut calculer la valeur de  $T$  qui correspond à ce cas limite.

Je rappellerai en passant que, dans l'électromètre capillaire aussi, l'amortissement du mouvement résulte de l'action simultanée d'un frottement mécanique et d'un ralentissement par une capacité <sup>2)</sup>. La

<sup>1)</sup> 1  $\sigma = 0,001$  sec.

<sup>2)</sup> Quelques auteurs ont cru que le mouvement dans l'électromètre capillaire

résultante de ces deux actions produit un mouvement qui peut être exprimé par une simple fonction exponentielle, d'une façon tout à fait exacte ou tout au plus avec quelques faibles écarts. La résistance de l'air ou d'un liquide, tout comme l'amortissement électromagnétique, exercent sur le mouvement d'un corps ayant une certaine masse précisément la même influence que la résistance du circuit sur le mouvement de l'électricité dans la décharge ou la charge d'un condensateur.

Un simple raisonnement nous apprend toutefois que l'addition d'un condensateur au galvanomètre n'influe pas nécessairement sur les mouvements de la corde d'une façon qui est en rapport avec l'augmentation des actions amortissantes, que j'ai représentées par  $f$ .

En effet, l'intercalation du condensateur agit comme une variation temporaire de la force exercée. Et la manière dont la force augmente ou diminue d'un moment à un autre n'est pas déterminée ici par le mouvement même de la corde, — comme dans le cas d'un amortissement mécanique ou électromagnétique —, mais par le produit de la résistance et de la capacité, c. à d. par  $T = r'c$ .

Quand on applique la méthode du condensateur, la nature du mouvement de la corde, tout près de la limite d'apériodicité, est donc représentée par une formule assez compliquée. Aussi ne me suis-je pas occupé de calculer la valeur de  $T$  pour ce cas limite, mais j'ai donné la préférence à la détermination expérimentale directe.

Comme exemples j'ai reproduit sur la planche ci-jointe (Pl. V) quelques courbes qui font voir le mouvement de la corde dans le cas limite en question <sup>1)</sup>. Les figures 4, 5 et 6 ont été faites avec la même corde que les trois précédentes. Pour les raccordements je renvoie à la figure schématique 2. L'écart est maintenant de 30 mm. On a encore une fois que 1 mm. en abscisse = 0,002 sec. et 1 mm. en ordonnée =  $2 \times 10^{-7}$  amp.

n'était régi que par la charge du ménisque mercuriel. En réalité, c'est l'amortissement par frottement mécanique qui joue le plus grand rôle. Voir PFLÜGER'S *Arch. f. d. ges. Physiol.*, 79, 1, 1900; voir aussi *Onderz. Physiol. Labor. Leiden*, 2<sup>e</sup> série, n<sup>o</sup>. 4.

<sup>1)</sup> Les photogrammes de la planche ci-jointe ne rendent pas les courbes dans leurs plus petits détails. Voilà pourquoi je mets volontiers des reproductions photographiques directes des épreuves originales à la disposition de ceux qui exprimeront le désir d'en recevoir.

$$R = 1300 \text{ ohms.}$$

$$B = 27 \text{ ,,}$$

$$R_i = 8600 \text{ ,, , d'où l'on déduit:}$$

$$R_e = 1327 \text{ ,, et } r' = 1148 \text{ ohms.}$$

Pour fig. 4 la capacité du condensateur = 0, donc  $T = 0$

$$\text{,, ,, 5 ,, ,, = } 0,6 \mu f, \text{ ,, } T = 0,69 \sigma$$

$$\text{,, ,, 6 ,, ,, = } 0,7 \mu f, \text{ ,, } T = 0,80 \sigma$$

On voit que le mouvement d'oscillation, dont la période est d'environ  $2,7 \sigma$ , est amorti par l'application de la méthode du condensateur, et que les valeurs de la constante  $T$ ,  $0,69$  et  $0,80 \sigma$ , obtenues avec des capacités de  $0,6$  et  $0,7$  microfarad, sont nécessaires pour approcher de la limite d'apériodicité cherchée.

Dans la fig. 5, où il est fait usage d'une capacité de  $0,6 \mu f$ , la valeur limite n'est pas encore complètement atteinte et dans la fig. 6, où la capacité était de  $0,7 \mu f$ , la limite est déjà dépassée.

Les deux dernières plaques nous permettent de constater qu'à cette limite le mouvement de la corde n'est pas très simple. Dans la petite oscillation qui reste dans la fig. 5 la corde, après avoir fait un écart de  $30 \text{ mm.}$ , dépasse le nouvel état d'équilibre de  $0,5 \text{ mm.}$  pour revenir ensuite en un point qui est encore de  $0,3 \text{ mm.}$  en deçà de cet état d'équilibre. Le rapport des grandeurs des écarts ne correspond pas aux lois qui régissent en général les vibrations amorties. De plus, le premier point de rebroussement est atteint après  $2 \sigma$ , le second après  $1 \sigma$ , alors que dans des vibrations amorties, comme elles se produisent d'ordinaire, ces durées sont les mêmes.

Dans la fig. 6 la corde s'arrête, après  $0,002 \text{ sec.}$  environ, à une distance de  $0,3 \text{ mm.}$  du nouvel état d'équilibre, pour atteindre ce dernier après avoir fait un petit mouvement de retour. Si l'on se contente, dans la mesure de l'intensité du courant, d'une précision de  $2 \%$ , le résultat est obtenu au bout de  $1,5 \sigma$  environ.

Un autre exemple est fourni par les figg. 7 et 8 de la planche. Ces photographies ont été faites d'une façon analogue aux trois précédentes, mais la corde était plus légère, avait une plus grande résistance et était tendue un peu plus fortement.

Absc.  $1 \text{ mm.} = 0,002 \text{ sec.}$ , ord.  $1 \text{ mm.} = 3 \times 10^{-7} \text{ amp.}$ ,  $R_i = 17800$ ,  $R_r = 20000$ , donc  $r' = 9420 \text{ ohms.}$

Dans la fig. 7 la capacité est nulle, dans la fig. 8 elle est de  $0,05 \mu f$ , donc  $T = 0,47 \sigma$ . Dans la dernière photographie la corde atteint un

point de rebroussement, après  $1,1 \sigma$ , exactement sur la nouvelle position d'équilibre. Elle revient ensuite de  $0,9 \text{ mm.}$  pour atteindre définitivement la position d'équilibre.

Si l'on se contente, dans la mesure de l'intensité de courant, d'une précision de  $3 \%$ , le résultat est obtenu en  $0,8 \sigma$ . Pour obtenir une précision de  $0,3 \%$  on doit attendre  $2,2 \sigma$ .

Ces exemples suffiront pour faire voir ce que l'on peut attendre de la méthode. Il va de soi qu'en cherchant la valeur de  $T$  qui correspond à l'état limite je ne suis laissé guider par des considérations théoriques, bien que je ne disposais pas d'une formule rigoureusement exacte. Une de ces considérations revenait e. a. à ceci, que pour une corde donnée et des résistances invariables la capacité requise pour obtenir l'état limite doit être d'autant plus petite que la corde est plus fortement tendue. Car la période  $t$  des oscillations de la corde diminue à mesure que sa tension devient plus forte, et il est à prévoir que la valeur de la constante  $T$  variera dans le même sens que la période  $t$ .

Cette considération conduit à quelques prévisions paradoxales en apparence. C'est ainsi qu'on devra s'attendre à ce que le mouvement d'une corde fortement tendue, rendu aperiodique par l'application de la méthode du condensateur, redevienne oscillant quand la tension est diminuée et le mouvement retardé en conséquence. Or une pareille éventualité paraît être contredite par l'expérience que l'on acquiert dans l'emploi d'autres galvanomètres, et l'on peut même dire de tous les autres instruments où l'on observe des mouvements d'oscillation.

J'étais donc bien curieux de savoir ce que l'expérience m'apprendrait à ce sujet, mais elle a pleinement confirmé mes prévisions. Un fil de quartz, tendu de telle façon qu'un écart permanent de  $1 \text{ mm.}$  correspondait à un courant de  $2 \times 10^{-7} \text{ amp.}$ , présentait, après la fermeture ou l'ouverture brusque du circuit (voir fig. 2, p. 139), un certain nombre d'oscillations. En intercalant une capacité de  $0,135 \mu f$  j'ai amorti le mouvement de telle façon que la limite d'apériodicité était atteinte. J'ai réduit ensuite la tension au quart de sa valeur primitive, de sorte qu'un écart de  $1 \text{ mm.}$  était produit par  $5 \times 10^{-8} \text{ amp.}$ , et les oscillations reparaissaient. Pour faire disparaître de nouveau les oscillations, je devais alors augmenter jusqu'à  $0,40 \mu f$  la capacité intercalée. Ainsi donc, pour une tension quatre fois plus petite, c. à d. quand la sensibilité devient quatre fois plus grande, la capacité et par conséquent

aussi la valeur de  $T$  doivent être augmentées dans le rapport de 1 à 2,96 pour que la limite d'apériodicité soit atteinte.

Les observations faites avec d'autres fils de quartz, dont les tensions étaient modifiées à divers degrés, ont toujours fourni des résultats analogues: quand la tension est forte, il suffit d'une petite valeur de  $r'c$  pour faire disparaître des oscillations éventuelles, mais quand elle est plus faible cette valeur devient plus élevée.

Si l'on ne change rien à  $r'$ , les condensateurs du commerce, où l'on peut intercaler diverses capacités à l'aide de clefs, — à la façon des boîtes de résistances —, permettent de régler aisément avec précision le degré d'amortissement voulu. Et il est bien remarquable que l'amortissement est obtenu d'autant plus vite que les oscillations ont une plus grande amplitude et persistent plus longtemps, c. à d. que l'amortissement est plus nécessaire. Ce phénomène, que sans rien changer aux autres circonstances on transforme un mouvement apériodique en un mouvement oscillant, uniquement en réduisant la tension, c. à d. par une diminution de la force motrice, est unique en son genre; à ma connaissance il n'a son analogue ni dans l'électricité ni dans la mécanique, et pas davantage dans les instruments scientifiques ni dans l'industrie ou la technique.

A présent, je désire communiquer encore quelques résultats de mesures qui, tout en ne compensant pas le manque d'une formule simple, contribueront cependant à mieux faire connaître l'emploi de la méthode.

1. Si l'on renforce les influences amortissantes déjà existantes, si l'on augmente p. ex. l'amortissement électromagnétique en diminuant la résistance dans le circuit galvanométrique, il suffira pour le même fil de quartz, la tension restant constante, d'une valeur plus petite de  $T$  pour atteindre la limite d'apériodicité.

2. Si l'on tient compte de la variation de l'amortissement électromagnétique causée par un changement dans la valeur de  $R_r$ , il est indifférent pour le reste comment on choisit séparément les deux facteurs  $r'$  et  $c$ . Pourvu que leur produit  $r'c = T$  reste constant, l'influence amortissante ne changera pas. Cette influence est donc déterminée uniquement par la valeur de  $T$ .

3. Si le mouvement du fil de quartz est oscillatoire et que l'on applique la méthode du condensateur, en commençant par de petites valeurs de  $T$  et les rendant progressivement plus grandes jusqu'à ce qu'on ait atteint la limite d'apériodicité, on remarquera que l'accroissement de  $T$  n'entraîne pas toujours un accroissement régulier de l'amortissement. C'est surtout quand la tension de la corde est faible, alors qu'on observe au plus deux ou trois oscillations, qu'il se présente une irrégularité. L'introduction d'une très faible capacité peut même augmenter un peu le nombre des oscillations.

Si l'on a pris pour  $T$  une valeur telle que la limite d'apériodicité est atteinte, il suffit de donner à  $T$  une valeur un peu plus grande pour obtenir une courbe régulièrement conformée. Par une nouvelle augmentation de  $T$  le mouvement est ralenti de plus en plus, mais la forme régulière de la courbe se conserve.

4. Afin que l'on puisse juger en quelque sorte de la valeur de la constante  $T$ , requise dans diverses circonstances pour atteindre la limite d'apériodicité, je donne dans le tableau suivant les résultats de quelques mesures, en partie déjà communiqués plus haut.

$R_i$ en ohms	$R_e$ en ohms	$r'$ en ohms	$c$ en micro- farads	$T = r'c$ en millièmes de seconde	$t$ en millièmes de seconde	$k$ rapport d'amortisse- ment
8600	117000	8000	0,40	3,2	7,7	7,6
8600	117000	8000	0,135	1,08	2,7	3,1
8600	$1,11 \times 10^6$	8520	0,12	1,02	2,64	3,1
8600	1327	1148	0,65	0,75	2,7	4,5
17800	20000	9420	0,05	0,47	1,41	3,16

Les 5 premières colonnes de ce tableau peuvent se passer d'explication: elles donnent les résistances, les capacités et les valeurs de la constante  $T$ , correspondant à la limite d'apériodicité.

Les deux dernières colonnes font connaître la façon dont vibre la corde, quand la capacité du condensateur, et par conséquent aussi  $T$ , sont nuls. L'avant-dernière colonne donne la période  $t$  en millièmes de seconde, tandis que l'on trouve dans la dernière le rapport d'amortissement  $k$ . Les observations ont été classées suivant les valeurs de  $T$ .

Enfin je ferai encore quelques remarques au sujet des circonstances dans lesquelles la méthode du condensateur est d'un usage pratique avantageux. Provisoirement, elle n'est encore applicable qu'à des instruments de mesure dont la résistance interne est grande et la durée d'oscillation courte. Un galvanomètre pour courants thermoélectriques, à faible résistance et longue durée d'oscillation, exigerait pour être amorti un condensateur d'énorme capacité. Même les plus grands condensateurs en mica ou en papier, facilement réglables, que l'on trouve dans le commerce, seraient encore cent mille fois trop petits pour pouvoir servir dans ce but. On devrait donc recourir à une toute autre espèce de condensateurs, électrolytiques par exemple, et encore devrait-on examiner jusqu'à quel point ceux-ci seraient réellement d'un usage pratique pour le but que l'on se propose.

A ma connaissance il n'y a qu'un seul autre instrument qui satisfait à la double condition d'avoir une courte période d'oscillation et une résistance intérieure relativement élevée; c'est l'oscillographe, où l'amortissement s'obtient au moyen d'huile que l'on chauffe <sup>1)</sup>.

La température de l'huile détermine son degré de viscosité; voilà pourquoi on règle le degré de l'amortissement dans l'oscillographe en réglant la température de l'huile. Mais il n'est pas certain que l'appareil devienne d'un usage plus commode en remplaçant la disposition pour le chauffage par un condensateur.

Pour le galvanomètre à corde, la méthode du condensateur s'appliquera toujours avec succès quand on aura à mesurer des courants présentant des variations de très courte durée. Si l'on prend comme corde un fil de quartz très court et fortement tendu, on obtiendra en effet des écarts dont l'instantanéité laissera fort peu à désirer. Mais sans condensateur un pareil fil serait hors d'usage en plus d'une circonstance, à

---

<sup>1)</sup> On se sert parfois aussi d'un mélange de deux liquides, dont l'un a une viscosité relativement forte, l'autre une viscosité assez faible. On fait le mélange de manière à obtenir le degré de viscosité voulu.



cause des oscillations, alors qu'on pourra s'en servir au contraire dans bon nombre de recherches physiques et électrotechniques, grâce à un amortissement convenablement choisi. D'ailleurs, pour une même rapidité dans la production de l'écart, on constatera que le galvanomètre à corde est un instrument beaucoup plus sensible que l'oscillographe.

On pourra encore tirer parti de la méthode du condensateur dans bon nombre de recherches électro-physiologiques, et en particulier l'étude de sons s'en trouvera facilitée. J'espère d'ailleurs y revenir à une prochaine occasion.

LA ROTATION MAGNÉTIQUE DU PLAN DE POLARISATION DANS LE  
VOISINAGE D'UNE BANDE D'ABSORPTION,

PAR

J. J. HALLO<sup>1)</sup>.

---

I.

INTRODUCTION.

La découverte de l'influence d'un champ magnétique sur la lumière émise par une source lumineuse, faite par M. ZEEMAN vers la fin de l'année 1896, a été le point de départ d'un grand nombre de recherches, tant théoriques qu'expérimentales. La théorie de LORENTZ n'avait pas seulement su rendre compte de la décomposition magnétique d'une raie spectrale, mais elle put même prédire certaines particularités, dont l'existence fut pleinement confirmée par des recherches ultérieures. Au commencement de l'année 1898, M. FITZGERALD<sup>2)</sup> fit remarquer qu'à l'aide des théories de la dispersion déjà existantes la rotation du plan de polarisation, découverte par FARADAY, pouvait être mise en rapport avec le changement de période des vibrations lumineuses émises (et par conséquent aussi des vibrations absorbées) dans un champ magnétique (phénomène de ZEEMAN). A peu près en même temps que lui, M. VOIGT déduisit ce même rapport, jusque dans ses détails, de la théorie de la propagation de la lumière dans des milieux absorbants, une déduction dont je m'occuperai spécialement dans le chapitre IV de ce travail. Dans le domaine de l'expérimentation, nombre d'expérimentateurs ont contribué, soit à une étude plus détaillée du phénomène dans sa forme primitive, soit à la connaissance d'autres phénomènes qui en sont des conséquences immédiates ou sont en relation

---

<sup>1)</sup> Traduction un peu abrégée de sa Dissertation, Amsterdam, 1902.

<sup>2)</sup> FITZGERALD, *Proceedings Royal Society*, 63, p. 31.

étroite avec lui. Il serait superflu d'entrer ici encore une fois dans la discussion de ces recherches, puisqu'elles ont déjà été décrites et mises à la portée de tout le monde, dans une forme bien simple, dans un travail de M. COTTON <sup>1)</sup>. Je ne parlerai donc que des expériences qui constituent le lien direct entre la découverte originale et les recherches formant l'objet de ce mémoire. J'ai en vue les expériences qui se rapportent à la forte polarisation rotatoire magnétique dans le voisinage d'une bande d'absorption et à l'intérieur de celle-ci, un phénomène dont l'existence fut prédite par M. VOIGT, en s'appuyant sur les considérations théoriques ingénieuses dont je viens de parler, à l'époque même où, indépendamment de ce savant, MM. MACALUSO et CORBINO le firent connaître, sans le secours d'une théorie, par une belle série d'expériences. Cette simultanéité est assez intéressante pour que nous nous y arrêtions un moment; elle nous fournit un nouvel exemple de la grande fertilité qu'acquiert une théorie dans l'esprit d'un savant. Ainsi que je l'ai déjà fait observer, le domaine de l'optique magnétique en fournit encore un autre exemple. Pour nous servir d'une expression de M. DESLANDRES: „Elle (la découverte de ZEEMAN) montre quels grands services l'emploi judicieux de théories peut rendre à l'observateur; elle est même un des cas très rares où, pour un fait important et très nouveau, la théorie a précédé et aidé largement l'expérimentation" <sup>2)</sup>. Dans deux directions différentes, M. VOIGT a prédit l'existence de phénomènes connexes à la décomposition magnétique d'une raie spectrale et en a donné la description, tant quantitative que qualitative. Dans l'une des deux directions (la polarisation rotatoire magnétique que je viens de citer), la confirmation expérimentale, au point de vue qualitatif, d'une partie de ses conséquences fut donnée à la même époque, et indépendamment des considérations théoriques, par MM. MACALUSO et CORBINO. Peu après M. VOIGT lui-même, en collaboration avec M. WIECHERT, fournit la preuve expérimentale dans la deuxième direction <sup>3)</sup>. Le présent travail contient des recherches quantitatives et qualitatives plus détaillées de la forte rotation du plan de polarisation découverte par MM. MACALUSO et CORBINO.

<sup>1)</sup> COTTON, Le Phénomène de ZEEMAN (*Scientia*, Série Physico-Mathématique, n°. 5, 1899). Un beau travail donnant un aperçu de tous les phénomènes appartenant au domaine en question.

<sup>2)</sup> DESLANDRES, *Bulletin Astronomique*, 15, p. 256, juillet 1898. Citation du travail de M. COTTON mentionné tantôt.

<sup>3)</sup> W. VOIGT, *Göttinger Nachrichten*, 1898, p. 355.

Mais avant de passer à la description des expériences mêmes, je donnerai une théorie du phénomène en question, qui ne rend pas, il est vrai, les faits d'une façon quantitative, mais a du moins cet avantage d'en donner une description qualitative exacte et d'être en même temps fort simple et facile à comprendre, de sorte qu'il sera aisé de suivre, au moyen de cette théorie, la description des expériences. En principe cette théorie est la même que celle par laquelle M. BECQUEREL explique les observations de MM. MACALUSO et CORBINO <sup>1)</sup>; c'est aussi la théorie à laquelle M. CORTON a recours dans son opuscule cité tantôt. Je ne me propose donc pas de déduire dès maintenant toutes les particularités des

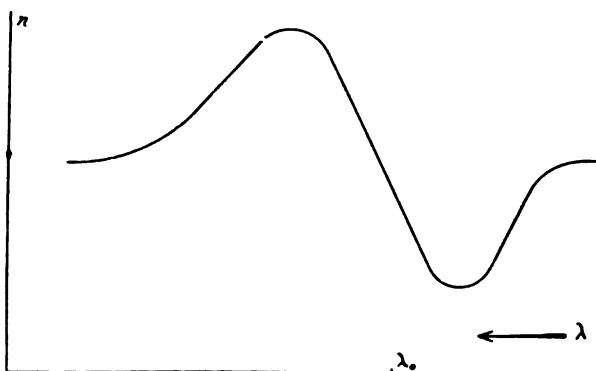


Fig. 1.

phénomènes, mais uniquement de donner un aperçu de la théorie nécessaire pour rendre les expériences compréhensibles et leur description facile. Dans le chapitre IV je communiquerai des considérations théoriques plus étendues.

Quand une certaine espèce de lumière se propage à travers un certain milieu, l'influence que ce milieu exerce, tant sur la vitesse de propagation que sur la diminution d'intensité par suite de l'absorption, est fonction de la longueur d'onde. Je m'occuperai en premier lieu du fait que la vitesse de propagation dépend de la longueur d'onde et je pose

$$n = f(\lambda),$$

$n$  étant l'indice de réfraction et  $\lambda$  la longueur d'onde de l'espèce de lumière considérée. L'allure de la courbe qui représente graphiquement

<sup>1)</sup> H. BECQUEREL, *Comptes rendus*, 127, pp. 647 et 899. Voir aussi MACALUSO et CORBINO, *Rendiconti Lincei*. 8. 116. 1899.

cette fonction nous est fournie par diverses théories; pour une substance qui ne présente qu'une raie d'absorption maxima, cette courbe a la forme indiquée par la figure ci-contre (fig. 1).

Dans cette figure,  $\lambda_0$  représente la longueur d'onde de l'espèce de lumière qui est le plus fortement absorbée.

Considérons à présent le phénomène du dédoublement magnétique d'une raie spectrale, le faisceau lumineux étant parallèle aux lignes de force magnétiques, notamment dans le cas le plus simple (celui d'un simple doublet). Nous supposons d'ailleurs que le phénomène se présente sous sa forme „inverse”, de sorte que nous pouvons dire que le milieu absorbant, au lieu de donner une seule raie d'absorption, en fournit deux, déplacées l'une d'un côté, l'autre de l'autre côté de la situation de la raie primitive; une des deux nouvelles raies d'absorption se rapporte à une lumière polarisée circulaire droite, l'autre à une lumière polarisée circulaire gauche. Sous l'influence du champ magnétique il se manifeste donc, au point de vue du pouvoir absorbant du milieu, une certaine différence entre la façon dont se comportent les deux espèces de lumière circulairement polarisées; et en vertu de la relation qui existe entre la vitesse de propagation et l'absorption, relation qui est illustrée par la figure 1, cette différence devra aussi se faire sentir dans les valeurs de la vitesse de propagation pour les deux espèces de radiations. Nous admettons, — conformément à la théorie plus exacte, comme nous le verrons au chapitre IV —, que l'indice de réfraction de chacune de ces deux espèces de lumière peut encore être représenté par une courbe ayant absolument la même forme qu'avant le dédoublement magnétique; la seule différence consiste en un déplacement, à droite pour l'une, à gauche pour l'autre. Si nous représentons par  $\delta$  la distance qui sépare les deux raies d'absorption, obtenues par le dédoublement, de la raie d'absorption primitive, et que nous affectons d'un indice (1) les grandeurs qui se rapportent au rayon circulaire droit, l'indice (2) se rapportant au rayon gauche, pour une direction déterminée de la force magnétique notre hypothèse peut être exprimée par les formules :

$$\begin{aligned} n_1 &= f(\lambda + \delta) \\ n_2 &= f(\lambda - \delta); \end{aligned}$$

développant en série et négligeant les termes d'ordre supérieur au premier, nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned}n_1 &= f(\lambda) + \delta f'(\lambda) \\n_2 &= f(\lambda) - \delta f'(\lambda).\end{aligned}$$

Il s'ensuit que, par suite du dédoublement magnétique de la raie spectrale, les deux espèces de lumière, polarisées circulairement en sens contraire, se propageront en général avec des vitesses différentes; en d'autres termes, quand un faisceau de lumière polarisée en ligne droite se propage à travers le milieu, il se produit sous l'influence du champ magnétique une rotation du plan de polarisation. La grandeur de cette rotation peut être aisément calculée. Si nous nous figurons le mouvement lumineux comme représenté par le mouvement d'un point, dont  $\xi$  et  $\eta$  sont les écarts de la position d'équilibre dans deux directions perpendiculaires entr'elles, les deux systèmes d'équations:

$$\xi_1 = A \cos \frac{2\pi}{T} \left( t - \frac{z}{V_1} \right); \quad \eta_1 = -A \sin \frac{2\pi}{T} \left( t - \frac{z}{V_1} \right)$$

et

$$\xi_2 = A \cos \frac{2\pi}{T} \left( t - \frac{z}{V_2} \right); \quad \eta_2 = -A \sin \frac{2\pi}{T} \left( t - \frac{z}{V_2} \right)$$

représentent respectivement un mouvement lumineux polarisé circulairement vers la droite et un autre polarisé circulairement vers la gauche, se propageant avec la même amplitude et la même période de vibration, mais avec des vitesses différentes. La superposition de ces deux mouvements nous donne:

$$\begin{aligned}\xi &= 2 A \cos \frac{\pi}{T} \left\{ 2t - z \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \right\} \cos \frac{\pi z}{T} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \\ \eta &= 2 A \cos \frac{\pi}{T} \left\{ 2t - z \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \right\} \sin \frac{\pi z}{T} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).\end{aligned}$$

Pour une valeur constante de  $z$  ces deux équations représentent un mouvement vibratoire rectiligne; l'azimut de la droite suivant laquelle ce mouvement s'effectue varie proportionnellement à  $z$ . Nous avons donc bien affaire à une lumière polarisée en ligne droite, mais dont le plan de polarisation subit dans la propagation une rotation uniforme. Si  $\mathcal{S}$  est l'azimut, nous avons

$$\operatorname{tg} \mathcal{S} = \frac{\eta}{\xi} = \operatorname{tg} \frac{\pi z}{T} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Soient  $V_0$  la vitesse de propagation dans le vide et  $\lambda_0$  la longueur d'onde correspondante de la vibration considérée, de sorte que  $\lambda_0 = V_0 T$ ; alors

$$\vartheta = \frac{\pi z}{\lambda_0} (n_1 - n_2) = \frac{2\pi}{\lambda_0} z \delta f'(\lambda).$$

Si nous admettons que le déplacement  $\delta$  des raies magnétiquement dédoublées, par rapport à la situation primitive, est proportionnel à l'intensité du champ, et que nous posons en conséquence:

$$\delta = AH,$$

il vient:

$$\vartheta = \frac{2\pi}{\lambda_0} z AH \left( \frac{dn}{d\lambda} \right),$$

une relation déjà déduite par M. BECQUEREL à l'endroit indiqué.

Si nous mettons maintenant cette expression en rapport avec la figure

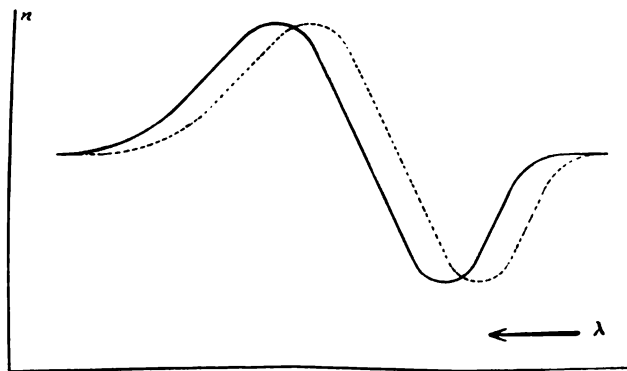


Fig. 2.

précédente, nous reconnaissons que, dans une raie d'absorption et même dans son voisinage, la rotation peut devenir très grande. De part et d'autre de la raie d'absorption on doit trouver un endroit où elle est nulle. Si elle est négative entre ces deux endroits il faut qu'elle soit positive en dehors.

Les conclusions auxquelles nous venons d'arriver peuvent d'ailleurs être déduites de la figure 2, où la ligne en trait plein fait connaître la relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde pour le faisceau circulaire gauche, tandis que la courbe pointillée se rapporte au faisceau droit. Les endroits où les deux courbes s'entrecoupent sont ceux où la rotation est nulle; ils coïncident sensiblement avec ceux où  $\frac{dn}{d\lambda} = 0$ , du moins pour des valeurs de  $\delta$  tellement petites que les déductions analytiques précédentes sont permises.

Nous avons examiné de cette façon l'influence que le champ magnétique exerce par une différence dans la vitesse de propagation des deux espèces de lumière. Si nous voulons encore nous occuper de l'influence que ce champ exerce par une différence dans l'absorption des deux radiations, nous avons à distinguer divers cas et nous pouvons arriver à des résultats assez compliqués. Pour le moment je désire ne pas m'y aventurer et laisser cette considération jusqu'au chapitre où je traiterai la question d'une manière plus approfondie.

L'existence de cette forte rotation du plan de polarisation à l'intérieur d'une bande d'absorption et dans son voisinage a été découverte par les deux physiciens italiens MACALUSO et CORBINO <sup>1)</sup> dans la vapeur de sodium, après que M. COTTON <sup>2)</sup> eût observé que dans les liquides absorbants le pouvoir rotatoire subissait une variation plus rapide dans le voisinage d'une bande d'absorption que loin d'une telle bande. Cette dernière remarque s'accorde avec l'observation, faite par M. SIERTSEMA <sup>3)</sup> dans ses mesures relatives à la rotation du plan de polarisation dans des solutions de ferrocyanure de potassium et dans le chlorure de méthyle.

Voici quel était le dispositif employé par MM. MACALUSO et CORBINO. Un faisceau de rayons solaires, polarisés par un nicol, traverse le noyau creux d'un électro-aimant de RUHMKORFF, portant, du côté où la lumière en sort, un deuxième nicol mobile autour de l'axe de l'électro-aimant. Après avoir traversé ce deuxième nicol, la lumière est concentrée par une lentille cylindrique verticale sur la fente de l'appareil spectral, contenant un réseau concave de ROWLAND. L'image ainsi formée est examinée au moyen d'un oculaire. Entre les pôles de l'électro-aimant est placée la flamme d'un bec de BUNSEN, colorée aussi fortement que possible par une perle de chlorure ou de bromure de sodium. Le champ dont ils se sont servis n'avait qu'une intensité médiocre (en général 4000 C. G. S. environ). Aussi longtemps que l'électro-aimant n'est pas traversé par un courant on observe, avec des nicols parallèles, un spectre où les deux raies *D* sont reconnaissables comme de très larges bandes obscures. En produisant le champ magnétique par fermeture du courant, on voit surgir dans le spectre, à la place de chacune des raies *D*,

<sup>1)</sup> MACALUSO et CORBINO, *Rendiconti d. Reale Ac. dei Lincei*, (5), 7, 293.

<sup>2)</sup> COTTON, *Eclairage Electrique*, 7, 162 et 198, 1896; et *Ann. d. Chim. et de Phys.*, (7), 8, 429, 1896.

<sup>3)</sup> SIERTSEMA, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, décembre 1901 et juin 1902.



une série de bandes verticales alternativement claires et obscures; ces bandes se déplacent quand on fait tourner l'analyseur, et les physiciens italiens en ont donné l'explication exacte en les considérant comme produites par la rotation du plan de polarisation dans la flamme de sodium, sous l'influence du champ magnétique. Cette rotation dépend à un haut degré de la longueur d'onde, au point d'être insensible jusque tout près des raies *D* et d'augmenter ensuite à mesure que l'on se rapproche de ces raies, jusqu'à devenir égale à  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  et même davantage. On reconnaît aisément que dans une disposition comme celle décrite par MM. MACALUSO et CORBINO la série de bandes observées devait nécessairement se présenter.

Les expériences des deux physiciens italiens étaient simplement qualitatives; les quelques mesures qu'ils ont effectuées n'ont que fort peu d'importance. Leur installation se prêtait mal d'ailleurs à des recherches quantitatives; de plus, ils ne disposaient pas encore d'une théorie pouvant leur servir de guide et dont la vérification pouvait inspirer de l'intérêt, de sorte qu'il leur manquait un stimulant pour faire des tentatives plus sérieuses dans cette direction. Je reviendrai à l'occasion sur les mesures plus récentes de M. CORBINO. Mais, depuis que la théorie de VOIGT n'a pas seulement donné du phénomène une explication qualitative, mais en a même prédit les particularités au point de vue quantitatif, il est intéressant de savoir s'il y a accord entre la théorie et l'expérience à ce point de vue là aussi, et c'est l'examen de cette question qui constitue le but principal des recherches décrites dans le travail suivant. Je passe maintenant à la description de la méthode suivant laquelle ces recherches ont été faites.

---

## II.

### LES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

#### 1. *Expériences préliminaires.*

La façon dont je m'étais proposé, au commencement, d'entreprendre cette étude était tout à fait analogue à la méthode, suivie par MM. MACALUSO et CORBINO et par M. BECQUEREL dans leurs expériences. L'installation était donc la même que celle que je viens de décrire à la fin du chapitre I; le réseau était un petit réseau de ROWLAND (d'un peu plus de 5

cm. de longueur, portant 14436 stries par pouce anglais) de bonne qualité, propriété du laboratoire d'Amsterdam. Je m'en suis servi en premier lieu pour répéter les expériences de MM. MACALUSO et CORBINO, et j'ai pu vérifier tous les résultats auxquels ils sont eux-mêmes arrivés. En même temps j'ai essayé de photographier le phénomène dans diverses positions des nicols, mais sans succès. Une des raisons pour lesquelles il me semblait utile de faire ces photographies et de les reproduire, c'est que le dessin accompagnant la communication de MM. MACALUSO et CORBINO dans la publication italienne ne s'accorde pas parfaitement avec leur description pourtant exacte des faits, et pourrait induire en erreur un lecteur peu attentif.

La seule manière d'obtenir des données quantitatives était donc de recourir à la méthode oculaire. J'ai voulu l'appliquer en plaçant dans le plan focal de l'appareil spectral une échelle divisée, permettant de lire les longueurs d'onde présentant une rotation à laquelle j'aurais pu donner toute espèce de valeur en réglant la position du nicol analyseur.

Ce plan avait à peine reçu un commencement d'exécution, qu'il survint une circonstance inattendue qui eut une influence décisive sur l'allure des recherches, en transformant complètement le plan d'étude. Cette circonstance était qu'à la suite de la découverte de MM. MACALUSO et CORBINO, M. VOIGT donna de nouveaux développements de sa théorie et en déduisit des conclusions nouvelles. Or, pour soumettre ces conclusions à l'épreuve, il me fallait obtenir un degré de précision plus grand que celui que me permettaient d'atteindre le réseau dont je disposais et le dispositif que je me proposais d'employer. Il me fallait opérer avec un réseau plus grand et surtout mieux établi. Alors M. le Prof. ZEEMAN eut l'obligeance de mettre un grand réseau à ma disposition; après que je me fus familiarisé avec cet instrument en participant à des recherches que M. ZEEMAN faisait avec ce réseau, je m'en suis servi pour poursuivre ma propre étude. Les résultats auxquels nous sommes arrivés dans ces expériences préliminaires ont déjà été communiqués pour une partie dans ces *Archives* (2), 7, 465, 1902.

## 2. Méthode définitive.

La méthode suivie dans les expériences définitives est analogue à celle à laquelle M. HUSSEL<sup>1)</sup> eut recours pour déterminer la rotation

<sup>1)</sup> HUSSEL, *Wied. Ann.*, 43, 498, 1891.

du plan de polarisation dans le quartz; elle a été appliquée par M. VOIGT <sup>1)</sup> pour démontrer l'existence d'une double réfraction dans la vapeur de sodium sous l'influence d'un champ magnétique, et M. CORBINO <sup>2)</sup> s'en est servi dans une partie de ses dernières expériences sur le phénomène en question. J'en donnerai la description en me servant comme illustration de la fig. 3.

Un faisceau de lumière, parallèle ou non, provenant du soleil ou d'un arc voltaïque, est polarisé en ligne droite au moyen d'un nicol; il est concentré ensuite à l'aide d'une lentille. Cette lentille se trouve à courte distance devant l'ouverture d'un électro-aimant de RUHMKORFF à pôles creux, de telle façon que la lumière, après avoir traversé la première moitié de l'aimant suivant l'axe, vient se concentrer exactement à égale distance des deux pôles. Entre ces pôles est placée une flamme au sodium, obtenue de diverses façons, dont il sera parlé plus loin. Après avoir traversé encore la deuxième moitié de l'aimant suivant l'axe, la lumière frappe une seconde lentille qui fait qu'après avoir encore traversé un prisme double de FRESNEL elle vient se concentrer sur la fente de l'appareil spectral. Dernière cette fente se trouve une deuxième nicol servant d'analyseur. L'appareil spectral se composait d'un grand réseau de ROWLAND, disposé d'une manière stigmatique de la façon indiquée par MM. RUNGE et PASCHEN <sup>3)</sup>, parce que l'installation classique à la façon de ROWLAND ne convenait pas pour notre but. En effet, l'installation d'après ROWLAND présente cette particularité que la lumière venant d'un point quelconque de la fente s'étale, pour chaque longueur d'onde, suivant une *ligne* verticale. Or, comme on le verra dans la suite, il était de toute nécessité, dans mes expériences, que la lumière provenant de divers points de la fente fût réunie de nouveau en des *points* correspondants dans le spectre, une condition à laquelle l'installation de ROWLAND ne satisfait pas en vertu de son astigmatisme. MM. RUNGE et PASCHEN <sup>4)</sup>, au contraire, ont fait remarquer que, si l'on fait tomber sur le réseau de la lumière parallèle, ainsi p. ex. si la fente est placée au foyer d'une lentille, la dispersion est réduite de

<sup>1)</sup> VOIGT, *Wied. Ann.*, 67, 360, 1899; *Gött. Nachr.*, 1898, p. 355.

<sup>2)</sup> CORBINO, *Rendiconti d. Reale Ae. dei Lincei*, (5), 10, 137; *Nuovo Cimento*, (5), 3, 121.

<sup>3)</sup> KAYSER, *Handbuch der Spectroscopie*, I, 482.

<sup>4)</sup> RUNGE et PASCHEN, *Wied. Ann.*, 61, 647, 1897.

moitié, mais l'intensité lumineuse est quadruplée, et l'on a en plus cet avantage que, dans le voisinage de la normale au réseau, l'image

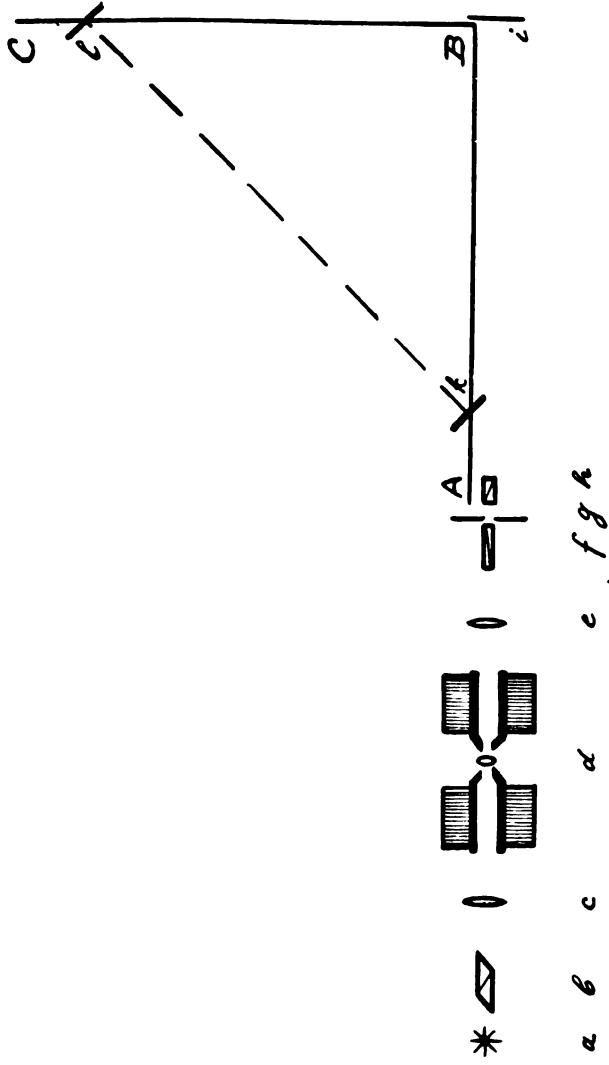


Fig. 3.

spectrale est stigmatique, ainsi qu'on peut le déduire de la théorie des réseaux <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir ZEEMAN, ces *Archives*, (2), 5, 237.

Il est vrai que ce dispositif présente en général un inconvénient : c'est qu'il n'est plus possible de relier solidement le réseau à la chambre obscure. Toutefois, dans mes expériences, cet inconvénient n'était pas bien grand, puisque je me suis borné à examiner les deux raies  $D$  et cela uniquement dans le spectre du second ordre, de sorte que j'ai pu tout de même établir solidement tout l'appareil dans une position déterminée une fois pour toutes. L'établissement des diverses parties de l'installation s'est effectué de la manière suivante. La fente  $g$  (fig. 3) et le miroir  $i$  étaient placés de telle manière qu'il était encore tout juste possible de voir le miroir tout entier, en regardant le long du réseau  $k$ . En donnant d'abord une grande largeur à la fente, afin qu'il pénétrât beaucoup de lumière dans la salle rendue absolument obscure pour le reste, j'ai fait en sorte que le miroir fut totalement éclairé. Puis, à l'aide d'une feuille de papier blanc que je pouvais tenir devant le réseau, j'examinais si la lumière réfléchie par le miroir éclairait le réseau tout entier, afin de me convaincre que toute la largeur du réseau était utilisée. Si tel n'était pas le cas, il suffisait d'une faible rotation du miroir autour d'un axe vertical ou horizontal pour atteindre ce but. La position exacte une fois trouvée, le réseau était scellé à son support à l'aide de paraffine.

Le spectre obtenu par ce dispositif pouvait être examiné à volonté à l'aide d'une loupe, ou photographié sur une plaque sensible que je mettais à la place de cette dernière.

Avant de communiquer maintenant les données numériques et d'autres encore relatives aux moyens dont j'ai fait usage, je désire donner quelques détails au sujet de la façon dont cette installation m'a permis d'atteindre mon but.

La lumière venant de la source était polarisée en ligne droite par le nicol polariseur. Commençons par supposer qu'aucun courant ne traverse l'électro-aimant et que la flamme de sodium  $d$  ne soit pas encore allumée; alors la lumière traverse le noyau creux de l'aimant sans subir aucune modification. Mais, avant d'être concentrée par la lentille  $e$  sur la fente  $g$ , elle traverse le prisme double  $f$ . Ce prisme double se compose de deux morceaux de quartz taillés en coin, l'un dans un cristal dextrogyre, l'autre dans un cristal lévogyre; ces deux prismes, de même grandeur et dont les arêtes sont horizontales, sont appliqués l'un sur l'autre par leur hypothénuse, de manière à constituer un parallépipède de quartz. Ce système a la propriété de tourner le plan de polarisation de la lumière qui le traverse d'un angle qui est proportionnel à la dis-

tance verticale au plan milieu. Dans ce plan médian, où les deux coins dextrogyre et lévogyre ont la même épaisseur, la rotation est nulle; si elle est positive au-dessus de ce plan, elle est négative au-dessous. Le nicol analyseur  $h$  éteindra donc la lumière venant d'un point déterminé de la fente, mais laissera passer de la lumière de part et d'autre jusqu'à une certaine distance (déterminée évidemment par les dimensions des coins) où le plan de polarisation est tourné de  $\pm 180^\circ$  par rapport au point considéré en premier lieu. En ces nouveaux points la lumière sera de nouveau éteinte et ainsi de suite. Il en résulte que dans le spectre observé en  $l$  on verra, moyennant la disposition stigmatique du réseau choisie, des bandes alternativement claires et obscures. Si l'on place maintenant, entre le polariseur et le prisme double, un corps transparent qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière d'un certain angle pour une longueur d'onde déterminée, cette rotation se traduira par un déplacement, vers le haut ou vers le bas, des raies claires et obscures pour la longueur d'onde considérée. En mesurant la grandeur de ce déplacement on peut déterminer immédiatement la grandeur de la rotation, quand on considère qu'à la distance de deux bandes sombres consécutives correspond une rotation de  $180^\circ$ .

Ainsi que je l'ai dit dans l'introduction, j'ai fait mes expériences en plaçant entre les pôles de l'électro-aimant une flamme de sodium qui devient, sous l'influence du champ magnétique, un milieu faisant tourner le plan de polarisation de la lumière incidente pour des longueurs d'onde voisines des raies d'absorption. Si nous observons donc dans ces conditions l'image spectrale, nous devons constater que dans le voisinage des raies d'absorption du sodium les bandes sombres se recourbent, ainsi que le montrent nettement les photographies de la planche du Tome VII de ces *Archives*. L'allure de ces bandes recourbées permet de déterminer aisément la rotation pour les diverses longueurs d'onde. Je parlerai plus loin de la manière dont j'ai fait les mesures quantitatives. Pour le moment je veux donner encore quelques détails opératoires.

Comme source lumineuse je me suis servi la plupart du temps d'un arc voltaïque excité par un courant de 8 à 9 amp., sous une tension d'environ 65 volts. Dans notre laboratoire nous ne disposons pas d'une batterie d'accumulateurs suffisamment puissante; la machine dynamo seule permettait d'atteindre le voltage voulu. Or, comme j'avais besoin pour la lampe électrique d'un courant d'intensité déterminée et pour

l'électro-aimant d'un courant dont l'intensité pût être réglée à volonté, j'ai fait usage du dispositif suivant.

Pour obtenir des champs magnétiques peu intenses, j'ai employé un groupe de quatre accumulateurs, lançant dans l'électro-aimant un courant dont l'intensité pouvait varier de 0 à 6 ampères, par l'interposition d'une résistance. Les courants plus intenses étaient fournis directement par la dynamo. Le courant, provenant de la borne positive, traversait d'abord une boîte à résistances *A*, puis l'électro-aimant et était divisé ensuite en deux parties. La première entraînait dans la lampe, l'autre dans une boîte à résistances *B*. Après réunion des deux branches le courant retournait au pôle négatif de la machine. En diminuant la résistance dans *A* je pouvais augmenter l'intensité du courant traversant l'électro-aimant, tandis que par un réglage judicieux de la résistance dans *B* je faisais en sorte que le courant traversant la lampe conservât la bonne intensité, ce dont je pouvais juger par la clarté de la lumière émise et par la distance entre les pointes de charbon.

J'ai fait quelques expériences avec la lumière solaire, qui avait l'avantage de permettre une durée d'exposition plus courte pour les photographies, grâce à son intensité beaucoup plus forte. L'état défavorable de l'atmosphère pendant mes expériences (dont une bonne partie eut lieu pendant l'hiver 1901—1902) m'obligea toutefois à recourir le plus souvent à la lumière électrique. Cette circonstance était désavantageuse, parce que l'intensité relativement faible de la lumière rendait assez difficile l'obtention de bonnes épreuves photographiques. Je me proposais en effet de photographier aussi le phénomène à l'intérieur des bandes d'absorption. Tout ce qui est situé en dehors des bandes impressionne suffisamment la plaque sensible, mais dans la bande même l'intensité lumineuse est si faible, surtout quand la vapeur est dense, que la lumière solaire est presque indispensable.

J'ai fait diverses tentatives pour obtenir une lumière plus intense, mais elles sont toutes restées infructueuses. Pour rendre la lumière plus forte j'ai essayé de permuter les charbons positif et négatif; en remplaçant le gros charbon positif par la tige négative beaucoup plus mince, j'élevais considérablement la température et, bien que la quantité totale de lumière émise ne fût probablement pas plus grande que d'abord, l'éclairement par unité de surface était certainement plus fort, et c'était là précisément ce qu'il fallait. Aussi l'intensité lumineuse du spectre obtenu de cette façon était-elle plus grande qu'avec des charbons placés

comme d'ordinaire; malheureusement, la permutation avait comme conséquence une grande irrégularité de l'arc, ce qui offrait des inconvénients aussi bien pour l'observation oculaire que pour la photographie; j'ai donc fini par abandonner cette idée. Pour la même raison je n'ai pas pu me servir d'une autre lampe à arc de notre laboratoire, qui, construite pour des courants plus forts, donnait par conséquent plus de lumière; mais cet avantage était contrebalancé par une marche plus irrégulière que celle de la première lampe, qui à ce point de vue était réellement très bonne. Une autre tentative encore pour obtenir une plus grande intensité était la suivante. Il est évident que dans cette expérience il s'agissait surtout d'obtenir une grande intensité dans le voisinage des raies *D*, le reste du spectre ayant peu d'importance. Or, pour obtenir une source puissante de rayons *D*, j'ai imbibé de chlorure de sodium un morceau de papier d'asbeste (en déposant sur ce papier des morceaux de sel marin et les y faisant fondre dans une flamme de gaz d'éclairage et d'oxygène) et j'ai dirigé sur un point de ce papier le dard d'un chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène. Le papier d'asbeste incandescent émettait, il est vrai, une lumière jaune très intense, mais le spectre n'en était pas encore assez lumineux.

Pendant tout le temps nécessaire à l'obtention d'une épreuve photographique, durée qui variait de 10 à 20 minutes, suivant les circonstances, il était de toute nécessité de maintenir absolument invariable la direction du faisceau incident. Dans l'arc voltaïque le déplacement des charbons par suite de leur combustion inégale était assez petite pour n'être pas sensible dans cet intervalle de temps. Quant à la lumière solaire, j'obtenais avec elle un faisceau suffisamment fixe en me servant d'un héliostat à mouvement d'horlogerie, qui, bien que n'étant pas d'une construction parfaite, satisfaisait du moins aux exigences de l'expérience.

Au sujet du nicol polariseur *b* et de la lentille *c* j'ai à dire qu'il était absolument nécessaire de suivre le précepte si simple, et pourtant si important, de veiller à la propreté de tout instrument d'optique, car une trace d'impuretés suffit pour retenir une quantité notable de lumière. La distance focale de la lentille était environ 25 cm. Le faisceau tombant de la lampe sur la lentille était à peu près parallèle. La lentille formait une image bien nette des pointes de charbon — ou du soleil — exactement au milieu des pôles de l'aimant.

L'électro-aimant avait la forme introduite par RUMKORFF. Dans



chacune des pièces polaires, assez pointues, était percé dans le sens de l'axe un canal cylindrique de 2 mm. de diamètre, pour le passage de la lumière. En modifiant la distance des pièces polaires et l'intensité du courant, la puissance du champ pouvait être réglée à volonté. Les champs les plus intenses dont je me suis servi mesuraient environ 25000 C. G. S.; la plus grande intensité de courant employée était environ 25 ampères; le champ le plus puissant a été obtenu par une distance polaire de 4 mm. Ordinairement cette distance était plus grande; pour la plupart des photographies elle variait de 7 à 12 mm. et l'intensité du champ n'était que de 12000 C. G. S.

Pour mesurer le champ magnétique je me suis servi d'une spirale de bismuth de LENARD, dont la résistance était à peu près de 8 ohms. Cette résistance varie avec l'intensité du champ magnétique et une échelle empirique appartenant à la spirale permettait de déduire cette intensité du changement de résistance mesuré. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un galvanomètre de DESPREZ et d'ARSONVAL, sensible, à grande résistance; je déterminais la différence de potentiel aux extrémités de la spirale, quand elle était traversée par un courant constant.

Pour qu'une pareille méthode de mesurer un champ magnétique permette d'atteindre un haut degré de précision, on a à prendre certaines précautions <sup>1)</sup>. Je me contenterai d'attirer ici l'attention sur l'influence considérable de la température <sup>2)</sup>. Il est vrai que les erreurs de ce chef peuvent être évitées en plongeant, suivant la méthode de HENDERSON, la spirale bien emmaillottée dans un bain d'eau dont la température est celle à laquelle se rapporte l'échelle empirique; mais par là la manière d'opérer, si avantageuse précisément par sa simplicité, devient beaucoup plus compliquée et serait difficilement applicable aux petites distances polaires. Mais dans mes expériences ces précautions étaient superflues, car j'ai mesuré tous les champs magnétiques dans un local où la température ne s'écartait jamais de 1° C. de celle pour laquelle l'échelle empirique avait été établie. Cela n'empêche pas que j'aurais dû prendre des mesures spéciales pour atteindre une précision plus

---

<sup>1)</sup> La grande précision que cette méthode permet d'atteindre, quand on prend toutes les précautions requises, est prouvée par les mesures très exactes de champs magnétiques, effectuées par M. FÄRBER, dans ses recherches sur le phénomène de ZEEMAN. FÄRBER, *Drude's Ann.* 12, 1902.

<sup>2)</sup> Voir HENDERSON, *Wied. Ann.*, 53, 912.

grande encore, si je n'avais reconnu, comme on le verra plus loin, que la précision déjà obtenue suffisait dans mes expériences. Dans mes recherches, en effet, je pouvais me contenter de la connaissance approximative de l'intensité du champ magnétique.

Entre les pièces polaires de l'électro-aimant était placée la flamme de sodium *d*. Je me suis donné beaucoup de peine pour la rendre telle que le phénomène fût aussi pur que possible. Dès l'abord j'ai pu constater que la forme de la flamme et sa régularité avaient une grande influence sur la netteté de l'image spectrale. Il faut qu'entre les pôles la flamme s'élevé verticalement et n'ait pas une forme conique; il faut aussi que dans cette partie de la flamme la vapeur de sodium soit distribuée d'une façon absolument régulière. On peut satisfaire à la première des deux conditions en plaçant convenablement le bec de BUNSEN; on fait en sorte que la flamme ait une position tout à fait symétrique entre les deux pôles, et par quelques essais on tâche de trouver la hauteur qu'on doit lui donner pour qu'elle brûle d'une façon aussi constante que possible. Pour satisfaire à la deuxième exigence on doit surtout régler la manière dont le sel marin est introduit dans la flamme. Le procédé que j'ai d'abord employé consistait à mettre le sel dans un cuvette circulaire en platine: la flamme enveloppait la cuvette et passait par une ouverture qui y était percée. En plaçant cette cuvette à un endroit convenable, un peu au-dessus du cône central, j'obtenais une flamme chargée de sodium d'une façon assez homogène, mais tant soit peu conique. Afin d'obtenir d'une part une flamme absolument uniforme et de pouvoir d'autre part régler à volonté la quantité de sodium, j'ai essayé d'appliquer la méthode que M. ARRHENIUS <sup>1)</sup> a suivie dans ses déterminations de la conductibilité électrique de flammes chargées de sels. La flamme ainsi obtenue était réellement très belle, mais ne pouvait servir à mes fins. En premier lieu, le courant d'air que j'obtenais ne suffisait que pour entretenir une flamme assez petite et de température médiocrement élevée, et en second lieu j'avais besoin dans mes expériences de quantités de sel beaucoup plus grandes que n'en pouvait donner cette méthode. Il se peut qu'elle ait donné de bons résultats dans les expériences de M. ARRHENIUS, où il ne s'agissait pas du tout d'opérer avec de fortes concentrations, mais dans les miennes la quantité de sodium et par conséquent la coloration de la flamme étaient beaucoup trop faibles.

---

<sup>1)</sup> ARRHENIUS, *Wied. Ann.*, 42, 1891.

Finalement j'ai obtenu d'excellents résultats en me servant, comme précédemment, d'une capsule en platine, mais sous une forme un peu modifiée. Elle se composait de deux nacelles, longues d'environ 6 cm., placées parallèlement et communiquant par leurs extrémités. Ce système fut placé dans la flamme avec son axe perpendiculaire à celui de l'aimant; il s'élevait alors une colonne lumineuse bien verticale et très régulière, tant par la forme que par la coloration. Un avantage de cette nacelle, c'est qu'elle contenait une grande quantité de sel et qu'il suffisait d'un petit déplacement pour en introduire dans la flamme une nouvelle provision, sans qu'il fût donc nécessaire de rien changer aux conditions de l'expérience.

Afin de protéger la flamme autant que possible contre l'influence perturbatrice de courants d'air, j'ai entouré d'un cylindre en mica la portion qui dépassait les pièces polaires.

J'ai encore essayé la façon suivante d'obtenir une flamme de sodium très vive. On fait passer sur du sodium fondu un courant d'hydrogène; le gaz saturé de vapeurs de ce métal est allumé à l'orifice d'un tube de platine. La flamme ainsi obtenue a une très haute température, mais la quantité de sodium y variait d'une façon trop irrégulière pour qu'il fût possible de l'employer.

Enfin, je dirai encore que j'ai voulu me servir de la lampe spectrale de BECKMANN, où de l'air comprimé à 3 ou 4 atmosphères traverse un tige poreuse et pénètre, finement divisé, dans une solution saline qu'il entraîne dans la flamme sous forme de petites gouttelettes. Mais encore une fois la régularité laissait beaucoup à désirer.

J'ai remplacé parfois le bec de BUNSEN par une flamme de gaz et d'oxygène colorée par une baguette de verre portant du sel. Pour des expériences avec des flammes à coloration relativement faible, cette méthode fournissait une flamme particulièrement tranquille et assez constante; elle était donc très bonne, du moins pour des observations oculaires.

La lentille  $e$  avait une distance focale d'environ 35 cm.; elle était disposée de telle façon qu'elle reproduisait l'image formée par la lentille  $c$  à peu près en véritable grandeur sur la fente de l'appareil spectral.

Le prisme de FRESNEL avait une longueur de 50 et une hauteur de 8 mm. Il était placé tout contre la fente. Afin de pouvoir rendre ses arêtes parfaitement horizontales, il était fixé avec un peu de paraffine sur une

petite table en cuivre, placée sur des vis calantes. Je reconnus que pour obtenir une image spectrale bien pure il était nécessaire de contrôler l'horizontalité au moyen d'un niveau à bulle d'air. Dans quelques expériences je me suis servi d'un prisme de dimensions un peu plus petites, 30 mm. sur 8. Par l'emploi de ce prisme plus court, la distance entre deux bandes sombres devenait à peu près deux fois aussi grande; je m'en suis servi pour voir s'il ne donnerait pas plus de détails que l'autre. Tel n'était pas le cas, et, comme l'image fournie par le prisme le plus long était moins étalée et par conséquent plus nette, j'ai préféré employer ce dernier.

Je disposais d'une très bonne fente; la largeur en pouvait être réglée par une vis micrométrique et mesurée par une lecture sur le tambour gradué. Je rendais la fente assez étroite pour pouvoir observer, dans le spectre du deuxième ordre, une dizaine des raies de FRAUNHOFER situées entre les deux raies *D*.

L'analyseur  $h$  était un petit nicol taillé en rectangle, placé immédiatement derrière la fente.

Ainsi que je l'ai déjà dit, le réseau était installé pour une lumière parallèle. Le miroir *i*, qui servait à rendre parallèle le faisceau venant de la fente, placée en son foyer, était un miroir concave en métal, de 651 cm. de rayon, particulièrement bien poli et fabriqué par M. BRASHEAR, qui fournit aussi les miroirs servant à la fabrication des réseaux de ROWLAND.

Mon réseau avait un rayon de 6,5 m. et était strié sur une étendue de 14 cm.; le nombre des stries était de 10000 par pouce anglais.

J'ai pris des précautions particulières pour mettre toute l'installation à l'abri des trépidations. La fente, le miroir, le réseau et la chambre noire étaient disposés sur un banc *ABC*, formé de deux lourdes poutrelles de fer en double **T** placées en équerre, et reposant sur deux tables en bois, longues et solides. En glissant en divers endroits des coins de bois sous les pieds des tables et sous les poutrelles, j'ai assuré la parfaite stabilité de l'installation. Pour éviter autant que possible les vibrations de la tige de cuivre, qui reliait la chambre noire au statif portant le réseau, j'y ai vissé des lattes de fer transversales, reliées à leur tour par des fils de fer croisés et fortement tendus.

J'ai fait mes observations dans le spectre du deuxième ordre. Quand il s'agissait de faire une épreuve photographique, il fallait tenir compte des rayons appartenant à un spectre d'un autre ordre. Avec les raies *D*

(dont la longueur d'onde est à peu près 6000 unités Angström) du second ordre coïncide une lumière du troisième avec une longueur d'onde de 4000 environ, et du 4<sup>me</sup> ordre avec 3000. Ces derniers rayons sont suffisamment arrêtés par les lentilles de verre que la lumière doit traverser; mais pour arrêter la lumière du troisième ordre, j'ai dû interposer une cuvette à parois parallèles contenant une solution de bichromate de potasse.

A l'endroit où se formait l'image spectrale se trouvait un cadre en bois où je pouvais fixer le châssis contenant une plaque sensible; la situation du châssis était telle que l'image spectrale était mise au point sur la plaque. En remplaçant la plaque sensible par une plaque de verre je pouvais observer l'image à l'aide d'une loupe.

Puisque je travaillais dans une lumière jaune, je ne pouvais pas me servir des plaques photographiques ordinaires, mais j'ai dû employer des plaques orthochromatiques. Je me suis servi d'abord de plaques complètement préparées: c'étaient des *Orthochromatische Platten* de SCHLEUSSNER ou des *Spectrum Plates* anglaises. Avec ces dernières plaques je suis réellement parvenu à photographier le phénomène visible dans les bandes d'absorption même, d'une façon très faible il est vrai, même en exposant très longtemps (jusqu'à trois quarts d'heure); mais je n'aurais jamais obtenu ainsi des photographies dont les reproductions font voir une des formes du phénomène d'une façon aussi nette que sur la planche accompagnant la première communication sur ce sujet, dans le tome VII de ces *Archives*. D'aussi bons résultats n'ont été obtenus que quand nous avons nous-mêmes sensibilisé pour une lumière jaune <sup>1)</sup> des plaques de SCHLEUSSNER. Les plaques ainsi obtenues avaient une sensibilité plusieurs fois plus grande que celle des *Spectrum Plates*, car des temps de pose de 15 minutes, rarement 20 min., donnèrent des épreuves bien meilleures que celles faites avec des plaques préparées à la fabrique.

Pour un examen qualitatif des phénomènes, les épreuves négatives étaient amplement suffisantes. Mais, comme j'avais l'intention d'effectuer des mesures, et que la portion de la photographie présentant le phénomène proprement dit avait des dimensions par trop restreintes, j'en ai fait des agrandissements. A cet effet, j'ai reproduit les épreuves négatives à l'aide d'une chambre noire ordinaire; elles étaient éclai-

<sup>1)</sup> Voir H. W. VOGEL, Die Photographie, p. 117.

rées à la lumière transmise. Le système de lentilles dont je me suis servi était un très bon système grossissant aplanétique, à petite distance focale (10 cm.). Le grossissement était de 5 à 7. Les agrandissements ont été faits sur du papier EASTMAN au bromure d'argent; c'est sur ces agrandissements (qui donnaient une image positive du phénomène tel qu'on le voyait directement à la loupe) que j'ai fait les mesures, de la façon qui sera décrite au chapitre suivant.

---

### III.

#### LES RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

En examinant les résultats des recherches effectuées avec l'installation décrite dans le chapitre précédent, nous avons à porter notre attention sur deux sujets d'étude qui doivent être traités chacun à sa façon, en premier lieu le phénomène tel qu'il se présente en dehors de la bande d'absorption; en second lieu le phénomène dans la bande même. A l'extérieur de la bande d'absorption la rotation a lieu dans un sens qui change de signe en même temps que le champ magnétique; cette direction est la même que celle du courant magnétisant et dans la suite nous l'appellerons toujours la direction positive. A l'intérieur de la bande il peut se présenter des phénomènes de nature très différente. Je commencerai par donner un rapport des mesures relatives à la rotation hors de la bande, que j'ai moi-même effectuées; puis, pour être complet, je parlerai aussi des phénomènes tels qu'ils se présentent dans la bande même, mais à ce propos je n'aurai qu'à ajouter quelques détails à la communication de M. ZEEMAN, déjà mentionnée.

La grandeur de la rotation positive hors de la bande dépend de la longueur d'onde; dans le voisinage immédiat de la bande d'absorption elle est très considérable, mais elle décroît très rapidement à mesure que la distance augmente, au point d'être à peine notable déjà à une distance de quelques unités Angström seulement. Afin de déterminer la façon dont la rotation dépend des divers facteurs qui y exercent leur influence, j'ai suivi une méthode de mesure que je vais décrire ici en premier lieu.

Les mesures n'ont pas été faites par une observation oculaire, mais sur des images photographiques; et non pas sur les épreuves négatives

directes, mais sur les agrandissements obtenus comme il a été dit à la fin du chapitre précédent. Au-dessus et au-dessous du système de franges d'interférence que l'on voit sur ces photographies, j'ai tracé un trait fin parallèlement à ces franges. Puis, à quelques centimètres à la gauche des deux raies  $D^1$ ) et parallèlement à celles-ci, j'ai tracé un troisième trait coupant les deux premiers (que j'appellerai horizontaux pour les distinguer du troisième) en deux points. Enfin, j'ai tracé sur les deux traits horizontaux, en partant de ces deux points-là comme origines, une échelle divisée en demi-millimètres. Toute ligne droite passant par deux points correspondants de ces deux échelles me donnait donc une abscisse pour laquelle je n'avais plus qu'à déterminer l'ordonnée correspondante. A cet effet j'ai tracé tout près du trait horizontal supérieur, et parallèlement à lui, une troisième droite encore, que je nommerai l'index et qui ne portait pas de divisions. Je déplaçais maintenant une réglette graduée en demi-millimètres, à faces planes, de manière qu'une arête passait toujours par deux points correspondants des échelles graduées, et qu'un point fixe (notamment le point milieu portant le chiffre 10) coïncidait exactement avec le milieu de cette frange-là pour laquelle je voulais effectuer les mesures. L'index déterminait alors sur la réglette un nombre, que j'évaluais en dixièmes de millimètre, et qui pouvait être regardé comme l'ordonnée du point considéré de la frange d'interférence. Des mesures indépendantes, se rapportant au même point, donnèrent généralement, à moins que la frange ne fût particulièrement diffuse, la même valeur pour l'ordonnée; l'écart était au plus un dixième de millimètre. Comme toutes les photographies reproduisaient complètement trois bandes ou même davantage, j'ai pu faire les lectures pour trois bandes sur chaque photographie, et c'est la somme de ces lectures que j'ai prise comme ordonnée d'une „bande moyenne”. Les rotations mesurées de la sorte, ainsi que les distances correspondantes au zéro des échelles horizontales, étaient évidemment exprimées en des unités absolument arbitraires, dont le rapport aux „degrés” et aux „unités Angström” variait d'une photographie à une autre, de sorte qu'une réduction à des unités de même grandeur était nécessaire pour la comparaison des diverses épreuves.

---

<sup>1)</sup> La photographie servant aux mesures était toujours placée devant l'observateur de telle manière que celui-ci voyait la direction de rotation „positive” dans un sens qui s'écartait de lui, ou, si l'on veut, était dirigé „vers le haut.”

Dans les tableaux suivants je communiquerai quelques séries des nombres ainsi obtenus, notamment celles qui pourront servir à tirer des conséquences. En tête de chaque tableau j'ai mis : l'intensité  $H$  du champ magnétique, exprimée en unités C. G. S.; la distance  $\Delta$  des deux raies  $D$ , exprimée dans les mêmes unités que celles qui ont servi à la mesure des abscisses  $\delta$ ; le nombre  $X$  d'unités dans lesquelles sont exprimées les ordonnées  $\chi$ , qui correspond à une rotation de  $180^\circ$ ; la distance  $a$  des pièces polaires de l'électro-aimant, en millimètres. Les tableaux font connaître des systèmes de valeurs correspondantes de  $\delta$ , la distance au milieu d'une bande d'absorption, et de  $\chi$ , l'ordonnée servant de mesure à la rotation du plan de polarisation. J'y ai ajouté les colonnes  $\delta\chi$ ,  $\delta^2\chi$  et  $\delta^3\chi$ , parce qu'elles seront utiles plus tard, quand il s'agira de comparer les résultats de l'expérience avec la théorie. Ainsi que nous le verrons tantôt, la distance des deux raies  $D$  n'est pas suffisamment grande pour qu'il soit permis de dire que les points intermédiaires subissent uniquement l'influence d'une des deux; il en résulte que dans ces points du spectre la rotation du plan de polarisation se comporte d'une façon tant soit peu autre qu'aux points situés dans le voisinage des raies, mais en dehors. Les colonnes I se rapportent à une lumière dont la longueur d'onde est plus petite que  $D_2$ ; les colonnes II à une lumière dont la longueur d'onde est plus grande que  $D_1$ . Les colonnes III et IV se rapportent à cette partie-là du spectre qui est comprise entre les deux raies, III ayant rapport à la région voisine de  $D_2$ , IV à celle voisine de  $D_1$ . En allant de  $D_2$  vers  $D_1$  on constate d'abord que la rotation va en diminuant; mais avant de s'être annulée elle augmente de nouveau par suite de l'approche de l'autre bande d'absorption. Elle est minima quelque part dans le voisinage du milieu de la distance de  $D_2$  à  $D_1$ . La grandeur de cette rotation minima, exprimée dans les mêmes unités que celles dans lesquelles sont exprimées les valeurs de  $\chi$ , comporte, dans les photographies nos. 22, 17, 24, 73, 67 et 76, respectivement 5, 4, 13, 10, 10 et 14 des unités relatives à chacune de ces photographies.

À ces tableaux j'ai ajouté encore la fig. 4, pour donner une représentation graphique de la manière dont la rotation est fonction de la longueur d'onde. Cette figure a été construite au moyen des résultats des mesures effectuées sur la photographie n°. 76.



Photographie n°. 22.

$H = 3850$      $\Delta = 167,5$      $X = 138$      $a = 7,6$

I

$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta\alpha$	$\delta^3\alpha$
10	72	7200	720	72000
15	45	10125	675	151875
20	30	12000	600	240000
25	23	14375	575	359375
30	15	13500	450	405000
35	10	12250	350	428750
40	8	12800	320	512000
45	6	12150	270	546750
50	4	10000	200	500000

II

$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta\alpha$	$\delta^3\alpha$
7,5	66	3710	495	27850
12,5	31	4836	387	60465
17,5	21	6426	367	112455
22,5	13	6578	292	148050
27,5	10	7560	275	207970
32,5	8	8450	260	274625
37,5	5	7030	187	263660
42,5	3	5418	127	230265

III

$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$
15	48	10800
20	33	13200
25	22	13750
30	16	14400
35	13	15925
40	9	14400
45	8	16200
50	7	17500

IV

$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$
7,5	59	3320
12,5	38	5940
17,5	26	7960
22,5	18	9110
27,5	13	9830
32,5	9	9500
37,5	8	11250

## Photographie n°. 17.

$$H = 5600 \quad \Delta = 170 \quad X = 132 \quad a = 7,6$$

I

$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta\alpha$	$\delta^3\alpha$
15	71	15975	1065	239625
20	39	15600	780	312000
25	26	16250	650	406250
30	18	16200	540	486000
35	14	17150	490	600250
40	11	17600	440	704000
45	9	18225	405	820125
55	6	18150	330	998250
65	5	21125	325	1373125

II

$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta\alpha$	$\delta^3\alpha$
10	102	10200	1020	102000
15	61	13725	915	205875
20	37	14800	740	296000
25	24	15000	600	375000
30	15	13500	450	405000
35	12	14700	420	514500
40	9	14400	360	576000
45	8	16200	360	729000
50	7	17500	350	875000
55	6	18150	330	998250
60	5	18000	300	1080000

III

$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$
15	94	21150
20	74	29600
25	49	30625
30	32	28800
35	24	29400
40	19	30400
45	13	26325
50	10	25000
55	8	24200
60	7	25200
65	6	25350

IV

$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$
10	66	6600
15	39	8775
20	25	10000
25	17	10625
30	14	12600
35	12	14700
40	10	16000
45	7	14175
50	6	15000
55	4	12100
60	4	14400

Photographie n°. 24.

$H = 9000$      $\Delta = 130$      $X = 105$      $a = 7,6$

I			II			III			IV		
$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$
15	88	19800	12,5	103	16070	20	80	32000	10	98	9800
20	51	20400	15	78	17550	25	59	36875	15	61	13725
25	31	19375	20	56	22400	30	48	43200	20	36	14400
30	23	20700	25	34	21250	35	34	41650	25	26	16250
35	18	22050	30	23	20700	40	25	40000	30	21	18900
40	14	22400	35	13	15925	45	21	42525	35	19	23275
45	12	24300	40	10	16000	50	18	45000	40	16	25600
50	11	27500	45	9	18225	60	15	54000	45	15	30375
55	10	30250	50	8	20000				50	13	32500
60	9	32400	55	6	18150						
65	8	33800									
70	6	29400									
75	5	28125									

Photographie n°. 73.

$H = 3050$      $\Delta = 132,5$      $X = 111$      $a = 20,6$

I			II			III			IV		
$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$
12,5	76	11875	12,5	62	9680	12,5	74	11550	10	65	6500
17,5	45	13780	15	42	9450	17,5	48	14700	15	33	7425
22,5	27	13670	20	27	10800	22,5	30	15190	20	21	8400
27,5	17	12850	25	18	11250	27,5	22	16630	25	15	9375
32,5	11	11620	30	11	9900	32,5	18	19010	30	11	9900
37,5	9	12650	35	8	9800	37,5	14	19680	35	10	12250
42,5	8	14450	40	7	11200	42,5	12	21670			
47,5	7	15790	45	6	12150	47,5	10	22560			
52,5	6	16540	50	4	10000						
57,5	5	16530									

## Photographie n°. 67.

$$H = 4050 \quad \Delta = 135 \quad X = 118,5 \quad a = 20,6$$

I			II			III			IV		
$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$
17,5	71	21730	10	102	10200	12,5	103	16090	10	109	10900
22,5	38	19230	12,5	73	11390	17,5	80	24500	12,5	72	11250
27,5	24	18150	17,5	46	14090	22,5	53	26830	17,5	46	14080
32,5	13	13730	22,5	27	13670	27,5	35	26470	22,5	23	11640
37,5	10	14060	27,5	17	12850	32,5	25	26400	27,5	16	12100
42,5	9	16260	32,5	11	11620	37,5	18	25310	32,5	11	11620
47,5	8	18050	37,5	7	9840	42,5	13	23450	37,5	10	14060
52,5	8	22050	42,5	6	10840	52,5	11	30320			
57,5	6	19840	47,5	4	9020						

## Photographie n°. 76.

$$H = 4900 \quad \Delta = 130 \quad X = 116,5 \quad a = 20,6$$

I			II			III			IV		
$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$	$\delta$	$\alpha$	$\delta^2\alpha$
17,5	107	32790	12,5	95	14840	15	112	25200	12,5	111	17340
22,5	67	33920	17,5	63	19290	17,5	92	28180	17,5	69	21130
27,5	44	33275	22,5	44	22275	22,5	67	33920	22,5	44	22275
32,5	28	29575	27,5	30	22680	27,5	45	34030	27,5	26	19660
37,5	19	26740	32,5	23	24290	32,5	33	34860	32,5	18	19010
42,5	12	21670	37,5	15	21090	37,5	27	37970	37,5	15	21090
47,5	9	20300	42,5	11	19870	42,5	23	41540			
52,5	8	22050	47,5	8	18050	47,5	19	42860			
57,5	7	23140	52,5	6	16540	52,5	17	46850			
62,5	5	19530	57,5	4	13220						

Les phénomènes que l'on observe à l'intérieur de la bande d'absorption ont déjà été décrits par M. ZEEEMAN dans la communication déjà mentionnée; je n'ai plus qu'à y ajouter quelques détails. Quand la den-

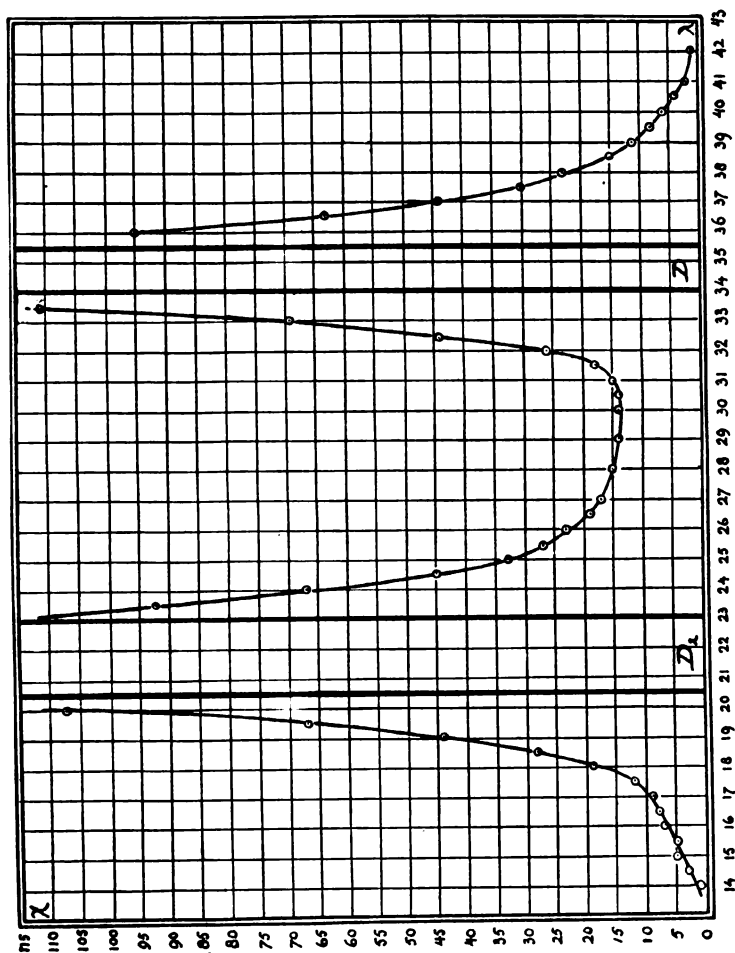


Fig. 4.

sité de vapeur devenait de même ordre que celle des vapeurs les plus denses avec lesquelles MM. MACALUSO et CORBINO aient opéré, la bande d'absorption toute entière s'obscurcissait de plus en plus, et il commençait à se manifester une alternance périodique de clarté et d'obscurité, donnant l'impression comme si les franges d'interférence commençaient

à réapparaître, d'une façon moins nette toutefois qu'en dehors de la bande d'absorption, mais plutôt diffuses et très peu lumineuses. Par rapport à la position primitive des franges en dehors de l'influence des bandes d'absorption produites par la flamme de sodium, les franges intérieures étaient déplacées dans une direction positive, sur une distance qui correspondait à une rotation de quelques degrés seulement. Je communiquerai tantôt quelques chiffres.

Afin de pouvoir photographier les phénomènes dans la bande d'absorption, je devais les maintenir stationnaires pendant très longtemps. Or, il était très difficile, sinon impossible, d'y arriver au moyen de la flamme au gaz d'éclairage et oxygène; mais, pour de petites densités de vapeur, une petite flamme de BUNSEN, presque lumineuse et par conséquent d'une température peu élevée, et où j'introduisais le sodium à l'aide d'une nacelle de platine contenant du sel marin, convenait fort bien. Pour obtenir des densités plus grandes j'ai remplacé cette flamme par une autre plus grande, où je pouvais régler l'accès de l'air par le déplacement d'une petite plaque de métal, placée à l'orifice par où l'air pénétrait dans le bec. La planche accompagnant la communication déjà citée de M. ZEEMAN donne un agrandissement de quelques-unes des photographies obtenues de cette manière. La raie  $D_1$  de la 2<sup>me</sup> photographie fait voir une rotation négative peu grande, tandis que la raie  $D_2$  de la même épreuve montre encore la bande sans aucune structure. Sur l'épreuve n<sup>o</sup>. 4, on commence à distinguer les franges périodiques, que l'on peut reconnaître dans toute leur netteté dans les bandes de l'épreuve n<sup>o</sup>. 3.

A présent, je vais communiquer quelques nombres obtenus par des mesures relatives à la rotation négative dans les bandes d'absorption. Il n'était pas possible de faire grand' chose dans cette direction.

Pour une distance polaire de 4 mm. et un champ de 18000 C. G. S., j'ai pu constater qu'à mesure que la quantité de sodium dans la flamme augmentait la rotation négative s'élevait, à partir de zéro, jusqu'à une valeur correspondant à plus du double de la distance entre deux franges consécutives; cela veut dire, en chiffre rond, jusqu'à ce qu'une rotation de 400° fut atteinte. J'ai pu faire des observations plus précises au sujet de cette rotation par le procédé suivant. Le cadre de bois destiné à maintenir le châssis contenant la plaque sensible (voir p. 167) fut enlevé et remplacé par une loupe assez puissante, installée de telle façon que l'oeil, en regardant à travers cette loupe, pût voir nettement

les raies *D* et les franges d'interférence. Dans le plan où se formait l'image spectrale, j'ai fixé alors un verre porte-objet d'un microscope, portant un fin réseau de stries, tel qu'un carré d'un demi-centimètre de côté était divisé en cent carrés égaux. Quand les stries verticales étaient placées parallèlement aux raies *D*, les stries horizontales formaient un système de traits parallèles aux franges d'interférence; par rapport à ces dernières, il était alors aisé d'observer et de mesurer les déplacements verticaux. J'appréciais les dixièmes de la distance entre deux traits horizontaux. Une vis micrométrique permettait d'élever ou d'abaisser le tube contenant la loupe et le verre strié, de sorte qu'il était possible de faire coïncider d'abord un des traits horizontaux avec une des franges d'interférence et de lire ensuite le déplacement négatif de la pointe de flèche correspondante (voir ZEEMAN, l. c. p. 468). J'ai remarqué de cette façon que, quand la quantité de sodium reste constante, la grandeur de la rotation négative diminue lorsque l'intensité du champ devient plus grande. Cette diminution de la grandeur de la rotation était très considérable lorsque la quantité de sodium était suffisamment grande pour donner une forte rotation négative; quand la rotation négative n'était pas bien grande, sa diminution par suite d'une augmentation d'intensité du champ était à peine sensible, — mais elle existait néanmoins. Il m'a été impossible de faire des mesures systématiques relatives à la grandeur de cette variation avec l'intensité du champ: cette influence, bien que parfaitement sensible, est beaucoup trop faible en comparaison de la grande influence exercée par la quantité de sodium. Je désire cependant donner une idée de son importance. Dans une de mes expériences, une rotation de  $180^\circ$  correspondait à treize dixièmes de la distance entre deux traits du verre strié; dans un champ d'environ 15000 C. G. S. la rotation négative atteignait à peu près 5 dixièmes, et dans un champ d'environ 25000 unités (la quantité de sodium étant précisément la même) elle était de 13 dixièmes. Il ne m'a pas été possible d'opérer avec un champ moins intense que 15000 C. G. S. car, pour obtenir une rotation négative, il est absolument nécessaire que la raie *D* considérée soit complètement scindée. Or, si la quantité de sodium est trop forte, ou l'intensité du champ trop faible pour que la raie considérée soit séparée en deux autres, on n'observe pas la rotation négative, mais seulement un état sans structure ou bien les franges diffuses périodiques dont il a été question tantôt.

Avant de terminer ce chapitre, je voudrais encore dire quelque chose

au sujet de la situation des franges larges et diffuses que l'on observe dans les bandes d'absorption lorsque la quantité de sodium dans la flamme est très grande, et sur lesquelles M. CORBINO <sup>1)</sup> a effectué et communiqué quelques mesures. Sur quelques-unes des photographies, où la chose était possible, j'ai mesuré la situation de ces franges suivant la méthode décrite à propos de la rotation en dehors des bandes d'absorption. Bien que l'apparence particulièrement diffuse des franges en question n'ait pas permis d'effectuer ces mesures avec la même précision qu'à l'extérieur des bandes d'absorption, il a néanmoins été possible de prouver clairement l'existence du déplacement positif, mais très petit des franges, observé en premier lieu par M. CORBINO. Quelques-unes des mesures ont donné, pour la raie  $D_2$ , des rotations positives comprises entre  $0^\circ$  et  $16^\circ$ , pour la raie  $D_1$  entre  $0^\circ$  et  $8^\circ$ . Ces déplacements sont donc du même ordre que ceux observés par M. CORBINO.

---

#### IV.

#### LA THÉORIE DE VOIGT.

Quand nous parlons en général de la théorie des phénomènes magnéto-optiques, ce sont les noms H. A. LORENTZ et W. VOIGT qui se présentent les premiers à notre esprit. C'est le second de ces deux savants qui a donné, jusque dans ses détails, l'explication du phénomène qui fait l'objet de la présente étude; il l'a fait en introduisant dans les équations du mouvement lumineux dans des milieux absorbants certains termes nouveaux, servant à exprimer l'influence du champ magnétique. En deux endroits différents <sup>2)</sup> M. VOIGT a raisonné de deux façons un peu différentes, mais conduisant aux mêmes résultats. C'est la méthode qu'il a suivie dans les *Annalen* que je considérerai ici.

En partant des équations données par HERTZ pour un champ électromagnétique, M. VOIGT arrive aux équations suivantes:

---

<sup>1)</sup> CORBINO, *Nuovo Cimento*, l. c.

<sup>2)</sup> *Gött. Nachr.*, 1898, p. 329 et *Wied. Ann.*, 67, 345, 1899. Pour une autre forme dans laquelle a été mise la théorie de VOIGT, voir LORENTZ, *Rapports du Congrès de Physique*, 1900, T. 3, p. 1, et la fin du chapitre VI de ce travail.



$$n_{\pm}^2 = \left(\frac{v}{\omega_{\pm}}\right)^2 = 1 + \frac{\varepsilon_i \mathfrak{S}_i^0 (2\delta \pm c_i R)}{(2\delta \pm c_i R)^2 + \mathfrak{S}_i'^2} \quad (1)$$

et

$$2x_{\pm} n_{\pm}^2 = 2x_{\pm} \left(\frac{v}{\omega_{\pm}}\right)^2 = \frac{\varepsilon \mathfrak{S}_i \mathfrak{S}_i^0}{(2\delta \pm c_i R)^2 + \mathfrak{S}_i'^2} \quad (2)$$

où la signification des diverses grandeurs est la suivante:

$v$  vitesse de propagation de la lumière dans l'éther libre;

$\omega$  " " " dans le milieu considéré;

$n$  indice de réfraction;

$x$  coefficient d'absorption;

$R$  intensité du champ magnétique;

$\varepsilon_i$  constante exprimant la perméabilité électrique du milieu et se rapportant à la raie d'absorption;

$c_i$  constante de l'effet magnéto-optique, se rapportant à la raie d'absorption;

$2\pi\mathfrak{S}_i^0$  période de vibration se rapportant à la raie d'absorption en dehors du champ magnétique;

$\delta = \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_i^0$ ,  $2\pi\mathfrak{S}$  étant la période de vibration de l'espèce de lumière considérée;

$\mathfrak{S}_i'$  constante ayant rapport à la largeur de la bande d'absorption.

Ces équations expriment en premier lieu le phénomène inverse de ZEEMAN, puisqu'elles apprennent que dans le champ magnétique existent deux raies d'absorption se rapportant, l'une à une lumière polarisée circulairement à droite, l'autre à une lumière polarisée circulairement vers la gauche. Les endroits où elles sont placées sont déterminés

par  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_i^0 \pm \frac{1}{2} c_i R^1$ .

Quant à la rotation du plan de polarisation, elle est donnée par:

$$\varkappa = \frac{\omega_0 l \varepsilon_i c_i R}{2 v^2} \cdot \frac{(4\delta^2 - c_i^2 R^2 - \mathfrak{S}_i'^2)}{(4\delta^2 - c_i^2 R^2 - \mathfrak{S}_i'^2)^2 + 16\delta^2 \mathfrak{S}_i'^2} \quad (3)$$

<sup>1)</sup> L'équation (1) confirme une hypothèse que j'ai faite dans l'introduction, à propos de la déduction de la théorie élémentaire, notamment que les courbes de dispersion des deux faisceaux polarisés ne diffèrent pas, par leur forme, de la courbe de dispersion en dehors du champ magnétique, mais s'obtiennent par un simple déplacement de cette dernière vers la droite et vers la gauche.

où  $\omega_0$  est déterminé par la relation

$$\frac{2}{\omega_0^2} = \frac{1}{\omega_+^2} + \frac{1}{\omega_-^2}.$$

A une distance suffisamment grande de la raie d'absorption, où  $2\delta$  est grand par rapport à  $c_i R$  et  $\mathcal{S}'_i$ , cette formule se simplifie comme suit :

$$\chi = \frac{\omega_0 l \varepsilon_i c_i R}{8 v^2 \delta^2}. \quad (4)$$

Cette dernière formule est particulièrement simple; au chapitre suivant, nous verrons jusqu'à quel point les deux formules (3) et (4) représentent bien les phénomènes.

Pour arriver sans peine aux résultats dont j'aurai besoin pour comparer la théorie de VOIGT avec les données expérimentales, nous suivrons une voie un peu différente de celle qu'a suivie ce savant. Nous partirons à cet effet de la formule (3), qui est l'expression générale de la valeur de l'angle dont a tourné le plan de polarisation. Nous supposons que cet angle de rotation soit représenté graphiquement comme fonction de  $\delta$  (ainsi que cela est réellement le cas pour les photographies obtenues de la manière décrite au précédent chapitre), et nous nous demanderons si la courbe ainsi obtenue présente oui ou non des maxima et des minima; et si oui, pour quelles valeurs de  $\delta$ . Afin d'éviter des complications inutiles dans les formules, je représenterai par  $kR$  le coefficient qui, dans l'expression de  $\chi$ , est indépendant de  $\delta$ , et j'omettrai l'indice  $i$ . Nous écrivons donc :

$$\chi = kR \frac{4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{S}'^2}{(4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{S}'^2)^2 + 16\delta^2 \mathcal{S}'^2}, \quad (5)$$

où

$$k = \frac{\omega_0 l \varepsilon c}{2 v^2}. \quad (6)$$

De (5) nous déduisons, en différentiant par rapport à  $\delta$  :

$$\frac{d\chi}{d\delta} = 8\delta kR \frac{4\mathcal{S}'^2(c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2) - (4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{S}'^2)^2}{N^2} \quad (7)$$

où

$$N = (4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{S}'^2)^2 + 16\delta^2 \mathcal{S}'^2.$$

Nous voyons d'après la valeur de cette dérivée qu'il peut se présenter un maximum ou un minimum pour

$$\delta = 0,$$

ou pour la valeur de  $\delta$  que l'on peut déduire de l'équation

$$(4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{S}'^2)^2 = 4\mathcal{S}'^2(c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2). \quad (8)$$

Cette dernière équation inclut deux cas:

$$4\delta^2 = c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2 \pm 2\mathcal{S}'\sqrt{c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2}. \quad (9)$$

Afin d'examiner si nous avons affaire à un maximum ou un minimum, nous devons calculer la dérivée seconde. Je n'en donnerai pas l'expression générale; je me contenterai de donner sa valeur pour les trois valeurs de  $\delta$  que nous nous proposons d'examiner.

Pour  $\delta = 0$ , cette dérivée prend la forme:

$$\left(\frac{d^2\chi}{d\delta^2}\right)_0 = kR \frac{24\mathcal{S}'^2 - 8c^2 R^2}{(c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2)^3}, \quad (10)$$

une expression qui peut être tout aussi bien négative que positive; si elle est positive, la courbe en question présente un minimum au point considéré, et un maximum si elle est négative; le point „critique” se présente lorsque:

$$24\mathcal{S}'^2 - 8c^2 R^2 = 0$$

ou

$$\frac{cR}{\mathcal{S}'} = \sqrt{3}. \quad (11)$$

Un deuxième valeur de  $\delta$ , pour laquelle la courbe peut présenter un maximum ou un minimum, est donnée par l'équation:

$$4\delta^2 = c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2 - 2\mathcal{S}'\sqrt{c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2}. \quad (12)$$

Or, il est évident que la valeur qu'elle donne pour  $\delta$  est réelle dans le seul cas où

$$c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2 > 2\mathcal{S}'\sqrt{c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2}, \quad (13)$$

c'est à dire

$$\frac{cR}{\mathcal{S}'} > \sqrt{3}.$$

Si nous sommes donc au-dessous de la valeur „critique” de la fraction  $\frac{cR}{\mathcal{S}'}$ , il ne nous reste plus qu'à examiner la troisième des valeurs de  $\delta$ ; mais si nous sommes au-dessus de cette valeur, et que la courbe présente un maximum au point  $\delta = 0$ , les valeurs de  $\delta$  déduites de l'équation (12) font connaître des points où la tangente est parallèle à l'axe des  $\delta$ . Ces deux valeurs de  $\delta$  sont égales mais de signes contraires, et on conçoit qu'elles fournissent des minima, comme on peut d'ailleurs s'en assurer par l'examen de la valeur de la dérivée seconde en ces points:

$$\left(\frac{d^2\chi}{d\delta^2}\right)_1 = -2kR \frac{(c^2R^2 + \mathcal{S}'^2 - 2\mathcal{S}'\sqrt{c^2R^2 - \mathcal{S}'^2})\sqrt{c^2R^2 + \mathcal{S}'^2}}{\mathcal{S}'^3(c^2R^2 + \mathcal{S}'^2 - \mathcal{S}'\sqrt{c^2R^2 + \mathcal{S}'^2})^2}. \quad (15)$$

Le premier facteur du numérateur est positif d'après (13); nous avons donc affaire ici à deux minima, situés de part et d'autre de  $\delta = 0$ .

La troisième valeur de  $\delta$  dont nous avons à nous occuper résulte de

$$4\delta^2 = c^2R^2 + \mathcal{S}'^2 + 2\mathcal{S}'\sqrt{c^2R^2 + \mathcal{S}'^2}, \quad (16)$$

une équation qui fournit toujours deux valeurs réelles pour  $\delta$ , égales mais de signes contraires, pour lesquelles la courbe présente encore une fois des maxima. Cela résulte de nouveau de la valeur de la dérivée seconde:

$$\left(\frac{d^2\chi}{d\delta^2}\right)_2 = -2kR \frac{(c^2R^2 + \mathcal{S}'^2 + 2\mathcal{S}'\sqrt{c^2R^2 + \mathcal{S}'^2})\sqrt{c^2R^2 + \mathcal{S}'^2}}{\mathcal{S}'^3(c^2R^2 + \mathcal{S}'^2 - \mathcal{S}'\sqrt{c^2R^2 + \mathcal{S}'^2})^2} \quad (17)$$

qui est toujours négative.

En substituant les valeurs correspondantes de  $\delta$  dans l'équation (5), nous déduisons encore sans peine, au sujet de la courbe en question, les particularités suivantes. Pour  $\delta = 0$  la rotation  $\chi$  est négative, de même qu'aux endroits où, de part et d'autre de  $\delta = 0$ , peuvent se présenter les deux minima, tandis qu'aux endroits où se présentent les deux maxima qui correspondent aux deux valeurs de  $\delta$  considérées tantôt la rotation est positive.

Les développements donnés dans ces deux dernières pages nous donnent déjà un assez bon aperçu des modifications que subit l'allure de la courbe quand nous laissons croître la grandeur  $\frac{cR}{\mathcal{S}'}$  à partir de très

petites valeurs jusqu'au delà de la valeur critique  $\sqrt{3}$ . Je ferai encore remarquer ceci :

Pour  $\delta = 0$  la valeur de  $\chi$  est, d'après (5)

$$\chi_0 = -k \frac{R}{c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2}. \quad (18)$$

Si nous nous bornons à considérer la valeur absolue de  $\chi_0$  et que nous examinons comment elle dépend de  $R$ , nous trouvons :

$$\frac{d(-\chi_0)}{dR} = k \frac{\mathcal{S}'^2 - c^2 R^2}{(c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2)^2}. \quad (19)$$

Cette dérivée est positive aussi longtemps que

$$\frac{cR}{\mathcal{S}'} < 1. \quad (20)$$

Pour  $\delta = 0$  la rotation augmente donc avec l'intensité du champ jusqu'à ce que  $\frac{cR}{\mathcal{S}'}$  soit devenu égal à l'unité, puis elle diminue quand  $R$  augmente encore.

Enfin, je ferai voir encore que les endroits où se forment les deux minima négatifs, de part et d'autre de l'axe des  $\chi$ , sont toujours situés entre les deux raies d'absorption qui se forment sous l'influence du champ magnétique. Les valeurs de  $\delta$  correspondantes sont fournies par l'équation (12), alors que nous avons déduit de l'équation (2) que les deux composantes de la raie d'absorption scindée par le champ magnétique sont situées à :

$$\delta = \pm \frac{1}{2} cR. \quad (21)$$

Comme il résulte de là

$$4\delta^2 = c^2 R^2,$$

nous n'avons plus qu'à démontrer que

$$c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2 - 2\mathcal{S}'\sqrt{c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2} < c^2 R^2, \quad (22)$$

ce que l'on constate en développant.

Des considérations précédentes nous déduisons pour la courbe ainsi

étudiée une allure qui s'accorde parfaitement avec les figures de M. VOIGT <sup>1)</sup>. Il me semble que ma manière de déduire cette allure a des avantages sur la sienne; en premier lieu je crois l'avoir rendue plus simple en évitant l'usage de variables auxiliaires, que M. VOIGT introduit sans nécessité. En second lieu nous avons exprimé immédiatement l'allure de  $\chi$  comme fonction de  $\delta$ , c. à d. que nous considérons précisément ces grandeurs-là qui ont une signification physique directe et que nous pouvons examiner sur les photographies, tandis que M. VOIGT, en introduisant de nouvelles variables, rend dans ses figures des grandeurs qui sont, il est vrai, en relation étroite avec  $\chi$  et  $\delta$ , mais n'y sont généralement pas proportionnelles.

A présent, je veux faire encore quelques calculs relatifs à l'allure de  $\chi$  en dehors de la bande d'absorption. Dans la supposition que  $cR$  et  $\mathcal{S}'$  soient très petits par rapport à  $\delta$ , M. VOIGT a donné, comme première approximation, notre formule (4). Il est aisé d'exprimer cette formule sous forme de théorème, en disant que pour une photographie donnée le produit  $\chi\delta^2$  doit être constant. Je me propose toutefois d'examiner d'un peu plus près comment se comporte cette grandeur  $\chi\delta^2$ , et à cet effet je pars de la formule précise (3), que je commencerai par mettre sous la forme suivante:

$$\chi\delta^2 = \frac{kR}{M} \quad (23)$$

où

$$M = 4 - \frac{c^2 R^2 + \mathcal{S}'^2}{\delta^2} + \frac{16 \mathcal{S}'^2}{4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{S}'^2}. \quad (24)$$

Pour examiner maintenant quelle est l'allure de  $\chi\delta^2$ , nous allons nous demander si la courbe qui représente  $\chi\delta^2$  comme fonction de  $\delta$  présente un maximum ou un minimum, et dans l'affirmative où seront situés les points remarquables. Dans ce but, nous n'avons qu'à chercher un maximum ou un minimum de  $M$ . Je me bornerai à considérer ces endroits-là où la valeur de  $\delta$  est plus grande que celle qui correspond aux deux maxima extérieurs de  $\chi$ ; dans ces conditions il nous est toujours permis de poser, d'après (16):

$$4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{S}'^2 > 0. \quad (25)$$

<sup>1)</sup> VOIGT, *Drude's Ann.*, 6, 784, fig. 1. La formule (5) donnée à cet endroit paraît différer de notre formule (3), mais au fond elle est identique avec elle.

Cherchons maintenant la dérivée de  $M$  par rapport à  $\delta$  :

$$\left(\frac{dM}{d\delta}\right) = 2 \frac{c^2 R^2 + \mathcal{G}'^2}{\delta^3} - \frac{128 \mathcal{G}'^2 \delta}{(4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{G}'^2)^2}. \quad (26)$$

D'après cette expression, les valeurs de  $\delta$  pour lesquelles il peut exister un maximum ou un minimum de  $M$  sont données par l'équation :

$$(c^2 R^2 + \mathcal{G}'^2)(4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{G}'^2)^2 = 64 \mathcal{G}'^2 \delta^4. \quad (27)$$

Si nous tenons compte de ce que, d'après (55), l'expression élevée au carré dans le premier membre de (27) est positive, nous trouvons, en extrayant la racine carrée des deux membres de cette équation :

$$(4\delta^2 - c^2 R^2 - \mathcal{G}'^2) \sqrt{c^2 R^2 + \mathcal{G}'^2} = 8 \mathcal{G}' \delta^2, \quad (28)$$

où le radical indique exclusivement la racine positive. De (28) nous tirons :

$$\delta^2 = \frac{(c^2 R^2 + \mathcal{G}'^2)^{3/2}}{4(c^2 R^2 + \mathcal{G}'^2)^{1/2} - 8 \mathcal{G}'}, \quad (29)$$

une équation qui ne donne une valeur réelle pour  $\delta$  que lorsque

$$\sqrt{c^2 R^2 + \mathcal{G}'^2} > 2 \mathcal{G}' \quad (30)$$

c. à d.

$$\frac{cR}{\mathcal{G}'} > \sqrt{3}. \quad (31)$$

Ainsi donc, si la grandeur  $\frac{cR}{\mathcal{G}'}$ , dont nous avons déjà plus d'une fois constaté qu'elle jouait un rôle important dans la théorie de ce phénomène, a une valeur plus grande que celle que j'ai traitée plus haut de „critique”, la fonction  $\chi\delta^2$  présente un maximum ou un minimum à l'endroit ainsi trouvé, et il ne nous reste plus qu'à voir auquel des deux nous avons affaire. Nous cherchons donc la dérivée seconde. Mais encore une fois je n'en donnerai pas l'expression générale; je me contenterai de communiquer la valeur qu'elle prend pour les valeurs de  $\delta$  données par l'équation (29). Cette valeur est

$$\left(\frac{d^2 M}{d\delta^2}\right)_1 = \frac{64 (\sqrt{c^2 R^2 + \mathcal{G}'^2} - 2 \mathcal{G}')^3}{\mathcal{G}' (c^2 R^2 + \mathcal{G}'^2)^2}. \quad (32)$$

L'expression entre crochets, qui figure dans le numérateur de cette formule, est positif d'après (30); nous pouvons donc en conclure que, dans le cas (31),  $M$  est un minimum, de sorte que  $\chi\delta^2$  passe par un maximum.

Si la condition (31) n'est pas remplie,  $\chi\delta^2$  ne peut présenter ni maximum ni minimum, et sa valeur doit être constante, ou bien elle doit augmenter ou diminuer constamment.

J'ai traité ainsi, pour autant que nous en avons besoin, la théorie du phénomène dont nous nous occupons; portons maintenant notre attention sur la question de savoir jusqu'à quel point les conséquences que nous en avons déduites sont vérifiées par l'expérience. C'est ce que nous allons faire dans le chapitre suivant.

---

## V.

### VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES DE LA THÉORIE.

Commençons par examiner les phénomènes qui se présentent à l'intérieur de la bande d'absorption, pour passer ensuite à l'examen de ceux qui se présentent à l'extérieur; on peut dire notamment que c'est par la prédiction de ce qui doit se passer à l'intérieur de la bande que la théorie de VOIGT s'est montrée surtout fructueuse. Au moyen de sa théorie, M. VOIGT a pu prédire qu'à l'intérieur de la bande d'absorption la rotation du plan de polarisation serait négative (voir notre form. 18), à une époque où l'existence de cette rotation n'avait non seulement pas encore été expérimentalement constatée, mais où l'expérience semblait même avoir prouvé, d'une manière incontestable, que cette rotation était positive. Ce déplacement positif des franges d'interférence, que l'on observe pour des vapeurs très denses, ainsi que je l'ai dit plus haut, est en effet encore inexpliqué, bien que nous concevions qu'il n'est pas nécessairement en contradiction avec la théorie. Quant à la rotation négative, on ne l'avait pas encore observé jusqu'ici, et on ne peut du reste l'observer que dans des circonstances telles qu'il est fort probable que, sans le secours de la théorie, elle n'aurait pas été découverte de si tôt. Pour nous en rendre compte,



nous reviendrons à la méthode d'explication que j'ai donnée dans l'introduction. Pour nous faire une première idée du caractère des phénomènes à observer, nous avons fixé notre attention exclusivement sur la différence dans la vitesse de propagation des deux faisceaux de lumière, polarisés circulairement vers la droite et vers la gauche, qu'émet la flamme sous l'influence du champ magnétique; la différence d'absorption, nous ne l'avons pas prise en considération. Or, nous allons maintenant tenir compte de ce facteur. La fig. 1 donne une représentation graphique de la façon dont l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde; cette courbe présente un maximum et un minimum. Entre ces deux points est comprise une région où l'absorption est très forte; pratiquement nous pouvons dire que de la lumière dont la longueur d'onde tombe dans cette région n'est presque pas transmise, tandis qu'elle l'est parfaitement quand la longueur d'onde tombe en dehors. Dans le champ magnétique, les régions d'absorption des radiations polarisées circulairement à droite et à gauche se déplacent en sens contraire. Si les régions où l'absorption est forte sont très larges (comme c'est le cas quand la flamme contient beaucoup de sodium, ou bien si le champ magnétique est peu intense), la séparation de ces deux régions d'absorption est incomplète, et l'on observe alors au milieu, pour  $\delta = 0$ , non le phénomène de la rotation du plan de polarisation que l'on s'attendrait à y trouver d'après la différence des vitesses de propagation (une rotation qui devrait être négative à cet endroit, d'après la théorie), mais on trouve une région plus ou moins large où la lumière est presque complètement éteinte, bornée de part et d'autre par des régions où l'une des deux espèces de lumière circulairement polarisée est transmise et l'autre absorbée. Quand on fait usage du dispositif décrit au chapitre II, cela doit donc donner lieu aux bandes verticales dépourvues de structure, dont il a été question précédemment, et où ne se laissaient plus reconnaître les franges d'interférence. Quand la quantité de sodium est assez faible, il doit être possible d'augmenter l'intensité du champ, au point que les deux régions de forte absorption, mentionnées tantôt, se séparent complètement et laissent entr'elles un certain espace; c'est dans cet espace que l'on doit avoir l'occasion d'observer la rotation négative exigée par la théorie de Voigt. Cette rotation se produit alors de nouveau dans une région où l'absorption est relativement faible; c'est ce qui explique l'intensité assez forte de la „pointe de flèche” qui représente, dans le champ visuel,

la lumière à rotation négative; sur les photographies cette forte intensité est un phénomène très frappant, contrastant avec les franges à déplacement positif peu prononcé, excessivement faibles, que l'on observe dans le cas où la quantité de sodium est très grande.

Or, un expérimentateur qui n'est pas guidé par la théorie ne songerait pas de si tôt à rendre la quantité de sodium aussi faible qu'il importe de la prendre pour que le phénomène de la rotation négative puisse se manifester. Une flamme médiocrement colorée contient déjà beaucoup trop de sodium pour que cet état se réalise; on obtient donc toujours, ou bien l'état dépourvu de structure, ou bien un déplacement positif; ce dernier est fort peu prononcé quand la quantité de sodium n'est pas très forte (voisine de celle qui correspond à l'état sans structure), mais il s'accroît de plus en plus à mesure que la quantité augmente.

Mais la théorie de VOIGT ne permet pas seulement de déduire l'existence d'une rotation négative, elle conduit aussi à certaines particularités que je me propose d'examiner maintenant. Pour  $\delta = 0$  la rotation est représentée par la formule (18); dans cette formule,  $k$  aussi bien que  $\mathcal{S}'$  augmentent à mesure que la vapeur de sodium devient plus dense<sup>1)</sup>. Quand la densité de vapeur est nulle on a évidemment  $\chi_0 = 0$ . Supposons que (l'intensité du champ étant assez considérable, de 15000 à 25000 C. G. S., comme dans mes expériences) la densité prenne une certaine valeur, assez petite; alors  $\chi_0$  aussi prend une certaine valeur, qui augmente avec la densité de vapeur par suite de l'augmentation de  $k$ ; en même temps  $\mathcal{S}'$  commence par être très petit par rapport à  $cR$  et n'a par conséquent pas beaucoup d'influence sur le dénominateur de l'expression de  $\chi_0$ . Dans mes expériences la rotation négative augmentait constamment jusqu'à ce que l'état sans structure était atteint.

Pour ce qui regarde la façon dont la rotation négative dépend de l'intensité du champ lorsque la quantité de sodium reste constante, nous avons déjà vu à la page 183 qu'elle augmente avec l'intensité du champ aussi longtemps que  $cR < \mathcal{S}'$ ; quand  $cR$  a dépassé cette valeur la rotation diminue. Or, dans le chapitre suivant, où nous calculerons la valeur de certaines constantes, nous verrons que, même dans l'exem-

---

<sup>1)</sup> On reconnaîtra l'exactitude de cette assertion dans le chapitre suivant;  $k$  dépend de la densité de vapeur en vertu de la grandeur  $\epsilon$ , qui y entre comme facteur.

ple choisi d'une photographie où les raies d'absorption sont très larges et le champ relativement faible (9000 C. G. S.),  $cR > 9'$ . Cette inégalité sera donc encore plus accusée dans les expériences où j'observais une rotation négative; et, ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, j'ai constaté dans ces conditions une diminution de la rotation par suite d'une augmentation de l'intensité du champ, conformément à la théorie. Nous pouvons même être convaincus que dans la plupart des expériences, peut-être même dans toutes, où la rotation négative se présentait, la constante  $\frac{cR}{\delta}$  était plus grande que la valeur critique  $\sqrt{3}$ , de sorte que nous avons affaire au cas où la valeur absolue de la rotation négative atteignait un minimum pour  $\delta = 0$ , et un maximum de part et d'autre. La forme de la „pointe de flèche” prouve qu'il en était réellement ainsi; elle accuse un écart plus faible de la position normale pour le milieu de la flèche que pour les bords.

Passant en revue ce qui vient d'être dit au sujet de la rotation négative, nous arrivons à cette conclusion qu'elle est exactement rendue par la théorie de VOIGT, jusque dans toute espèce de détails. Mais il n'en est pas de même des franges diffuses et peu intenses que l'on observe à l'intérieur des larges bandes d'absorption, lorsque la teneur en sodium de la flamme est très forte. M. CORBINO n'a pas seulement observé un déplacement positif de ces franges, mais il a même constaté <sup>1)</sup> que ce déplacement est à peu près proportionnel à l'intensité du champ; dans mes expériences leur existence a été confirmée d'une manière non équivoque. Jusqu'à maintenant cette rotation positive n'a pas été bien expliquée par la théorie. Au sujet de la raison pour laquelle les expériences conduisent sur ce point à un autre résultat que celui que la théorie faisait prévoir, j'ose tout au plus avancer quelques explications possibles. On pourrait croire que la densité particulièrement forte de la vapeur nous place en dehors du domaine embrassé par la théorie; dans cette théorie, en effet, on se borne à considérer des vapeurs peu denses, puisqu'on néglige le coefficient d'absorption  $\kappa$  par rapport à l'unité. J'ai cru d'abord que c'était réellement dans cette circonstance que l'on devait chercher la raison de l'écart entre la théorie et l'expérience; mais dans l'exemple numérique qui sera traité au chapitre suivant, où la vapeur a déjà une densité assez considérable, on verra que la valeur

<sup>1)</sup> CORBINO, *Nuovo Cimento*, 1. c.

maxima de  $x$  n'est pas plus grande que  $\frac{1}{800}$ . Il n'est donc pas bien possible de nous contenter d'une explication pareille. Devrait-on par hasard chercher l'explication de l'écart dans le fait que les raies  $D$  ne sont pas de l'espèce la plus simple, c'est à dire qu'elles ne fournissent pas un doublet sous l'influence du champ magnétique, ainsi que le suppose pourtant la théorie de VOIGT? C'est là incontestablement une cause possible. Il se peut encore que les franges observées ne soient pas produites par un phénomène d'interférence dû à une rotation du plan de polarisation, mais par un phénomène d'une nature plus compliquée, résultant surtout de la différence dans le degré d'absorption des deux rayons polarisés circulairement. Je n'oserais exprimer un avis à cet égard. Toujours est-il que nous n'avons pas encore le droit de considérer ce point comme portant atteinte à la valeur de la théorie. Cette dernière a rendu les phénomènes, qui se présentent dans le cas d'une séparation complète des deux composantes du doublet, d'une façon si parfaite que, rencontrant un point qui paraît être en contradiction avec elle, nous pouvons être convaincus que la raison de cet écart apparent doit être cherchée dans des circonstances accessoires, dont la théorie n'a pas encore tenu compte <sup>1)</sup>.

Si nous nous contentons d'un examen qualitatif et que nous ne désirons pas arriver aux conclusions précises que la théorie nous a permis de déduire, nous pouvons démontrer l'existence d'une rotation négative, et même déduire quelques-unes des particularités de cette rotation, en nous servant de la même méthode élémentaire que dans l'introduction et en considérant la figure 5. L'existence d'une rotation négative au milieu de la figure résulte immédiatement de l'allure des courbes de dispersion. Figurons-nous le cas d'une faible densité de vapeur <sup>2)</sup> et d'une forte intensité du champ magnétique; ces circonstances sont rendues dans la figure par le fait que les régions de forte absorption sont complètement séparées. En considérant la figure 5, nous

<sup>1)</sup> VOIGT, *Drude's Ann.*, 6, 784, 1901; voir la fin de cet article. Voir aussi *Rendiconti d. Reale Ac. dei Lincei*, 11, 569, 1902, et *Drude's Ann.* 8, 872, 1902.

<sup>2)</sup> Dans cette figure, la faible valeur de la densité de vapeur de sodium dans la flamme, et la faible largeur de la bande d'absorption qui en est la conséquence, se traduisent par une égalité à peu près parfaite des abscisses du maximum et du minimum de la courbe.

reconnaissons alors qu'il peut d'abord se présenter une rotation dont la valeur absolue atteint un maximum pour  $\delta = 0$ ; quand le champ augmente d'intensité, la rotation à cet endroit devra devenir minima à un certain moment, et la valeur de ce minimum devra diminuer à mesure que  $R$  augmente. Par la considération de la même figure, nous pouvons d'ailleurs expliquer la forme „en pointe de flèche”; en effet, la rotation est plus forte de part et d'autre du milieu qu'au milieu même. L'asymétrie que nos expériences ont permis de constater dans la pointe de flèche s'explique par une asymétrie de la courbe de dispersion.

La fig. 2 (p. 153) représentait le cas d'un champ magnétique peu

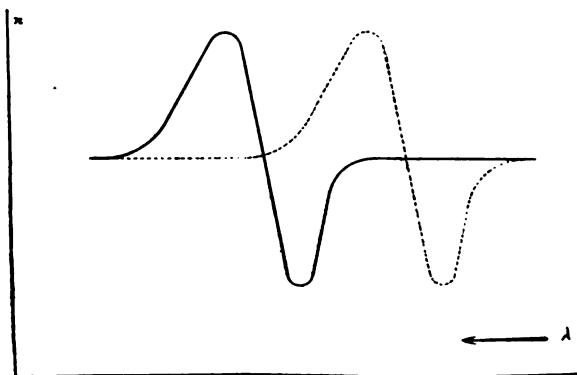


Fig. 5.

intense et de bandes d'absorption larges; le cas illustré par la fig. 5 est maintenant celui d'un champ magnétique tellement puissant que la raie spectrale est complètement décomposée en deux autres.

La rotation positive que l'on observe avec des vapeurs très denses ne s'explique pas plus par ces considérations-ci que par la théorie de VOIGT. Et cela n'est guère étonnant, puisque cette théorie comprend nos considérations élémentaires; d'après la théorie de VOIGT, les courbes de dispersion des deux lumières circulairement polarisées sont des courbes de même nature que celle représentée dans la fig. 1 <sup>1)</sup>.

Il nous reste encore à parler de la rotation du plan de polarisa-

<sup>1)</sup> Voir RUNGE dans KAYSER: Handbuch der Spectroscopie, II, 649 et suiv. 1902.

tion pour des longueurs d'onde relatives à des radiations extérieures aux bandes d'absorption. Les tableaux communiqués dans le chapitre III nous fournissent des données quantitatives relatives à cette rotation. Ainsi que nous l'avons vu au chapitre précédent, cette rotation est donnée, en première approximation, par la formule (4); cette formule exprime que, pour chaque photographie prise séparément, le produit  $\chi\delta^2$  doit être une constante. Or, si nous examinons les colonnes où sont données les valeurs de  $\chi\delta^2$ , nous constatons qu'en effet nous pouvons dire que, d'une façon grossière il est vrai, ce produit reste constant, du moins pour ces séries-là qui sont indiquées par les chiffres I et II et qui se rapportent à des longueurs d'onde situées en dehors de la région du spectre comprise entre les deux raies *D*. L'approximation n'est que grossière, mais nous ne pouvions pas espérer mieux. En effet,  $cR$  représente la distance entre les deux composantes du doublet et  $\mathcal{S}$  une grandeur qui, pour des vapeurs denses, est du même ordre de grandeur que  $cR$  <sup>1)</sup>. Or, dans les photographies soumises aux mesures, la valeur de chacune de ces deux constantes doit avoir été comparable à  $\frac{1}{4}$  u. A., une valeur que, si nous voulions être précis, nous ne pourrions pas négliger vis à vis de  $\delta$ , qui ne varie lui-même que de 1 à 3 u. A. Nous pouvons donc dire que, pour autant qu'il était possible de trouver une constance du produit  $\chi\delta^2$ , cette constance a été constatée. Du reste, pour la mieux mettre en lumière, j'ai ajouté aux tableaux relatifs à deux des photographies des colonnes où j'ai notées les valeurs de  $\chi\delta$  et  $\chi\delta^3$ . Si l'on compare ces deux colonnes avec la colonne  $\chi\delta^2$ , on remarque aussitôt que la constance approchée de ce dernier produit n'est pas une illusion. Dans les séries sous III et IV, on voit que la valeur de  $\chi\delta^2$ , au lieu de rester sensiblement constante, augmente continuellement avec  $\delta$ . Cette circonstance ne doit pas non plus nous étonner, car ces séries se rapportent à des longueurs d'onde comprises entre celles des deux raies du sodium. Or, nous remarquons qu'entre ces deux raies la rotation atteint un minimum, dont la valeur peut être de quelques degrés. Il s'ensuit qu'une lumière dont la longueur d'onde est la moyenne entre celles des deux raies *D* est notablement influencée par les deux raies d'absorption à la fois, et ce n'est qu'à l'extérieur de cette région du spectre, c. à d. de l'autre côté de chaque raie, que l'on peut dire que l'influence de l'autre raie est devenue insensible. Il est donc clair

<sup>1)</sup> Voir le chapitre suivant.

que, dans la région dont nous parlons, la valeur de  $\chi$  est toujours plus grande qu'on ne s'y attendrait d'après la distance à la raie d'absorption la plus rapprochée; l'influence de cet écart augmente d'ailleurs à mesure que la valeur de  $\delta$  elle-même devient plus grande, et une augmentation de la valeur de  $\chi\delta^2$  avec celle de  $\delta$  en est nécessairement la conséquence.

On remarquera que la valeur du produit  $\chi\delta^2$  est toujours plus grande pour la raie  $D_2$  que pour  $D_1$  (en moyenne  $1\frac{1}{2}$  fois plus grande); on doit en chercher la raison dans une plus grande valeur du facteur  $\varepsilon_i$ , puisque la valeur de  $c_i$  est à peu près la même pour les deux raies, ainsi qu'il résulte du fait que la différence entre les valeurs de la séparation magnétique pour les deux raies n'est pas bien grande <sup>1)</sup>. Dans le chapitre suivant nous parlerons de la valeur absolue de ces grandeurs.

Si nous ne négligeons pas  $c_i R$  et  $S'_i$  vis à vis de  $\delta$ , la rotation du plan de polarisation est exprimée par la formule (5), et à la fin du chapitre IV nous en avons tiré cette conclusion que la valeur du produit  $\chi\delta^2$  peut, ou bien rester constante, ou bien croître ou diminuer continuellement à mesure que  $\delta$  augmente, ou encore atteindre un maximum. Les tableaux donnés précédemment nous fournissent des exemples de ces trois cas principaux. Les tableaux 24 II et 73 II donnent des valeurs de  $\chi\delta^2$  qui oscillent autour d'une valeur constante; 17 I accuse un accroissement continu, ce qui est aussi le cas avec 17 II, à part quelques petits écarts; un maximum s'observe dans 22 I, 22 II, 24 I, 67 II, 76 II. Mais, si nous rencontrons ainsi tous les cas prévus par la théorie, il n'y a pas à méconnaître d'autre part que les colonnes 73 I, 67 I et 76 I indiquent un minimum trop prononcé pour qu'il soit permis de le mettre sur le compte d'erreurs expérimentales; l'existence d'un pareil minimum est pourtant en désaccord avec les formules déduites plus haut. N'oublions pas toutefois que nous soumettons ici la théorie à une rude épreuve; trouver exactement dans tous les cas les variations d'une grandeur qui est à peu près constante, tant par la théorie que par l'expérimentation, est peut-être une prétention un peu exagérée, surtout si nous considérons combien sont simples les hypothèses que nous avons faites au sujet de la façon dont les raies d'absorption se séparent sous l'action du champ magnétique. Pourtant, il me semble que ce nouvel écart, pas plus que le précédent (voir p. 189), ne peut être expliqué par une trop grande valeur de la densité de vapeur,

<sup>1)</sup> ZEEMAN, ces *Archives*, (2), 1, 381, 1897.

à laquelle ne s'appliquerait plus une théorie qui ne se rapporte qu'à des vapeurs peu denses, et cela pour les mêmes raisons que celles que j'ai données à propos de cet écart constaté plus haut.

A la page 153 j'ai trouvé, pour la rotation du plan de polarisation, une formule qui a été donnée pour la première fois par M. BECQUEREL; moyennant certaines hypothèses simplificatrices, la même formule se déduit de la théorie de VOIGT. D'après la formule de BECQUEREL, la grandeur de la rotation serait proportionnelle à la valeur de  $\frac{dn}{d\lambda}$ ; pour comparer cette formule avec mes tableaux, il est donc nécessaire de savoir comment l'indice de réfraction est fonction de la longueur d'onde dans le voisinage de la bande d'absorption. Or, des mesures relatives à ce dernier point ont été effectuées par M. BECQUEREL même <sup>1)</sup>. Je me suis servi de ses mesures pour déterminer la valeur de  $\frac{dn}{d\lambda}$  pour toute une série de longueurs d'onde, et j'en ai déduit par interpolation graphique la valeur de cette dérivée pour les longueurs d'onde auxquelles se rapportent les rotations données dans mes tableaux. J'ai toutefois reconnu bientôt que dans cette direction il n'y avait pas moyen de vérifier la formule de BECQUEREL. D'abord, ses recherches sont trop peu étendues: elles ne donnent l'allure de l'indice de réfraction que pour une seule largeur des raies d'absorption; et comme cette largeur ne correspondait pas par hasard à celle d'une de mes photographies, il ne m'était pas possible d'effectuer une vérification directe. Mais il y avait encore une seconde difficulté. Si l'on soumet à un examen un peu attentif les nombres donnés dans la communication de M. BECQUEREL dans les *Comptes Rendus*, ainsi qu'il était nécessaire pour en déduire les valeurs de  $\frac{dn}{d\lambda}$ , on arrive à cette conclusion que cette série de nombres présente des erreurs assez considérables. Il va de soi que, dans des mesures aussi délicates que celles dont il est question, il n'était pas possible d'éviter des erreurs expérimentales même assez grandes: il me semble pourtant que l'on pourrait obtenir des résultats plus satisfaisants que ceux de M. BECQUEREL, et ce n'est que quand ces résultats meilleurs auront été obtenus qu'il sera possible de soumettre la formule de BECQUEREL à une vérification quelque peu précise.

<sup>1)</sup> BECQUEREL, *Comptes Rendus*, 128, p. 145.



Pour le moment je me bornerai à faire deux remarques à ce sujet. En premier lieu, j'ai fait une représentation graphique tant des valeurs de  $\frac{dn}{d\lambda}$  que de la rotation du plan de polarisation pour une des photographies, les deux grandeurs étant considérées comme fonctions de la longueur d'onde; les deux courbes ainsi obtenues avaient nettement la même allure. En second lieu il est aisé de reconnaître que la formule de BECQUEREL est identique avec la formule approchée (4) de M. VOIGT, si nous admettons comme exacte la conclusion que M. BECQUEREL a tirée lui-même de ses propres expériences, que dans le cas d'une raie d'absorption unique la courbe de dispersion empirique peut être représentée par l'équation

$$xy = \text{constante.}$$

Or, comme dans cette équation  $y$  est proportionnel à  $n - 1$  et l'accroissement de  $x$  proportionnel à celui de  $\lambda$ , nous pouvons déduire de cette relation que  $\frac{dn}{d\lambda}$ , donc aussi, d'après la formule de BECQUEREL, la rotation du plan de polarisation, sont proportionnels à  $\frac{1}{x^2}$ , ce qui est tout à fait d'accord avec la signification de la formule approchée de M. VOIGT. Il est donc bien permis d'admettre que la formule de M. BECQUEREL ne s'écartera pas fort de la réalité.

## VI.

### CALCUL DE QUELQUES CONSTANTES.

Nous allons calculer maintenant, dans un cas particulier, la valeur des diverses constantes qui jouent un rôle dans la théorie, afin de nous faire une idée de l'ordre de grandeur de ces constantes. Si nous supposons que la flamme n'est pas placée dans un champ magnétique, la formule (2) se réduit à:

$$2 \kappa n^2 = \frac{\varepsilon \mathcal{G}' \mathcal{G}^0}{4\delta^2 + \mathcal{G}'^2}. \quad (33)$$

Cette équation fait connaître la façon dont le coefficient d'absorption  $\alpha$  est fonction de la longueur d'onde; l'absorption est maxima pour  $\delta = 0$  et, à mesure que  $\delta$  augmente, elle diminue, lentement d'abord, puis très rapidement. Si nous voulons déduire de là la largeur de la raie d'absorption, nous sommes placés devant l'impossibilité de donner une définition précise de ce qu'on doit entendre par là. Pour  $\delta = 3\vartheta'$  l'absorption est déjà devenue 37 fois plus faible que pour  $\delta = 0$ ; si nous admettons cette valeur comme la limite d'absorption, nous pouvons écrire pour la largeur  $\delta_a$  de la raie d'absorption

$$\delta_a = 6\vartheta'. \quad (34)$$

Si nous représentons encore par  $\delta_m$  la distance entre les composantes du doublet magnétique, nous avons, d'après ce qui précède:

$$\delta_m = cR. \quad (35)$$

Enfin, en posant  $\omega_0 = v$ , ce qui est approximativement vrai, dans la formule approchée (4) pour la rotation du plan de polarisation, nous obtenons:

$$\alpha = \frac{\epsilon c l R}{8 v \delta^2}. \quad (36)$$

Les trois équations (34), (35) et (36) nous permettent de calculer les valeurs des diverses constantes dans un cas déterminé. Nous allons notamment effectuer les calculs pour la raie  $D_2$  de la photographie 24. Nous avons à remarquer d'ailleurs que

$$\delta = d\vartheta = \frac{d\tau}{2\pi} = \frac{d\lambda}{2\pi v},$$

de sorte que

$$\delta_a = \frac{d\lambda_a}{2\pi v} \quad \text{et} \quad \delta_m = \frac{d\lambda_m}{2\pi v},$$

où  $d\lambda_a$  et  $d\lambda_m$  sont respectivement la largeur de la raie d'absorption et la distance entre les deux composantes du doublet, ainsi qu'on les observe dans le spectre normal. Sur la photographie en question la largeur de la raie d'absorption était les  $\frac{25}{130}$  de la distance entre les deux

raies du sodium, ce qui correspond à environ  $\frac{15}{13}$  u. A. Telle n'est pas, il est vrai, la largeur qu'aurait eu la raie d'absorption en dehors du champ; comme hors du champ cette largeur aurait été un peu plus petite, je poserai  $d\lambda_a = 1$  u. A. Pour la grandeur de la séparation magnétique dans un champ de 9000 C. G. S., nous prendrons  $\frac{1}{20}$  de

la distance entre les deux raies du sodium, c. à d.  $d\lambda_m = \frac{3}{10}$  u. A.

A l'aide de ces données, nous pouvons déduire des trois équations ci-dessus les valeurs des constantes  $S'$ ,  $c$  et  $\varepsilon$ . L'équation (34) donne pour  $S'$  la valeur

$$S' = 1.10^{-20}$$

(en chiffre rond évidemment, car un calcul précis n'aurait pas de sens).

L'équation (35) conduit pour  $cR$  à la valeur  $1,7.10^{-20}$ ; et comme l'intensité du champ est 9000 C. G. S. il vient à peu près:

$$c = 0,2.10^{-23}.$$

Dans l'équation (36) nous devons substituer deux valeurs correspondantes de  $\chi$  et  $\delta$ , données par le tableau 24 I. Dans ce tableau nous trouvons par exemple qu'à l'abscisse 35 correspond l'ordonnée 18. A l'aide des valeurs de  $\Delta$  et  $X$  données en tête du tableau, nous déduisons de là le système suivant de valeurs de  $\chi$  et  $\delta$ :

$$\chi = \frac{18}{105} \pi; \quad \delta = \frac{35}{130} \times 6 \text{ u. A.}$$

Substituant ces valeurs dans (36), nous trouvons:

$$\varepsilon = 7,5.10^{-8}.$$

D'autres calculs, effectués à moyen d'autres données empruntées aux tableaux, m'ont fourni des valeurs qui ne différaient pas fort de celles-là.

A l'aide des valeurs ainsi calculées et en appliquant la formule (33), nous pouvons nous former une idée de la grandeur maxima du coeffi-

cient d'absorption  $\kappa$ ; en rapport avec la remarque faite à la page 189, il est important que nous nous formions une opinion au sujet de la question de savoir s'il était permis, en déduisant l'équation (1), de négliger  $\kappa$  vis à vis de l'unité. Or, en vertu de l'équation (33), la valeur maxima de  $\kappa$  est représentée par :

$$\kappa = \frac{\varepsilon \mathcal{S}^0}{2 \mathcal{S}'},$$

du moins si nous posons l'indice de réfraction égal à l'unité, ce que nous pouvons faire sans erreur considérable. Remplaçant dans cette formule  $\varepsilon$ ,  $\mathcal{S}^0$  et  $\mathcal{S}'$  par leurs valeurs respectives, nous trouvons :

$$\kappa = \frac{1}{800};$$

d'où nous concluons qu'il n'y avait pas la moindre objection à faire contre la simplification introduite dans les formules. Malgré la petitesse du coefficient  $\kappa$ , on reconnaît pourtant que, dans une flamme dont l'épaisseur est notable, l'absorption est néanmoins très forte, quand on considère que l'amplitude est réduite dans le rapport 1 à  $e^{-2\pi\kappa}$  chaque fois que la lumière se propage sur une distance égale à une longueur d'onde; il en résulte qu'après avoir franchi à peu près 800 fois cet espace, la lumière transmise n'a plus gardé qu'une intensité excessivement faible.

Il y a peut-être quelques objections à présenter contre nos raisonnements. Nous sommes partis de cette hypothèse que  $\kappa$  est très petit pour développer une théorie, et nous constatons a posteriori, à l'aide de calculs basés sur cette théorie, que la valeur de  $\kappa$  est réellement très petite. Peut-être serait-on tenté de voir dans ce raisonnement un cercle vicieux. Voilà pourquoi je crois bien faire en fournissant une preuve qui, bien qu'elle ne soit pas des plus simples, présente l'avantage d'une plus grande rigueur.

La façon dont cette démonstration peut être faite, en supposant que l'expérience ait fourni les données numériques nécessaires, a été indiquée par M. RUNGE <sup>1)</sup>, qui introduit dans son exposé de la théorie de

<sup>1)</sup> KAYSER, Handbuch der Spectroscopie, II, 654.

VOIGT une certaine grandeur  $A$ , qu'il définit au moyen de la relation :

$$A = \frac{\varepsilon \mathcal{S}^{02}}{\mathcal{S}'};$$

la valeur maxima du coefficient d'absorption est donc égale à  $\frac{1}{2} A$ .

M. RUNGE distingue deux cas : celui où  $A$  est petit par rapport à l'unité, et celui où  $A$  est très grand au contraire. Dans ces deux circonstances il déduit une formule pour la rotation du plan de polarisation. Ces formules, je ne les communiquerai pas ici; je mentionnerai seulement que les deux hypothèses conduisent au même résultat : à une distance relativement grande de la bande d'absorption, la rotation du plan de polarisation est positive; elle est négative au contraire entre les deux composantes du doublet. M. RUNGE fait remarquer d'ailleurs que les expériences n'avaient pas encore appris quelle valeur il fallait admettre pour  $A$  dans le cas d'une faible densité de vapeur: une grande valeur de  $A$  s'accordait tout aussi bien qu'une petite avec les expériences.

Or, les données dont nous disposons par les tableaux que je viens de communiquer au chapitre III nous permettent de décider entre les deux possibilités et cela de la manière suivante. Dans le cas où  $A$  est grand par rapport à l'unité, M. RUNGE trouve pour la largeur de la bande d'absorption une valeur qui est donnée par la formule :

$$3 \delta_a = A \mathcal{S}'. \quad (37)$$

Pour la rotation du plan de polarisation il arrive à une expression qui, quand nous nous bornons à considérer des longueurs d'onde suffisamment éloignées de la bande d'absorption, se réduit à

$$\chi = A \mathcal{S}' \frac{cRl}{8\nu \mathcal{S} \delta^2}, \quad (38)$$

ce qui est absolument d'accord avec la formule d'approximation (4), trouvée par M. VOIGT. Tout comme dans le cas où  $A$  est petit, et conformément à la dernière formule, on trouve que la valeur de  $cR$  est égale à  $\delta_m$ . Chacune des deux équations (37) et (38) nous permet de calculer la valeur du produit  $A \mathcal{S}'$ ; et si l'hypothèse sur laquelle elles reposent, notamment que  $A$  est grand par rapport à 1, est exacte, il faut que les deux valeurs de  $A \mathcal{S}'$  ainsi trouvées soient d'accord. Mais si

$A$  est une petite grandeur, la relation (37) est illusoire; car dans ce cas, sur lequel je reviendrai tantôt,  $\mathcal{S}'$  est du même ordre que  $2\delta_a$ , ainsi que l'exprime notre formule (31), de sorte que  $A\mathcal{S}'$  doit être très petit par rapport à  $2\delta_a$ . Or, ainsi que nous l'avons vu plus haut,

$$2\delta_a = 12.10^{-20}.$$

Remplaçons dans l'équation (38)  $\chi$  et  $\delta$  par les valeurs correspondantes employées à la page 197, et déduisons-en la valeur de  $A\mathcal{S}'$ ; il vient:

$$A\mathcal{S}' = 2,5.10^{-23},$$

une valeur qui réellement est très petite par rapport à la valeur de  $2\delta_a$  que je viens de mentionner; nous en concluons que l'hypothèse d'une grande valeur de  $A$  doit être rejetée.

Dans le cas où  $A$  est petit par rapport à l'unité, M. RUNGE trouve pour la rotation du plan de polarisation une formule dont la forme diffère un peu de celle qui se rapporte à de grandes valeurs de  $A$ ; mais, pour des valeurs de  $\delta$  assez grandes par rapport à  $\mathcal{S}'$ , cette formule-là aussi se confond avec (38), de sorte que la valeur de  $A\mathcal{S}'$  peut-être calculée comme dans le cas précédent. Si nous admettons, dans ce cas-là encore, que la largeur de la bande d'absorption ne s'étend que sur les longueurs d'onde dont l'absorption est plus grande que  $\frac{1}{37}$  de l'absorption maxima, nous retrouvons au moyen des formules de M. RUNGE la relation (34), d'où nous déduisons donc comme tantôt pour  $\mathcal{S}'$  la valeur  $1.10^{-20}$ . En rapport avec la valeur de  $A\mathcal{S}'$ , nous en tirons pour  $A$  la valeur  $\frac{1}{400}$ , ce qui est parfaitement d'accord avec nos premiers calculs; il en devait être ainsi du reste, puisqu'après tout nous sommes partis des mêmes formules.

En particulier, je désire encore attirer l'attention sur le fait que ces calculs ne se rapportent pas à une faible teneur en sodium de la flamme: la largeur de la raie  $D_2$  était plus grande qu'une unité ANGSTROM. Cela n'empêche pourtant pas que nous trouvions pour le maximum de  $\chi$  une valeur tellement petite qu'il est fort peu probable que, dans des cas pratiques, la simplification introduite par M. VOIGT, pour la justification de laquelle j'ai appliqué le raisonnement de M. RUNGE, soit jamais illicite.

A la fin d'un travail à propos duquel je ferai tantôt encore quelques calculs, M. LORENTZ a fait remarquer que l'asymétrie des triplets de ZEEMAN nous fournit un moyen pour juger de la grandeur relative des diverses constantes qui figurent dans la théorie. De la faible grandeur de l'asymétrie observée par M. ZEEMAN dans les triplets du fer, M. VOIGT <sup>1)</sup> a conclu que pour le fer le produit  $\varepsilon \mathcal{S}^0$  devait être petit par rapport à  $\mathcal{S}'$ , et d'après lui on pourrait admettre la même chose pour d'autres vapeurs. C'est ce que confirment réellement les valeurs ici trouvées pour les constantes de VOIGT, puisque nous obtenons pour  $\varepsilon \mathcal{S}^0$  la valeur  $2,5 \cdot 10^{-23}$ , alors que pour  $\mathcal{S}'$  nous avons trouvé  $1 \cdot 10^{-20}$ .

Dans le rapport du *Congrès International de Physique*, tenu à Paris en 1900, M. LORENTZ a déduit les équations de M. VOIGT en introduisant les grandeurs qui jouent un rôle dans sa propre théorie des phénomènes magnéto-optiques. Je communiquerai l'équation à laquelle arrive M. LORENTZ, afin de pouvoir la comparer avec celle de M. VOIGT et d'arriver ainsi au calcul de quelques constantes de LORENTZ. L'équation en question a la forme:

$$\frac{(1 - i x_{\pm})^2}{4 \pi \omega_{\pm}^2} = \frac{1}{4 \pi v^2} + \frac{1}{(f' - \alpha - m'n^2) \pm nk + ing'}$$

$x$ ,  $\omega$ ,  $v$  et  $R$  ont la même signification que chez M. VOIGT;  $f$ ,  $\alpha$  et  $g$  sont des coefficients sur la signification desquels je n'insisterai pas;  $n$  est le nombre de vibrations dans le temps  $2\pi$ , de sorte que l'on peut poser  $n = \frac{1}{\mathcal{S}}$ , tandis que

$$f' = \frac{f}{e^2 N}, \quad g' = \frac{g}{e^2 N}, \quad m' = \frac{m}{e^2 N} \quad \text{et} \quad k = \frac{R}{e N}.$$

Dans les quatre dernières formules  $e$  est la charge électrique d'un électron; c'est cet électron qui entre en mouvement quand le corps est frappé par des ondes électromagnétiques;  $m$  est la masse de cet électron et  $N$  le nombre de molécules, par unité de volume, dont chacune possède un électron mobile participant au mouvement lumineux.

Si nous développons l'équation précédente et que nous remplaçons

<sup>1)</sup> VOIGT, *Drude's Ann.*, 1, 376, 1900.

les diverses grandeurs qui y figurent par leurs valeurs données ci-dessus, nous obtenons:

$$\left(\frac{v}{\omega_{\pm}}\right)^2 (1 - ix_{\pm})^2 = 1 + 4\pi v^2 \frac{\frac{f}{e^2 N} - \alpha - \frac{m}{e^2 N} \frac{1}{\mathfrak{S}^2} \pm \frac{1}{\mathfrak{S}} \frac{R}{eN} - i \frac{g}{e^2 N} \frac{1}{\mathfrak{S}}}{\left(\frac{f}{e^2 N} - \alpha - \frac{m}{e^2 N} \frac{1}{\mathfrak{S}^2} \pm \frac{1}{\mathfrak{S}} \frac{R}{eN}\right)^2 + \frac{g^2}{e^4 N^2} \frac{1}{\mathfrak{S}^2}}.$$

Identifiant les parties réelles des deux membres, nous arrivons à:

$$\left(\frac{v}{\omega_{\pm}}\right)^2 (1 - x_{\pm}^2) = 1 + \frac{4\pi v^2 e^2 N}{mn_0^2} \times \\ \times \frac{\mathfrak{S}^2 \left( \frac{f - \alpha e^2 N}{mn_0^2} \mathfrak{S}^2 - \frac{1}{n_0^2} \pm \frac{eR}{mn_0^2} \mathfrak{S} \right)}{\left( \frac{f - \alpha e^2 N}{mn_0^2} \mathfrak{S}^2 - \frac{1}{n_0^2} \pm \frac{eR}{mn_0^2} \mathfrak{S} \right)^2 - \frac{m^2 n_0^4}{g^2} \mathfrak{S}^2}.$$

Sous cette forme, l'expression se prête bien à la comparaison avec l'équation suivante de M. VOIGT:

$$\left(\frac{v}{\omega_{\pm}}\right)^2 (1 - x_{\pm}^2) = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 (\mathfrak{S}^2 - b_h \pm c_h R \mathfrak{S})}{(\mathfrak{S}^2 - b_h \pm c_h R \mathfrak{S})^2 + a_h^2 \mathfrak{S}^2};$$

nous en déduisons que:

$$\varepsilon = \frac{4\pi v^2 e^2 N}{mn_0^2}, \quad f - \alpha e^2 N = mn_0^2, \quad c = \frac{e}{mn_0^2}.$$

La troisième de ces relations conduit pour  $\frac{e}{m}$  à la valeur déjà connue  $1,8 \cdot 10^7$ ; la seconde est une relation entre quelques coefficients de LORENTZ dont nous ne nous occuperons pas; quant à la première, elle donne:

$$\frac{e^2 N}{m} = \varepsilon \frac{n_0^2}{4\pi v^2} = 60.$$

Eu égard à la valeur trouvée pour  $\frac{e}{m}$ , nous en tirons:

$$eN = 3,3 \cdot 10^{-6}.$$

Si nous admettons que la charge d'un électron est de même grandeur que celle d'un atome de sodium dans un électrolyte, nous pouvons



admettre que la valeur de  $\frac{e}{M}$  est environ 500,  $M$  étant la masse d'un atome de sodium. Substituant la valeur de  $e$  que nous en tirons dans l'expression de  $eN$ , nous obtenons:

$$MN = d = 8 \cdot 10^{-9};$$

$d$  représente la densité de la vapeur lumineuse de sodium. Cette densité est notablement plus petite que celle que le sodium possédait en réalité dans notre flamme. En effet, M. E. WIEDEMANN, dans son travail: „Zur Mechanik des Leuchtens”<sup>1)</sup>, donne comme exemple une flamme de sodium contenant  $5 \cdot 10^{-7}$  gr. par  $\text{cm}^3$ . Dans le cas d'une vapeur dense, ma flamme contenait certainement beaucoup plus de sodium, de sorte que nous pouvons tenir pour certain que la densité de la vapeur de sodium y atteignait au moins  $1 \cdot 10^{-6}$ . La valeur de  $d$  que nous venons de trouver est plus de cent fois plus petite, et il y a lieu de se demander quelle en peut être la raison.

Une première cause qui pourrait rendre compte de cet écart est celle-ci. Nous avons admis que la charge de l'*unique* électron dont nous tenons compte dans la théorie (ce qui correspond à l'introduction d'un *seul* vecteur auxiliaire dans la théorie de VOIGT) est du même ordre que la charge d'un ion électrolytique. Or, M. LORENTZ a fait remarquer<sup>2)</sup> que la multiplicité des raies dans le spectre prouve „que les particules qui émettent et absorbent la lumière possèdent divers degrés de liberté, ce que nous nous représentons, faute de mieux, ainsi: que chaque particule contient un nombre assez considérable d'ions, dont chacun vibre séparément autour d'une position d'équilibre, avec une durée de vibration qui lui est propre.” On peut dire maintenant que les phénomènes de l'absorption et de la rotation du plan de polarisation, tels que nous venons de les décrire, dépendent sensiblement d'un seul de ces électrons, dont la charge n'est donc pas nécessairement la même que celle d'un ion électrolytique. Un peu plus loin M. LORENTZ dit: „Si nous supposons que ces électrons ont tous une charge de même signe, on arrive à ce résultat. . . . que la charge totale de tous ces ions est du même ordre de grandeur que celle d'un atome d'hydrogène dans un électrolyte.”

<sup>1)</sup> E. WIEDEMANN, *Wied. Ann.*, 37, 177, 1889.

<sup>2)</sup> LORENTZ, *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, avril 1898.

Une deuxième supposition que nous pourrions faire est la suivante. Il est possible que tous les atomes de sodium ne participent pas en même temps à l'émission de lumière, mais qu'à chaque instant un petit nombre seulement en soit actif. Or, M. GOUY <sup>1)</sup> a trouvé par des expériences que le pouvoir émissif d'une flamme colorée par des sels alcalins est, entre certaines limites, sensiblement proportionnel à la racine carrée de la densité de vapeur saline dans la flamme. Si nous admettons que ce pouvoir est proportionnel au nombre d'atomes qui participent à l'émission, le rapport de ce nombre au nombre total d'atomes de sodium présents dans la flamme serait inversement proportionnel à la racine carrée de la densité de la vapeur. S'il en était ainsi, la différence que nous venons de trouver, et dont nous cherchons en ce moment l'explication, devrait devenir de plus en plus petite à mesure que la densité de la vapeur devient plus faible.

Je n'oserais affirmer qu'une de ces deux causes possibles est en état de rendre entièrement compte de la différence entre la densité de la vapeur et la valeur que nous venons de trouver pour *MN*. Je crois plutôt que toutes deux y contribuent pour une certaine partie. Il serait d'ailleurs impossible pour le moment de donner à cette question une réponse décisive. Pour éclaircir le point que je viens de faire remarquer à propos de la deuxième possibilité, il est désirable qu'une étude systématique soit entreprise de la façon dont la rotation du plan de polarisation, dans le voisinage d'une bande d'absorption, dépend de la densité de la vapeur de sodium dans la flamme. Les considérations précédentes font prévoir qu'une pareille étude ferait mieux comprendre le mécanisme de l'émission.

Si, comme nous l'avons vu dans ce qui précède, la théorie „phénoménologique” de VOÏGT rend exactement les phénomènes magnéto-optiques, la représentation qu'en a donnée M. LORENTZ nous fournit les matériaux nécessaires pour que nous puissions nous former une image physique, par laquelle nous comprenons quelle est la raison des phénomènes. Les constantes de la théorie de VOÏGT restent des symboles et n'éveillent dans notre esprit aucune représentation, aussi longtemps que nous n'avons pas appris à connaître leur rapport avec d'autres grandeurs, dont la signification est plus facile à saisir. C'est cette con-

---

<sup>1)</sup> Gouy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 18, 5, 1879.

sidération qui m'a conduit à déduire des valeurs des constantes de VOIGT celle des grandeurs que M. LORENTZ a introduites. Nous pouvons dire avec M. PLANCK que „la méthode phénoménologique de traiter la question ne peut être que provisoire, et a pour but de mettre avant tout un peu d'ordre dans la multitude des phénomènes parfois très compliqués, grâce à une représentation simple et générale, afin d'établir ainsi la base indispensable pour faire de nouveaux progrès.”

*Amsterdam*, le 6 avril 1905.

Laboratoire de Physique de l'Université.

---

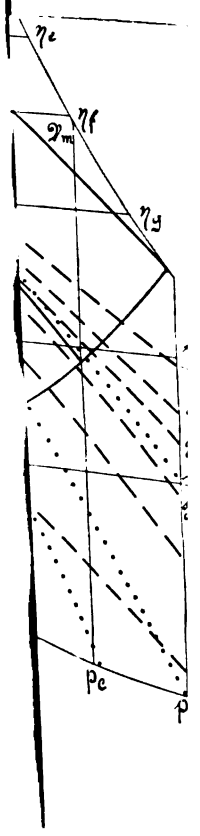
<sup>1</sup>) PLANCK, *Sitzungsber. der Preuss. Akad.*, mai 1902.













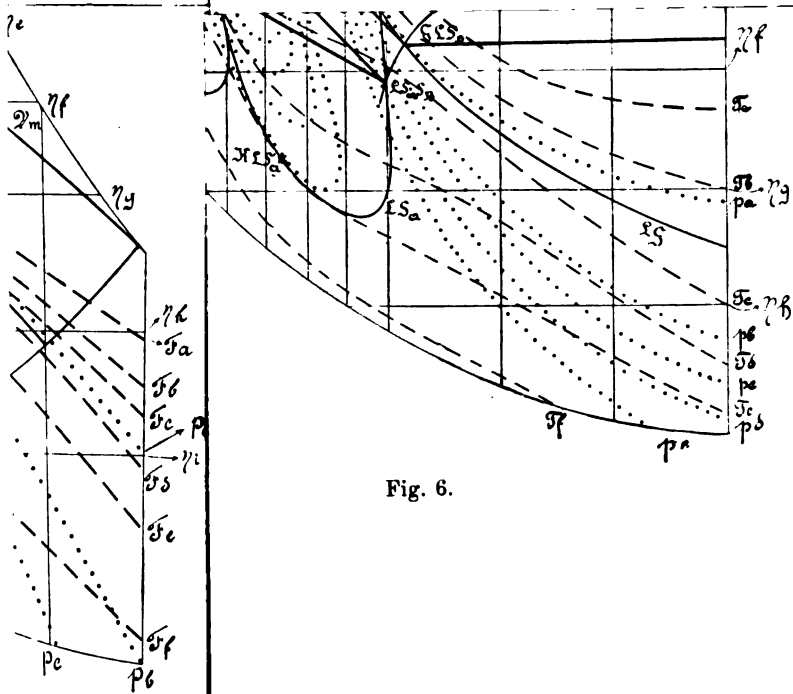


Fig. 6.



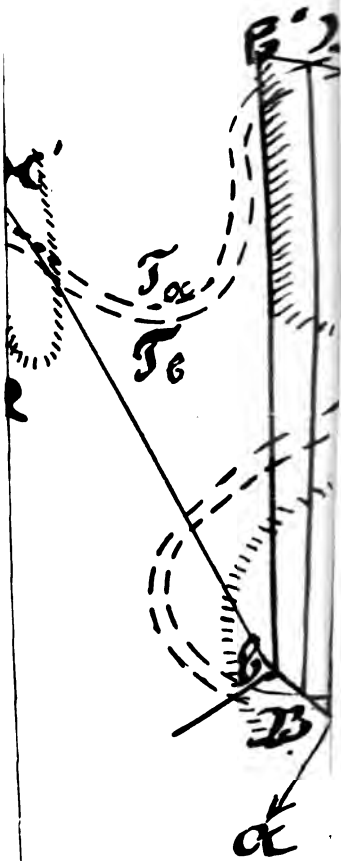


Fig. 2.



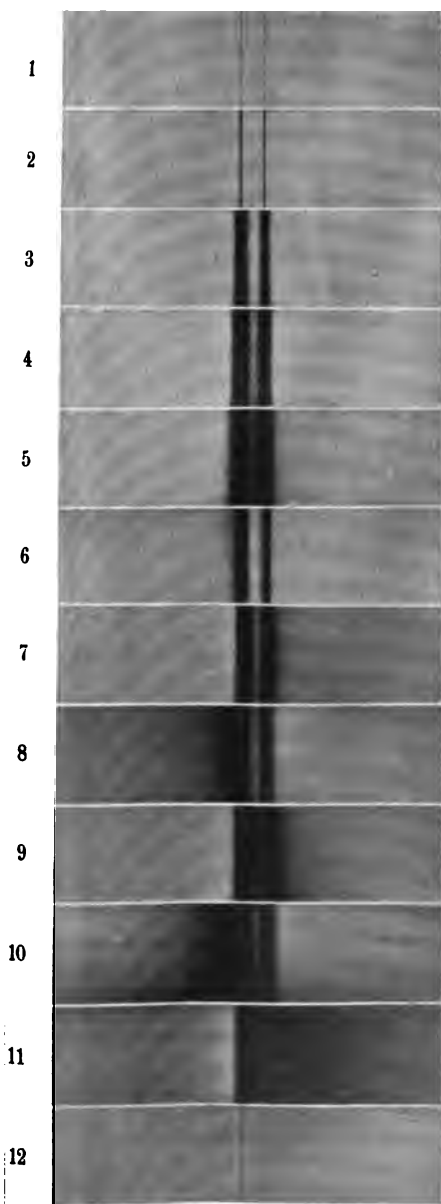


Fig. 3.

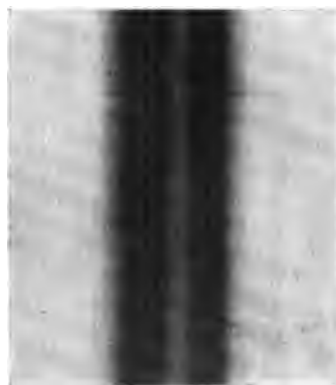


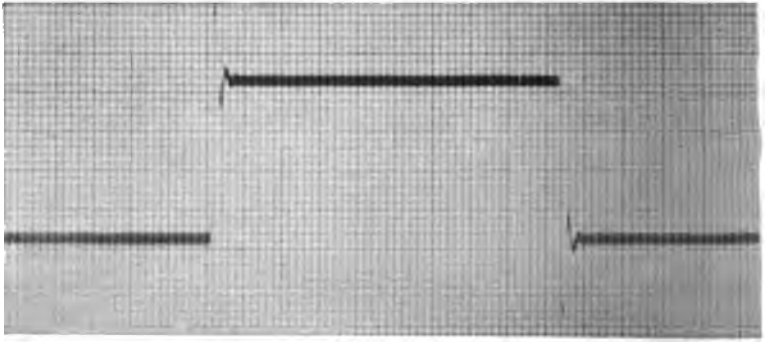
Fig. 4.



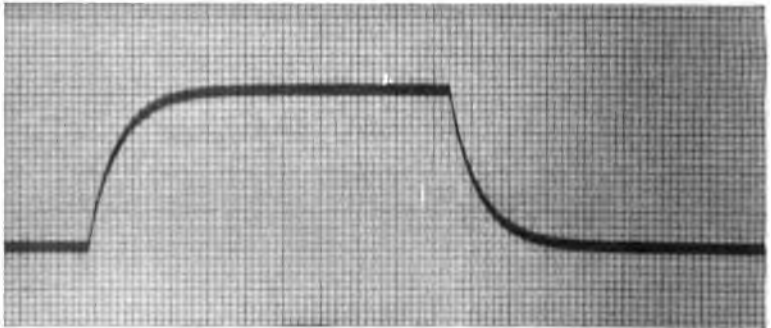


Absc. 1 mm. =  $2\sigma$ , ordon. 1 mm. =  $2 \times 10^{-7}$  amp.

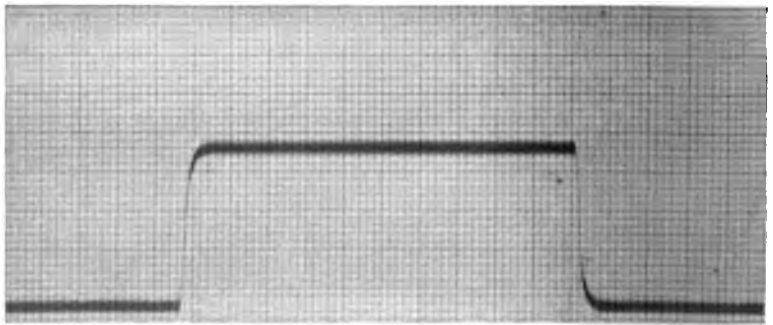
**1**  
 $T=0.$



**2**  
 $T=8.0\sigma$



**3**  
 $T=1.6\sigma$



W. EINTHOVEN: Une nouvelle méthode d'amortissement des oscillations dans les indi



T

T

ions galvanométr

AF

T

T=ε

T=.

W. E

CONTRIBUTIONS A LA CONNAISSANCE  
DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DES SILICATES  
DANS LES TERRAINS ARGILEUX, VOLCANIQUES ET LATÉRIQUES,

PAR

**J. M. VAN BEMMELEN.**

---

I. INTRODUCTION.

De la constitution des produits de décomposition des roches cristallines, qui forment le sol arable, on peut dire que jusqu'en ce moment elle était encore pour ainsi dire inconnue, malgré le grand nombre d'analyses que l'on a faites du sol. Une des raisons principales en est, sans aucun doute, que lors du traitement des terres par les acides (chlorhydrique ou sulfurique) l'acide silicique mis en liberté par les silicates n'a pas été déterminé<sup>1)</sup>. Une seconde raison est celle-ci, qu'on n'a pas examiné ce qui entrainait en solution, d'une part quand on extrayait par un alcali, d'autre part dans le traitement par des acides de plus en plus forts. Ce n'est que tout récemment que M. BAUER, et après lui M. SCHLÖSING, ont remarqué qu'il y a des terres où l'alumine existe à l'état libre, ou bien où l'alumine l'emporte sur l'acide silicique dans les silicates de métamorphisme, ainsi qu'on l'observe dans la latérite, une terre que l'on rencontre souvent dans les contrées tropicales et que l'on a même parfois analysée, sans que cette particularité en eût jamais été remarquée<sup>2)</sup>. Il est certain que dans d'autres contrées encore il existe; en

---

<sup>1)</sup> Les analyses du sol tout entier valaient encore moins pour faire connaître la composition des divers éléments du mélange. Elles avaient d'ailleurs un autre but.

<sup>2)</sup> M. BAUER le premier a découvert, en 1898, dans la latérite des îles Seychelles, la présence d'alumine libre (*Neues Jahrbuch f. Mineral. Geol.* II, 163).

divers endroits, des terrains où les silicates métamorphisés sont beaucoup plus riches en alumine que dans l'argile plastique, une circonstance qui était restée inconnue jadis, parce qu'on avait négligé de déterminer la quantité de silice <sup>1)</sup>.

Et pourtant la détermination en est aisée. Quand on extrait la terre par l'acide chlorhydrique, il ne se dissout qu'une partie de l'acide silicique mis en liberté par le silicate de décomposition, et il s'en dissout d'autant moins que l'acide chlorhydrique est plus concentré. *Les déterminations antérieures de l'acide silicique par l'extraction au moyen d'acide chlorhydrique n'ont donc pas la moindre valeur.* Mais quand, après traitement par l'acide chlorhydrique et même après l'action de l'acide sulfurique concentré, on agite la terre pendant quelques minutes (3 suffisent déjà) avec une lessive diluée de potasse ou de soude, en ayant soin de chauffer légèrement (à  $\pm 50^\circ$ ), l'acide silicique, qui a été mis en liberté mais ne s'est pas dissous, entre en solution. L'hydrosol de  $SiO_2$  se dissout notamment, à cette température, aisément dans une lessive diluée (d'un p. spécif. de 1,04), même quand il est sec et même encore quand il a été calciné. Quand on traite successivement la terre par des solutions d'acide chlorhydrique de diverses concentrations et finalement par l'acide sulfurique concentré, on peut déterminer après chaque opération la composition de la portion dissoute du silicate décomposé; il suffit à cet effet d'effectuer cette courte manipulation avec la lessive diluée après chacun des traitements consécutifs <sup>2)</sup>. Finalement les portions qui ne se sont pas dissoutes doivent être examinées au

---

Dans des terres de culture de Madagascar et dans des terres françaises, M. SCHLÖSING (1901) a fait voir la prépondérance de l'alumine sur la silice, par l'extraction au moyen d'une solution diluée, mais bouillante, de soude caustique. J'ai converti ses résultats en molécules-grammes. Dans trois terrains il a trouvé:

	7,0	— 4,2	— 2,5	mol. $Al_2O_3$	par mol. $SiO_2$
ou bien	0,14	— 0,24	— 0,4	mol. $SiO_2$	par mol. $Al_2O_3$ .

(Compt. rend., 132, 723).

<sup>1)</sup> Cela va si loin que, comme dit M. BAUER, on a parfois confondu l'alumine libre dans les terres avec du kaolin. Dans le manuel d'agriculture des contrées tropicales de M. WOHLTMANN (1892) il n'y a rien sur l'alumine libre ou pauvre en silice, bien qu'on y trouve plusieurs analyses de latérite; il est vrai que sous ce rapport elles sont loin d'être satisfaisantes.

<sup>2)</sup> Je prends 3 à 5 gr. de terre finement pulvérisée et je les extrais pendant quelque temps au moyen de 50 à 100 cm<sup>3</sup>. d'acide chlorhydrique de diverses

microscope <sup>1)</sup>. Dans les sols argileux plastiques ordinaires la lessive ne dissout que des quantités insignifiantes du silicate, pendant ce court traitement; mais si le silicate de métamorphisme est fortement basique, et déjà de ce chef facilement soluble dans une lessive diluée, une extraction par l'alcali doit précéder celle par l'acide. Dans ce cas, pour dissoudre ce silicate basique, le traitement par l'alcali doit être suffisamment prolongé.

Cette méthode, je l'ai suivie pour la première fois, il y a 16 ans, dans une analyse de terres argileuses provenant d'alluvions modernes de la Hollande et de terres volcaniques de Sumatra et de Java (Indes orientales). Dans les terres argileuses j'ai trouvé que les silicates décomposés contenaient par mol.  $Al^2O^3$  trois à cinq mol.  $SiO^2$ ; mais dans les terrains volcaniques de Déli (Sumatra) le silicate était presque tout

concentrations. Dans la suite les lettres *a*, *b* etc. serviront à indiquer un extrait:

<i>a</i>	au moyen d'acide chlorhydrique (p. spéc. 1,035) à 55° pend. 5 m. à $\frac{1}{2}$ h.
<i>b</i> <sub>1</sub>	" " " " 1,10 " 55° " 5 m. " $\frac{1}{2}$ h.
<i>b</i> <sub>2</sub>	" " " " 1,10 " 100° " $\frac{1}{2}$ h. " 1 h.
<i>c</i> <sub>1</sub>	" " " " 1,2 " l'ébullition pend. 1 h.
<i>c</i> <sub>2</sub>	répétition de <i>c</i> <sub>1</sub>
<i>k</i> <sub>1</sub>	lessive de soude (ou de potasse) (p. spéc. 1,04) " 55° pendant 5 m.
<i>k</i> <sub>2</sub>	" " " " " " l'ébullition pend. $\frac{1}{2}$ h.

Les durées sont indiquées d'une façon précise dans les tableaux.

*s* chauffage avec de l'acide sulfurique concentré (5 à 10 cm<sup>2</sup>.) jusqu'à ce que l'acide était évaporé pour la plus grande partie.

Après chaque traitement par l'acide, le liquide clair est enlevé aussi parfaitement que possible, et la terre agitée pendant 5 minutes avec la lessive diluée (p. spéc. 1,04) à 50°. La silice et la minime quantité d'alumine qui se dissolvent pendant cette manipulation sont déterminées et mises sur le compte de l'extrait acide précédent. Le volume de la petite quantité de liquide qui reste dans la terre après le traitement par la lessive diluée est évalué d'une façon approchée.

Le liquide enlevé est filtré par surcroît de précaution et l'on tient compte de la minime quantité de matière fixe qui reste sur le filtre.

<sup>1)</sup> M. le Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK a eu l'obligeance de confier à un de ses élèves, M. J. K. VAN GELDER, aspirant ingénieur des mines, l'examen microscopique de la portion des terres qui n'était pas entrée en solution; cet examen a été exécuté sous sa propre direction, suivant la méthode qu'il a publiée dans son travail intitulé: *Kurze Anleitung zur microscopischen Kristallbestimmung*, Wiesbaden 1898. Cette méthode est basée sur une façon ingénieuse et excessive-ment précise de détermination de l'indice de réfraction. Je remercie sincèrement M. S. v. D. KOLK et surtout M. VAN GELDER pour leur précieux concours.

entier facilement soluble dans une lessive diluée et fortement basique, au point qu'il ne contenait pas même 1 mol.  $SiO_2$  par  $Al_2O_3$ .

Dans les pages suivantes je me propose de communiquer quelques nouvelles recherches et observations relatives à la composition et au caractère chimique des silicates métamorphiques <sup>1)</sup>. Comme la méthode que je viens de décrire n'a été imitée qu'une seule fois par M. SJOLLEMA et partiellement par M. VAN ROMBURGH, je ne puis donner pour la plupart des terres que quelques analyses personnelles. Elles devront servir pour donner la réponse aux questions suivantes:

Doit-on admettre, dans les silicates décomposés, une proportion simple, suivant des équivalents chimiques, entre les quantités de  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ , ou bien cette proportion est-elle indéterminée? C. à d., y existe-t-il diverses combinaisons chimiques de  $SiO_2$  avec  $Al_2O_3$ , ou bien ces combinaisons sont-elles indéfinies?

Ces combinaisons possèdent-elles une solubilité déterminée dans les acides (chlorhydrique ou sulfurique) et les alcalis?

Existe-t-il des bases alcalines ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) dans les silicates décomposés?

Jusqu'à quel point l'oxyde de fer est-il présent dans le sol à l'état libre, ou à l'état de combinaison absorbitive, ou encore de combinaison chimique?

---

## II. LE RAPPORT ENTRE $Al_2O_3$ ET $SiO_2$ .

### A. Argile plastique alluviale.

A mes recherches ont servi des terres riches en argile et d'autres pauvres en argile, déposées aux embouchures des fleuves, donc des alluvions ordinaires, originaires de la Hollande, de Java, de Suriname, ainsi que le loess du Limbourg. Le tableau synoptique I fait connaître le rapport (en molécules) entre  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ , tel que je l'ai trouvé dans les divers extraits (*a*, *b*, *c* et *s*) d'après les tableaux I—VII (voir plus loin). La

---

<sup>1)</sup> Dans la suite je me servirai des notations abrégées S. D. pour le silicate décomposé et S. n. D. pour le silicate non décomposé. La portion du silicate de décomposition dissoute par l'acide chlorhydrique, je la représenterai par S. D. (chlorh.), et celle dissoute dans l'acide sulfurique par S. D. (sulf.).

quantité pour cent de  $Al^2O^3$  qui s'est dissoute et à laquelle la proportion se rapporte est indiquée dans la quatrième colonne <sup>1)</sup>.

Tableau synoptique I.  
*Soluble dans l'acide chlorhydrique*

	Argiles plastiques	Extraits	% $Al^2O^3$	Rapport $SiO^2:Al^2O^3$ Nombre de mol. $SiO^2$ par mol. $Al^2O^3$
I	Loess Hollande	a et c	4,1	<b>3,7—3,4</b>
II	Argile arénacée „	a „ c	2,6	<b>3,0—4,6</b>
III	„ „ „	a „ c	5,8	<b>?—4,6</b>
IV	„ lourde „	a „ c	6,8 <sup>5</sup>	<b>3,1</b>
V	„ „ Java	c	6,9	<b>3,0</b>
VI	„ „ Suriname	a	1,4 — 2,6	<b>1,3—1,8</b>
		b et c	12,2—11,0	<b>2,8</b>
VI	„ „ „	k <sub>2</sub>	2,1	<b>1,6</b>
VII	„ „ „	a		<b>1,2</b>
		b et c		<b>3</b>

*Soluble dans l'acide sulfurique.*

	Argiles plastiques	Extraits	% $Al^2O^3$
I	Loess Hollande	1,7	<b>2,0</b>
II	Argile légère „	3,0	<b>2,4</b>
III	„ „ „	5,9	<b>2,0</b>
IV	„ lourde „	5,0	<b>2,2</b>
V	„ „ Java	4,2	<b>2,0</b>
VI	„ „ Suriname	8,8	<b>2,0</b>
VII	„ „ „	11,7	<b>2,0</b>

<sup>1)</sup> Comme le poids moléculaire de l'alumine est 102, les quantités pour cent sont presque identiques avec les quantités moléculaires multipliées par 100.

On voit clairement, d'après ce tableau, que pour le S. D. soluble dans l'acide chlorhydrique, et pour la partie kaolinique du S. D. soluble dans l'acide sulfurique:

1. Pour S. D. (chlorh.) il n'existe aucun rapport moléculaire simple et constant entre  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ , mais ce rapport varie entre  $\pm 5$  et  $\pm 1$ .

2. Ce rapport est plus élevé dans les argiles arénacées (4—5) que dans les argiles lourdes ( $\pm 3$ ).

3. Dans l'argile de Suriname une petite portion (1—1 $\frac{1}{2}$  %), celle qui se dissout le plus facilement dans l'acide chlorhydrique et une lessive étendue (extrait  $a$  ou  $k_2$ ), accuse le rapport  $\pm 1$ —1,5<sup>1</sup>).

4. A l'exception de cette petite portion, le S. D. (chlorh.) de ce même terrain a une composition uniforme, puisque les extraits  $a$ ,  $b$ ,  $c_1$  et  $c_2$  fournissent le même rapport.

5. Dans le S. D. (sulf.) le rapport oscille autour de la valeur 2.

6. Les éléments non décomposés étaient constitués partout par de très petites particules de feldspath potassique ou sodique et de quartz. Ces dernières particules étaient les plus grosses.

L'uniformité de composition de la plus grande partie du S. D. (chlorh.) dans ces alluvions, tant hollandaises que tropicales, a peut être quelque rapport avec le fait que pour toutes ces terres les particules ont été transportées à de grandes distances du lieu de décomposition primitif et ont été déposées d'après leur poids spécifique. En Hollande les terrains d'alluvions sont constitués par un limon que les fleuves transportent au loin, et l'on peut dire la même chose de l'argile alluviale du Kening (V). La couche argileuse sur laquelle sont établies les plantations de cacao à Suriname a été précipitée par la mer à l'embouchure des fleuves, ainsi que le prouve la présence de Diatomées et de Spongiolithes.

### B. Terrains d'origine volcanique.

#### Padas.

L'espèce de terrain que l'on appelle Padas, que l'on trouve à Java

<sup>1</sup>) Quand des terrains VI et VII une petite quantité seulement de  $Al_2O_3$  a été dissoute par l'acide chlorhydrique étendu ( $a$ ), le rapport est  $\pm 1$  et ce rapport augmente à mesure qu'il s'en est dissous davantage. Quand il s'est dissous environ 3% d'alumine, le rapport atteint 2,8—3 et il reste à cette hauteur quand il se dissout encore plus de  $Al_2O_3$ .



et est d'origine volcanique, fournit un exemple d'un mélange de S. D. (chlorh.) où le rapport prend diverses valeurs.

Le Padas présente le même caractère que les terrains ferrugineux où les particules sont cimentées par un dépôt d'oxyde de fer (minerai des marais, holl.: ijzeroer)<sup>1)</sup>. Dans le diluvium des Pays-Bas cette formation se présente comme une couche de limonite (oer) à une faible profondeur au-dessous de la surface du terrain sablonneux. A Java on la rencontre aussi en des endroits où le sol est constitué par des masses éruptives des volcans. Le Padas forme un conglomérat fin, parfois tellement dur qu'on doit le casser à la bêche. Le ciment qui lui donne sa consistance et sa dureté consiste en oxyde de fer et en un S. D. (chlorh.) fortement basique. Le Padas *n'est pas plastique* et ne contient que fort peu de substance organique. Des analyses en sont données dans les tableaux VIII à X. Le tableau synoptique II montre clairement que le S. D. (chlorh.) est un mélange, où le rapport  $SiO^2 : Al^2O^3$  varie entre **0,3** et **± 4**.

Tableau synoptique II.

	Dissous dans l'ac. chlorhydr.			Dissous dans l'ac. sulf.		Quantité % non dissoute
	Extrait	% $Al^2O^3$	Nombre de mol. $SiO^2$ pour 1 mol. $Al^2O^3$	% $Al^2O^3$	Nombre de mol. $SiO^2$ pour 1 mol. $Al^2O^3$	
VIII brun	$k_1$ et $k_2$	3,3	<b>1,6<sup>2</sup></b>	2,0	<b>2,2</b>	41,2
	$a, b, c$	10,7	<b>3,0—3,8</b>			
		14,0				
IX jaune clair	$k_1$ et $k_2$	5,9	<b>0,3—0,9</b>	0,3		38,5
	$a, b, c$	8,9	<b>2,5<sup>7</sup></b>			
		14,8				
X jaune rougeâtre	$k_1$ et $k_2$	9,6	<b>0,77</b>	0,9	<b>2,2</b>	20,2
	$a$	7,2	<b>1,8</b>			
	$b, c$	6,5	<b>2,3<sup>5</sup></b>			
		23,3				

<sup>1)</sup> Voir mon travail sur les concrétions ferrugineuses des tourbières. Ces Archives (2), 4, 19, 1901.

Le S. D. pauvre en  $SiO^2$  est soluble dans un acide dilué et dans l'alcali. La terre brune (VIII) contient la plus petite proportion de S. D. pauvre en  $SiO^2$ , et la terre jaune rougeâtre (X) la plus forte proportion. L'état de décomposition est le plus avancé dans IX<sup>1)</sup>. Dans le S. n. D. nous trouvons à côté d'albite et d'autres feldspaths (le quartz manque) beaucoup de silicates cristallins, basiques, tels que l'augite, l'hypersthène et l'andésite, qui peuvent donner naissance, par décomposition, à une alumine pauvre en  $SiO^2$ . La partie kaolineuse du S. D. est faible, surtout dans le Padas jaune clair.

#### *Terrains volcaniques de Java et de Sumatra.*

Ils sont d'origine volcanique et sont situés dans le voisinage de volcans encore actifs. Aussi le S. n. D. contient-il beaucoup d'éléments de cendres volcaniques<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> VIII contient 41 % de matière insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique, tandis que X n'en contient que 20 %. Dans VIII le rapport varie de 3 à 3,8 dans les extraits a à c. Dans IX il croît de 0,3 à 0,9 dans les extraits k et dans les extraits a à c il est sensiblement constant. Pour X le rapport commence par être sensiblement constant dans k et égal à 0,77; il croît ensuite dans a à c de 1,8 à 2,3<sup>5</sup>. Dans VIII j'ai trouvé pour le premier extrait  $k_1$  (5 min.) le rapport extraordinaire 3,0, alors qu'il ne s'était pourtant dissous que 0,5 %  $Al^2O^3$ . Une deuxième détermination dans 5 gr. de terre donna 2,6. Je me suis demandé s'il se produisait ici par hasard une séparation de  $SiO^2$  soluble. A Java ce phénomène s'observe assez souvent dans les champs de sawah, ainsi que le rapporte M. KRAMERS (*Mededeelingen van het Proefstation Oost-Java*, n° 49, 1893). Quand, après avoir été inondés, ils se crevaient pendant la période de sécheresse, ils prennent un aspect de moisi; dans les gouttières des plantations de canne à sucre il se forme de très minces incrustations, où l'on reconnaît des substances organiques, du gypse et beaucoup de silice libre. Le sol d'un tel champ donna une solution aqueuse contenant beaucoup de  $SiO^2$  libre à côté de substances organiques et de sels alcalins. Dans une décomposition qui fournit un produit aussi pauvre en  $SiO^2$  que celui contenu dans le Padas (extraits k) il ne serait pas étonnant qu'il fût possible de déceler de l'acide silicique soluble. On doit pourtant considérer que, dans ces masses éruptives volcaniques, la décomposition est beaucoup plus active que dans les argiles alluviales ordinaires. Il serait désirable qu'on en fit une étude plus approfondie.

<sup>2)</sup> Feldspath sanidine (avec inclusions gazeuses), augite, hornblende vert-foncé dichroïque de roches éruptives modernes. Grosseur des grains 0,5 à 3 microns, quelques-uns même 1 à 2 mm. Beaucoup de magnétite: 3,2 % dans XI, 4,3 % dans XII et 0,9 % dans XIII.

Tableau synoptique III.

	Extrait	Dissous dans l'acide chlorhydrique		Dissous dans l'acide sulfurique	
		% $Al^2O^3$ dissous	Nombre de mol. $SiO^2$ pour 1 mol. $Al^3O^2$	% $Al^2O^3$ dissous	Nombre de mol. $SiO^2$ pour 1 mol. $Al^3O^2$
XI. A Gondang Legie	c	17,3	<b>2,2</b>	0,2 <sup>3</sup>	<b>3,6</b>
XII. Déli rouge-brun	a, b	12,5	<b>0,9</b>	1,2 <sup>8</sup>	<b>3,2</b>
	c	12,8	<b>2,2</b>		
(somme)		25,3			
XIII. Déli gris	a	2,9	<b>2,1</b>	1,0	<b>4,0</b>
	c	7,9	<b>2,7</b>		
(somme)		10,8			
XXVI. Neuf sols de Java <sup>1)</sup>	a et s			<b>1,5 à 2</b>	

Ces terres contiennent beaucoup de S. D. (chlorh.). Le rapport pour toute la quantité de  $Al^2O^3$  soluble dans l'acide chlorhydrique est de  $\pm 2,2$  à

<sup>1)</sup> Analyses de M.M. VAN ROMBURGH et LOHMANN, faites en 1897 et 1898 dans le laboratoire de Buitenzorg (Java). Ces sols, très fertiles, sont tous d'origine volcanique, et servent à la culture du thé dans l'ouest de Java. La partie non décomposée est faible. Le rapport de  $SiO^2$ :  $Al^2O^3$  n'a pas été déterminé séparément pour la partie soluble dans l'acide chlorhydrique et la partie soluble dans l'acide sulfurique.

Tableau XXVI.

	Insoluble (non décomposé)	$Fe_2O_3$	Rapport mol $SiO^2$ : $Al^2O^3$
Dans sept sols	6 à 14 %	12 à 16%	$\pm 2$
Dans deux sols	9 à 14 %	13 <sup>8</sup> à 14 <sup>10</sup> %	$\pm 1,8$
Dans un sol	8 <sup>6</sup> %	13	$\pm 1,5$

Les sols sont riches en oxyde de fer. La partie soluble dans l'acide sulfurique après l'extraction par l'acide chlorhydrique n'est probablement pas considérable et a donc peu d'influence sur le rapport moléculaire entre  $Al^2O^3$  et  $SiO^2$ . On peut donc l'évaluer à  $1,5-2$  (P. VAN ROMBURGH et C. E. J. LOHMANN, Onderzoekingen betreffende op Java gecultiveerde theeën. Batavia 1897 et 1898).

**2,7** dans XI et XIII. Mais la partie la plus soluble du S. D. est encore plus basique et plus soluble, surtout pour XII, où la moitié présente, aussi bien dans *a* que dans *b*, le rapport **0,9**. Nous devons constater ici que pour XII le rapport **0,9** est constant, puisqu'il est le même dans *a* que dans *b*. La seconde moitié du S. D. (chlorh.) de XII a aussi le rapport **2,2**. Nous y reviendrons plus loin (§ III).

Une portion kaolinique avec le rapport  $\pm 2$  fait défaut. Ce qui se dissout dans l'acide sulfurique présente le rapport **3 à 4**. La terre XII n'est pas du tout plastique, XI l'est peu, XIII l'est manifestement.

J'attire l'attention sur le fait que le rapport  $\pm 2$  s'observe aussi bien dans le S. D. (chlorh.) de ces terrains-ci que dans le S. D. (sulf.) des terres argileuses ordinaires, sans que nous puissions expliquer leur différence de propriétés.

### C. Terrains latéritiques.

On a toujours considéré cette espèce de terrain comme caractéristique pour les contrées tropicales. Ainsi que je l'ai dit au commencement, on a bien observé antérieurement qu'ils sont la plupart du temps très ferrugineux, mais on n'a pas constaté qu'ils contiennent un S. D. pauvre en  $SiO_2$ . La forte teneur en fer seule a été considérée comme caractéristique pour la latérite. C'est M. BAUER qui a trouvé en 1898 que dans la latérite des îles Seychelles, que M. BRAUER y avait découverte et recueillie, il existe de l'hydrargillite cristalline, qu'il décrit comme un agrégat finement lamellaire de petites tablettes et paillettes assez fortement biréfringentes. En section transversale elles se manifestaient comme de petits cadres très étroits. Une analyse du sol tout entier conduisit à la formule  $Al^2O^3 \cdot 3H^2O$ . La silice était principalement du quartz. Dans les fentes et les cavités de l'agrégat s'était déposé plus ou moins d'oxyde de fer <sup>1)</sup>. M. G. C. DUBOIS aussi a trouvé, dans les latérites primaires et secondaires, à côté d'oxyde de fer, beaucoup d'alumine dans laquelle l'acide silicique était présent en grande partie sous forme de quartz <sup>2)</sup>. Tous deux admettent donc que la latérite a pris naissance par un phénomène de décomposition, par lequel l'acide silicique est enlevé en quantités beaucoup plus grandes qu'il ne correspondrait à la formation

<sup>1)</sup> M. BAUER, Beiträge zur Geologie der Seychellen-Inseln, und besonders zur Kenntniss der Laterite. *Neues Jahrb. f. Mineralogie u. s. w.*, 2, 168, 1898.

<sup>2)</sup> G. C. DUBOIS, Laterit. TSCHERMAK's *Mineral. u. Petrogr. Mitteilungen*, 22, 1—161.

ordinaire d'argile, ou peut même disparaître complètement comme c'est le cas pour la latérite des îles Seychelles. Cette décomposition est donc caractérisée par une tendance à la transformation des silicates en alumine pure.

La composition du S. D. a été donnée pour sept latérites dans le tableau synoptique suivant (voir les analyses dans les tableaux XIV à XX) <sup>1)</sup>.

Tableau synoptique IV.

N°.	Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Nombre de mol. $SiO^2$ par mol. $Al^2O^3$	$Fe^2O^3$	% insoluble dans les acides chlorh. et sulf.
XIV plas- tique	$k_2$	8,6	<b>0,3</b>	} 3,8	16,8
	$a$ à $c$	16,4	<b>1,2—1,6</b>		
	$s$	10,9 34,9	<b>1,6</b>		
XV	$k_1, k_2$	1,5 et 5,1	<b>1,4—2,0</b>	} 17,8	10,5
	$b, c_1, c_2$	16,0	<b>1,6—1,4</b>		
	$s$	5,9	<b>1,7<sup>5</sup></b>		
XVI	$k_1, k_2$	11,0	<b>0,3—0,4</b>	} 11,6	28,9
	$b, c$	12,2	<b>1,6</b>		
	$s$	3,3	<b>1,7<sup>7</sup></b>		
XVII	$k_1, k_2$	1,0 et 3,2	<b>1,1—1,7</b>	} 42,9	
	$b$	7,3	<b>0,7</b>		
	$c, s$	pas déterm.			
XVIII	$k_1, k_2$	18,3	<b>0,2<sup>7</sup></b>	} 35,6	3,1
	$a$ à $c$	12,1	<b>0,6 —1,1</b>		
Provenant des îles Seychelles					
XIX	$k_1, a$ à $c$	42,6	<b>0,03—0,1</b>	27	3,3
XX	$a, k_1$	22,6	<b>0,05</b>	} 3 <sup>s</sup>	53,7 quartz
	$b, c$	3,1	<b>0,8—1</b>		

<sup>1)</sup> J'ai fait encore une fois une analyse détaillée de la latérite des îles Seychelles, dans le but de déterminer exactement la quantité de silice combinée.

Ces analyses nous apprennent que la latérite est caractérisée en tout premier lieu par le degré fort avancé de la décomposition, c. à d. par la faible teneur du S. D. en  $SiO_2$ . La présence d'oxyde de fer n'est que d'ordre secondaire et est une conséquence du fait que, dans la plupart des cas, la roche métamorphisée était primitivement riche en silicates ferrifères.

Dans tous les échantillons la proportion de matière non décomposée était faible, sauf dans les cas où il y avait beaucoup de quartz (nos. XVI et XX). La proportion de S. D. aisément soluble est élevée, et le rapport y varie de 0 à  $\pm 1$ . Dans la partie difficilement soluble, la plus petite, ce rapport peut aller jusqu'à 1,6. Il est bien remarquable que la portion transformable par l'acide sulfurique (kaolinique) du S. D. fait défaut (voir nos. XVIII à XX) ou ne présente pas un rapport plus élevé que 1,6, comme dans XIV. Le S. n. D. se compose essentiellement de silicates cristallins basiques, parmi lesquels toutefois le feldspath et le quartz ne font pas complètement défaut (voir les données aux tableaux XIV à XVIII). Il s'agit maintenant de savoir jusqu'à quel point on trouve dans la latérite du trihydrate d'alumine ( $Al^2O^3 \cdot 3H^2O$ ) cristallin à côté d'alumine amorphe silicifère, ou d'une alumine hydratée amorphe, ou d'un mélange des deux. De l'hydrargillite cristalline n'a été constatée microscopiquement que dans XVIII, XIX et XX.

Pour pouvoir répondre à cette question, nous devons comparer les propriétés et la teneur en eau de la terre avec celles de l'hydrate cristallin et de l'hydrogel colloïdal (amorphe) de  $Al^2O^3$ .

De la solution potassique de  $Al^2O^3$  on précipite par l'action de  $CO_2$  un hydrate microcristallin, répondant exactement à la formule  $Al^2O^3 \cdot 3H^2O$ , et qui est indépendant, entre des limites assez larges, de la tension de la vapeur d'eau et de la température. Ce n'est que vers  $170^\circ$  qu'il commence à se dissocier en devenant amorphe <sup>1)</sup>.

L'hydrogel amorphe de  $Al^2O^3$ , au contraire, dépend, au point de vue de sa teneur en eau, d'une manière continue de l'état hygrométri-

---

et de comparer la solubilité de l'alumine avec celle de l'hydrargillite. Je remercie cordialement M. BAUER pour la bienveillance avec laquelle il m'en a fourni quelques échantillons.

<sup>1)</sup> J'en ai donné la preuve il y a longtemps déjà (*Recueil. trav. chim. Pays-Bas*, 7, 76, 1888).

que et de la température <sup>1)</sup>, ainsi que de son passé <sup>2)</sup>. Ce n'est pas une combinaison chimique de  $Al^2O^3$  et de  $H^2O$ , mais un produit d'absorption en proportion indéfinie.

L'hydrargillite cristalline ( $Al^2O^3 \cdot 3 H^2O$ ), telle qu'elle se présente comme minéral <sup>3)</sup> dans la nature, est décrite comme une substance difficilement soluble dans les acides, même à chaud. Elle contient exactement 3 mol. d'eau chimiquement combinées, qu'elle n'abandonne qu'à une température assez élevée. D'après la dernière détermination de M. SCHROEDER VAN DER KOLK, l'indice de réfraction du minéral est 1,57 <sup>4)</sup>. J'ai examiné: 1° un minéral de Langesund (Norvège) et 2° un échantillon de Onro Pieto (Brésil), Minas Geraés. Du premier j'ai pu détacher quelques petits cristaux, de minces paillettes, qui se laissaient chauffer pendant quelque temps dans l'acide chlorhydrique sans

	Teneur en eau en mol. par mol. $Al^2O^3$ .		
	Hydrogel séparé d'une solution très étendue	Hydrogel après 6 mois de séjour dans l'eau	Hydrate cristallin sép. par $CO^2$ d'une solut. alc.
Fraichement préparé			
séch <sup>e</sup> à l'air 15°	6—4,5	4,4	3,0
séch <sup>e</sup> par l'ac. sulf. 15°	2,6	2,9 <sup>s</sup>	3,0
à 100°	2,2	2,9	3,0
140°	1,9	2,7	3,0
160°	1,8	2,6	3,0
180°	—	—	2,7
200°	1,6	—	2,2
250°	1,2	0,9 <sup>s</sup>	—
300°	0,9	—	—

Lorsque l'hydrogel a séjourné dans l'eau pendant 6 mois, il semble s'être transformé, pour la plus grande partie, en une combinaison chimique.

<sup>1)</sup> J'entends par là son mode de préparation, les transformations qu'il a subies dans sa structure par le temps (âge), les changements de température, l'influence de divers agents (l'eau p. ex.); ainsi donc, toute son histoire.

<sup>2)</sup> On le décrit comme un agrégat très finement grenu, à structure lamellaire; les paillettes sont de petites dimensions, et groupées pour la plupart en rosettes ou en sphérolithes. Les paillettes sont faiblement biréfringentes quand la structure est d'apparence feuilletée, elles le sont fort quand la structure paraît fibreuse.

Le diaspore  $Al^2O^3 \cdot H^2O$  est insoluble dans les acides; c'est là un cas particulier de la règle générale qui dit qu'un hydrate inférieur d'un oxyde est beaucoup moins soluble qu'un hydrate plus élevé.

<sup>4)</sup> Ainsi que me l'a écrit M. le Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK, qui soumit l'indice de réfraction, sur ma demande, à une nouvelle détermination. Le nombre de ROSENBUSCH, 1,535, est donc trop bas.

se dissoudre notablement. Le deuxième échantillon avait une structure cristalline massive. Réduit en fine poussière, il s'en dissolvait par chauffage durant un quart d'heure:

Dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis concentré	Dans une solution diluée de potasse caustique
I. 40 % (pas de $SiO_2$ )	10 % (trace de $SiO_2$ )
II. 70 % ( „ „ )	24 % (3 % „ „ ).

Le minéral n'est donc pas insoluble, ni dans l'acide chlorhydrique, ni dans une solution étendue de potasse, mais la vitesse de dissolution dépend à un haut degré de l'état de division.

Dans une combinaison amorphe (complexe) de  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  dans les terres on peut s'attendre à trouver des propriétés plus ou moins analogues à celles d'un hydrogel mixte, comme il s'en forme quand on fait coaguler un mélange des hydrosols de  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$  <sup>1)</sup>; ces propriétés sont: 1°. que la combinaison absorptive a une teneur en eau indéterminée; 2°. que cette teneur dépend d'une façon continue de  $T$  et  $p$ , de sorte que l'eau est combinée avec une force très variable <sup>2)</sup>; 3°. que la solubilité est une fonction de la composition. Nous avons déjà constaté plus haut que la solubilité dans un acide et une lessive dilués était d'autant plus faible qu'il y avait moins de silice combinée à l'alumine amorphe.

Quand le sol ne contient que de l'hydrargillite, on doit pouvoir y

<sup>1)</sup> A propos des hydrogels mixtes, voir mon 6<sup>me</sup> mémoire dans *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 23, 333, 1900.

<sup>2)</sup> Il était donc important de déterminer les quantités d'eau faiblement et fortement combinées. Les échantillons de latérite et de Padas que j'ai examinés ne contenaient que fort peu de substance organique, de sorte qu'il était permis, sans trop grande erreur, de mettre toute la perte de poids par l'incinération sur le compte de l'eau. Pour les autres terres il était possible de déterminer l'eau retenue avec force (abandonnée à une température supérieure à 100°) en déterminant d'abord la teneur en humus par la méthode que j'ai décrite dans mon travail publié dans *L. V. St.* 37, 283, 1890. Par eau faiblement combinée j'entends celle qui est abandonnée à l'acide sulfurique à 15° et mise en liberté à 100°. Cela veut dire évidemment qu'il y a là divers degrés: la force avec laquelle l'eau est retenue dans les substances colloïdales est d'autant plus grande que la quantité en est plus petite, et inversement elle est d'autant plus faible que la quantité d'eau combinée est plus grande. *Dans les substances cristallines la force de la combinaison est constante.*



reconnaître ce minéral sous le microscope; il faut de plus qu'il n'abandonne pas d'eau à l'acide sulfurique, qu'il résiste à une température de 180° et qu'il contienne exactement 3 mol.  $H^2O$ . Ces diverses conditions sont remplies pour la latérite des îles Seychelles. M. BAUER le premier y a observé l'hydrargillite microscopiquement et en a donné la description (voir plus haut, p. 207, note), et mes analyses confirment que l'alumine y existe presque en totalité sous forme d'hydrargillite avec 3 mol.  $H^2O$ , en supposant que  $Fe^2O^3$  retient environ 1 mol.  $H^2O$  <sup>1)</sup>.

C'est ce qui résulte du calcul suivant:

Latérite dioritique			Latérite granitique			
$Al^2O^3$	$Fe^2O^3$	$H^2O$	$Al^2O^3$	$Fe^2O^3$	$H^2O$	
%	42,6	27	%	26	3,8	0,6 <sup>8</sup> ( $\alpha$ )
						1,4 <sup>5</sup> ( $\beta$ )
						0,0 ( $\gamma_1$ )
						23,4 ( $\gamma_2$ )
Mol.	41,8	17	130	25,5	2,4	72
Moins pour 17 mol. $Fe^3O^2$ 17			Moins pour 2,4 mol. $Fe^2O^3$ 2 <sup>4</sup>			
Reste 113 m. $H^2O$			Reste 69 <sup>6</sup> m. $H^2O$			
Pour 1 mol. $Al^2O^3$ 2,7 mol. $H^2O$			Pour 1 mol. $Al^2O^3$ 2,7 <sup>6</sup> mol. $H^2O$			

On voit en effet que la quantité d'eau abandonnée à l'acide sulfurique ( $\alpha$ ) et mise en liberté à 100° ( $\beta$ ) est très petite; à 180° ( $\gamma_1$ ) rien n'est éliminé; à une température plus haute encore ( $\gamma_2$ ) l'alumine perd à peu près 3 mol.  $H^2O$  par mol.  $Al^2O^3$ .

L'incertitude entachant la quantité d'eau combinée à l'oxyde de fer, ainsi qu'une faible teneur en substance organique, rendent quelque peu incertain le nombre 2,7 à 2,8. Il est toutefois permis d'admettre la présence d'une petite quantité d'alumine amorphe silicifère, notamment parce que j'ai trouvé 1,3 à 2,3 % de silice combinée et qu'il se perd un peu d'eau avec l'acide sulfurique et à 100°. La latérite granitique contient 3 %  $Al^2O^3$  avec  $\pm$  1 mol.  $SiO^2$  (voir les quatre dernières extractions dans le tableau XX). Je n'admets pas ici la présence d'une certaine quantité de diaspore cristallin, ce que fait pourtant M. BAUER, dans les cas où la teneur en eau ne correspond pas à la quantité d'alumine; en premier lieu parce que nous n'avons encore aucune preuve

<sup>1)</sup> Ceci est d'accord avec les considérations du § IX, relatives à la teneur en eau de l'oxyde de fer dans le sol.

de la formation de diaspore à côté d'hydrargillite, en second lieu parce que le diaspore est insoluble dans les acides, et en troisième lieu parce que M. BAUER ignorait encore qu'il se présente, à côté de l'hydrargillite cristalline, des combinaisons amorphes d'alumine avec des quantités indéterminées de  $SiO_2$  et  $H_2O$ .

Pour ce qui regarde la solubilité de l'hydrargillite contenue dans ces latérites, je mentionnerai qu'en une demi-heure une lessive diluée dissolvait, à  $60^\circ$ , plus de la moitié de toute la quantité contenue dans la matière examinée <sup>1)</sup>.

La solubilité de l'hydrargillite contenue dans les latérites est donc beaucoup plus grande (rapide) que celle du minéral isolé, mais je pense que ce sont les dimensions microscopiques des cristaux qui en sont la cause.

Appliquant le même calcul à la latérite XVIII, où a été reconnue de l'hydrargillite cristalline, nous trouvons:

	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$H_2O$
%	30,4	35,6	3,1 ( $\alpha$ ) 0,9 ( $\beta$ ) 0,2 ( $\gamma_1$ ) 14,8 ( $\gamma_2$ )
Mol.	30	22,3	82 ( $\gamma_2$ )
	Moins, pour 22,3 mol. $Fe_2O_3$		22 <sup>3</sup>
			59 <sup>7</sup>
			Rapport 1,9 <sup>8</sup> mol. $H_2O$

Même en supposant l'oxyde de fer anhydre, on n'arrive pas encore au rapport 3. Une partie seulement de l'alumine peut donc être de l'hydrargillite cristalline. D'ailleurs la terre contient aussi  $\pm 8\%$  de silice soluble et une quantité de 4—6 % d'alumine avec le rapport  $\pm 0,8$  à  $\pm 1,1$ . Quand elle était extraite par l'acide chlorhydrique étendu, pour éliminer la plus grande quantité de  $Fe_2O_3$ , elle laissait voir au

<sup>1)</sup> La latérite dioritique contient 42 %  $Al_2O_3$ . La lessive ( $k_1$ ) en dissout 24 %. La latérite granitique contient 26 %  $Al_2O_3$ , dont 7,4 % se dissolvent dans l'acide chlorhydrique ( $\alpha$ ), puis 15,3 % dans une lessive ( $k_1$ ).

microscope un agrégat de fibrilles et de paillettes dont l'indice de réfraction, déterminé par M. VAN GELDER, était compris entre 1,56 et 1,59 (mais plus rapproché de 1,56).

La terre contient donc un mélange de beaucoup d'hydrargillite avec une alumine pauvre en  $SiO^2$  et contenant moins de 3 mol.  $H^2O$ .

La même calcul a donné pour la latérite XVIII, riche en fer, un rapport compris entre 2,5 et 3.

Il est vrai que la forte teneur en fer rend ce calcul assez incertain, puisque la quantité mise sur son compte influe trop fort sur la valeur de ce rapport. Pour la latérite plastique XIV le calcul ne mérite aucune confiance, bien qu'elle contienne peu d'oxyde de fer et beaucoup d'alumine avec 0,3  $SiO^2$  seulement; mais elle contient beaucoup de  $Al^2O^3$  dont le rapport varie de 1,2 à 1,6. Tout ce que l'on peut en conclure, c'est que cette dernière quantité de S. D. ne peut pas contenir plus de 2 mol.  $H^2O$  <sup>1)</sup>. Les autres latérites qui ont été analysées (bien qu'incomplètement) antérieurement, ont accusé une teneur en eau trop faible <sup>2)</sup>.

Les terres de Déli XII et XIII ne contiennent certainement pas d'hydrargillite, puisque les premiers extraits (a) donnent les rapports 0,9 et 2,1. Pour les trois espèces de Padas, il n'en pouvait être question que pour l'échantillon jaune clair IX, dont 4 % d'alumine, avec le rapport 0,3, se sont dissous dans le premier extrait.

D'après ces calculs, et quelques-uns de ceux communiqués par MM. BAUER et DUBOIS, je crois pouvoir admettre que les latérites dont

<sup>1)</sup> Le calcul pour XIV est:

Extrait	$Al^2O^3$	Rapport $SiO^2 : Al^2O^3$	$Fe^2O^3$	$H^2O$
$k_2$	8,6 %	0,3	3,8 %	2,73 % ( $\alpha$ )
a et $k_1$	7,0 "	1,18		0,5 " ( $\beta$ )
c et s	20,3 "	1,63 (const.)		13,4 " ( $\gamma$ )
	35,9 "			
	35,2 mol.			74,8 mol. ( $\gamma$ )

Rapport: 2,06 mol.  $H^2O$ .

<sup>2)</sup> P. ex. la latérite secondaire de l'île des frégates, un grès latérisé (BAUER). Il contient peu de  $Fe^2O^3$  (3,1 %), peu de  $SiO^2$  soluble, et pourtant le calcul ne me donne pour le rapport que 1,66  $H^2O$ . De même pour la latérite de

la teneur en eau est trop faible pour donner une alumine avec 3 mol. d'eau contiennent, à côté d'un peu d'hydrargillite, une alumine amorphe, pauvre en silice, mais pas de diaspore cristallin, ainsi que l'admet M. BAUER.

L'hydrargillite cristalline, absolument dépourvue de silice et tout à fait pure, me semble donc être pas seulement un produit final du métamorphisme, mais encore une dernière transformation d'une substance amorphe en une autre cristalline, accompagnée de la combinaison chimique de 3 mol.  $H^2O$ . Car l'alumine encore silicifère, qui se rencontre à côté de l'hydrargillite, contient moins de 3 mol.  $H^2O$  et est amorphe. On ne peut pas avancer comme un argument contre cette transformation le fait que l'hydrargillite présente, même à son gisement primaire, la structure originelle du silicate dont elle dérive. En effet, ces particules cristallines sont excessivement petites et il se peut donc parfaitement que leur agrégat présente encore la pseudo-structure du silicate. A côté de ces agrégats on rencontre d'ailleurs des cristaux bien conformés. M. BAUER rapporte qu'on en a trouvés dans de petites cavités dans la bauxite <sup>1)</sup>. C'est ainsi que j'ai également observé des cristaux bien développés de vivianite incolore dans des cavités de minerai des marais, accompagnés d'une sidérose ( $FeCO_3$ ) microcristalline <sup>2)</sup>; ces minéraux doivent être considérés comme des produits de transformation ultimes d'accumulations ferrugineuses amorphes. L'oligiste et l'hématite peuvent, en certaines circonstances, se décomposer et absorber de l'eau en donnant naissance à de la limonite; et inversement il y

Rangoon (BAUER) 1,6. La latérite superficielle diabasique primaire (DUBOIS) a donné 1,4 en attribuant 1 mol.  $H^2O$  à l'oxyde de fer (56 %), et 2,4 en lui attribuant  $\frac{1}{2}$  mol.  $H^2O$ . La latérite de profondeur diabasique primaire (DUBOIS) a donné, conformément aux mêmes hypothèses, les rapports 1,7 et 2,0  $H^2O$ . La bauxite donne, il est vrai, souvent un nombre voisin de 3 (Giessen, Garbenteich et la carrière Firnewald), mais aussi 2,2 (près de Wochein) et 1,2 (Allauch près de Marseille); j'ai calculé ces nombres d'après les données de M. BAUER (pp. 139 et 142).

Dans ces calculs on doit toutefois considérer que les quantités d'eau données peuvent être un peu trop élevées, parce qu'il n'a pas été déterminé combien d'eau a été éliminée entre 100 et 170°; or cette eau-là n'appartient pas à l'hydrargillite.

<sup>1)</sup> M. LIEBREICH dans la bauxite de Vogelsberg près de Giessen; M. PETERSEN dans la bauxite de Rüdigheim (BAUER, p. 138).

<sup>2)</sup> Les concrétions ferrugineuses des tourbières. Ces *Archives*, (2), 4, 19, 1901.

a des circonstances dans lesquelles la goethite peut perdre de l'eau et se transformer en hématite. Il peut évidemment se présenter des circonstances où l'hydrargillite cristalline perd de nouveau de son eau de cristallisation et passe à l'état de diaspore cristallin ( $Al^2O^3.H^2O$ ). Il me semble toutefois que jusqu'ici on n'a pas donné une seule fois la preuve qu'il s'est formé d'abord du diaspore cristallin et puis de l'hydrargillite cristalline, ou bien qu'ils se sont formés tous deux à la fois, ou encore que le diaspore a donné naissance à de l'hydrargillite. Chaque fois que j'ai trouvé trop peu d'eau pour la formule  $Al^2O^3.3H^2O$ , il se dissolvait encore  $SiO^2$  en même temps que  $Al^2O^3$  et cette alumine pauvre en silice était amorphe. N'est-il donc pas fort probable que la formation d'hydrargillite cristalline aux dépens des produits de décomposition amorphes, dès que tout le  $SiO^2$  en a disparu, est une dernière phase du processus, une transformation cristalline?

Qu'il me soit permis de remarquer que jusqu'ici on n'a pas encore compris en Géologie la nécessité de faire une distinction entre les substances amorphes (colloïdales) et les corps cristallins, au point de vue de leur composition et de leur constitution. Des formules qui ne s'appliquent qu'à des combinaisons cristallines, ainsi qu'à des cristaux mixtes <sup>1)</sup>, et qui ne peuvent s'appliquer qu'à ces corps-là, on les applique encore toujours à des substances analogues, mais dont l'état est amorphe et qui représentent des complexes de composition indéterminée.

III. CONSÉQUENCES DU § II, A, B, C.

Nous avons donc vu que dans les S. D. on rencontre toute espèce de rapport entre  $SiO^2$  et  $Al^2O^3$ , avec divers restes de bases alcalines.

Pour abrégé, je représenterai par

<i>A</i>	un rapport compris entre	<b>5</b>	et	<b>3<sup>5</sup></b>
<i>B</i>	„ „ „ „	<b>3<sup>5</sup></b>	„	<b>2<sup>5</sup></b>
<i>C</i>	„ „ „ „	<b>2<sup>5</sup></b>	„	<b>1</b>
<i>D</i>	„ „ „ „	<b>1</b>	„	<b>0</b>

<sup>1)</sup> Tels que les silicates où  $Al^2O^3$  est remplacé en partie par  $Fe^2O^3$  et d'autres sesquioxydes isomorphes; ou bien encore  $K^2O$  par  $Na^2O$ ;  $CaO$  par  $MgO$ ,  $FeO$  ou  $MnO$ ;  $SiO^3$  par  $SnO^2$  etc.

pour la partie du S. D. soluble dans l'acide chlorhydrique. J'ai trouvé *A* et *B* dans les terrains d'alluvions, formés de matériaux de décomposition apportés de loin, notamment *A* dans les argiles arénacées, *B* dans les argiles lourdes. *C* et *D* ont été trouvés dans les sols formés de roches volcaniques et éruptives modernes, en général dans des terrains qui ont pris naissance par le métamorphisme de silicates basiques (plagioclase, mica, hornblende etc.). J'ai rencontré des mélanges, en des proportions très variées, de *B* et *C* dans l'argile originaire de Suriname et dans le Padas brun; de *C* et *D* dans le Padas jaune et rouge et dans le sol de Déli; enfin beaucoup de *D* dans les latérites.

En général *D* est plus facilement soluble que *B* et *A*.

La partie du S. D. soluble dans l'acide sulfurique présente aussi divers rapports entre  $Al^2O^3$  et  $SiO^2$ , mais pas autant. Les argiles alluviales ordinaires ont toutes donné des nombres compris entre 2,2 et 2, ainsi que le Padas (dont le S. D. (chlorh.) dans *b* et *c* a donné 3 à 3,8) et la terre (plastique) de Déli XIII. Dans les sols volcaniques et les sols latéritiques non plastiques cette partie est peu importante ou manque même complètement. Elle est pourtant considérable dans la latérite plastique IX, mais elle y a le même rapport que celle soluble dans *c*, savoir 1,6.

*La différence entre les deux parties du S. D. reste encore inexplicquée.*

Pourquoi la première, avec le rapport  $\pm 5$  à 3 ou 3 à 0 est soluble dans l'acide chlorhydrique, alors que la seconde, avec le rapport 2,2 à 2 (et même 1,6) ne l'est que dans l'acide sulfurique, voilà qui doit sembler étrange. Mais nous ignorons quelle relation il y a entre la composition et la solubilité. Il se pourrait que le S. D. (chlorh.) fût dans un état de décomposition plus avancé, ou du moins dans un autre, que le S. D. (sulf.), ou eût pris naissance aux dépens d'autres silicates, ou encore qu'il se fût formé par d'autres actions métamorphiques. Je crois que nous n'en savons rien encore.

Un rapport très variable de *A* à *D* semble correspondre à un certain degré de décomposition d'un silicate.

Il se présente ici plus d'une question. Le S. D. représente-t-il un seul degré de métamorphisme, ou bien y en a-t-il deux ou plusieurs, provenant de divers lieux et qui se sont rencontrés au même endroit? Dans quel état de décomposition d'un silicate se trouve-t-il? Est-ce un mélange de divers degrés, dont la composition indique que le silicate en voie de décomposition perd continuellement  $SiO^2$  et une base, tandis

que l'on y trouve encore les produits d'états suivants d'une décomposition qui a eu lieu à l'endroit d'origine? Enfin, est-ce un mélange de deux ou plusieurs silicates métamorphisés?

Dans aucun de ces cas le S. D. ne peut être une combinaison chimique ayant une formule chimique déterminée.

Les matériaux dont je dispose en ce moment sont encore trop peu nombreux pour qu'il soit possible de répondre à ces questions d'une manière satisfaisante. Dans tous les cas nous pouvons déjà en conclure:

1. que dans divers terrains on n'a trouvé principalement qu'un seul degré dans le S. D. (chlorh.) et un seul dans le S. D. (sulf.), notamment dans les argiles alluviales ordinaires;
2. que dans les sols volcaniques et latéritiques on peut reconnaître divers degrés, qui peuvent provenir de silicates différents;
3. que le métamorphisme progressif, jusqu'au produit final: l'hydrargillite, s'est manifesté surtout nettement dans les latérites <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> L'analyse ne peut indiquer un ou plusieurs degrés déterminés de métamorphisme que dans le cas où l'on a trouvé, dans tous les extraits  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$  et  $c_2$ , ou dans une partie d'entr'eux, le même rapport.

C'est ainsi que l'analyse II (argile de l'Y) a donné pour  $a$  et  $c$  le même nombre **3,1**. Dans l'argile de Suriname VI, les extraits  $b$ ,  $c_1$  et  $c_2$  ont fourni le même nombre **2,7**; pour VII,  $b$  et  $c$  ont donné **3**. Cependant, il se présente dans  $a$  un ou plusieurs degrés de décomposition encore avec moins de  $SiO_2$ , mais il n'y a pas moyen d'établir quel est le degré qui a été mélangé avec celui donnant le nombre **3**, car les analyses ont donné **1,3** quand il s'était dissous 1,2% d'alumine, et **1,8** quand il s'en était dissous 2,6%.

Les espèces de Padas accusent un degré de  $B$ :

VIII . . . . .	<b>3,0</b> à <b>3,3</b>	dans $a$ , $b_1$ et $b_2$ ,
IX . . . . .	<b>2,5</b>	dans $a$ , $b$ et $c$ ,
X . . . . .	<b>2,3</b>	dans $b_1$ , $b_2$ et $c$ ,

et en outre une portion plus facilement soluble qui peut consister en deux ou plusieurs degrés de  $D$ . Car le Padas X donne **0,77** dans  $k_1$  et  $k_2$ , tandis que  $\alpha$  donne **1,8**. Il se peut donc que dans  $a$  il se soit dissous un mélange de **0,77** et **2,3**, ou même encore un degré entre ces deux-là. Dans le Padas IX,  $k$  contient le degré **0,3** et  $k_1$  le degré **0,9**, ou un mélange des degrés **0,3** et **2,5**; ainsi donc deux ou trois degrés.

Le terrain de Déli XII indique au moins deux degrés, **0,9** et **2,2**.

Les latérites indiquent plusieurs degrés et dans l'argile latéritique XIV se présente, à côté du degré **0**, un degré (ou un mélange) **1,2**, et une grande proportion d'un degré déterminé **1,6**. Il est probable que la latérite XV est

## IV. LES BASES ALCALINES DANS LE S. D.

Quand on a éliminé de la terre les chlorures, les sulfates et les carbonates au moyen d'eau ou d'un acide très étendu (p. ex. de l'acide acétique), l'acide chlorhydrique et ensuite l'acide sulfurique dissolvent encore  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2\text{O}$  (ainsi que  $\text{MnO}$  et  $\text{FeO}$  quand ils s'y présentent) provenant des S. D. et des combinaisons humiques. Il s'agit de savoir si ces composés existent dans la terre à l'état de combinaison chimique ou de combinaison indéterminée (absorptive). Le tableau XXI en fait connaître les quantités présentes dans les deux premiers extraits chlorhydrique et sulfurique, les tableaux XXII et XXIII les quantités dans les extraits chlorhydriques suivants, le tout exprimé en mol. pour 1 mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le tableau XXIV contient la proportion pour cent dans l'extrait obtenu avec l'acide acétique dilué.

Après que l'eau a enlevé les chlorures et les sulfates, un acide dilué dissout, outre les carbonates, cette quantité-là des bases qui est faiblement combinée dans les substances silicatées colloïdales et dans les substances humiques (voir les tableaux XXIV et les extraits *a*). On peut bien admettre que ces bases-là sont combinées d'une manière absorptive et que ce sont elles surtout qui produisent par substitution les phénomènes du pouvoir absorbant du sol <sup>1)</sup>. La majeure partie de la chaux et même des autres bases est contenue dans ce premier extrait, notamment quand l'alluvion est encore fraîche. Les acides plus forts des extraits *b* et *c* dissolvent les bases fortement combinées dans le S. D., quelle que soit la nature de cette liaison.

La question se pose maintenant de savoir jusqu'à quel point ces bases

---

principalement constituée par un degré unique 1,4 à 1,5; la latérite XVI principalement par deux degrés: 0,3 à 0,4 dans  $k_1$  et  $k_2$ , et 1,5 à 1,7 dans *b*, *c* et *s*.

Dans la latérite XVIII nous rencontrons, à côté de beaucoup d'hydrargillite, un mélange de plusieurs degrés (0,9 à 1,8) mais en faible proportion.

De même il se présente, dans la latérite granitique XX, à côté d'hydrargillite, une petite quantité d'une substance qui constitue elle-même un degré, ou est un mélange de plusieurs degrés entre 0 et  $\pm 1$ .

<sup>1)</sup> P. ex. l'absorption de  $\text{K}_2\text{O}$  aux dépens d'une solution potassique, et l'entrée dans cette solution de quantités équivalentes de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{MgO}$ . Voir mon 6<sup>m</sup>e mémoire: Die Absorption aus Lösungen. *Zeitschr. f. Anorg. Chem.*, 23, 358, 1900.



proviennent du S. D. soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique, des substances humiques ou du S. n. D. <sup>1)</sup>.

Pour ce qui regarde les substances humiques, le Padas et les terrains latéritiques en contiennent fort peu, et l'argile de Suriname pas beaucoup. Quant au S. n. D., la quantité de base, calculée pour 1 mol. de l'alumine dissoute, est trop grande pour pouvoir être mise sur son compte (notamment quand l'acide chlorhydrique a dissous beaucoup de  $Al^2O^3$ ) ainsi que le fait voir le tableau suivant.

Numéro d'ordre du terrain	Mol. $Al^2O^3$ dissoutes	Par mol. $Al^2O^3$			
		Mol. $CaO$	Mol. $MgO$	Mol. $K^2O$	
II	2,53	0,24	0,85	0,16 <sup>5</sup>	} Après soustraction des bases solubles dans l'acide acétique.
IV	6,2	0,06	0,50	0,16	
V	6,7	0,2	0,2	0,1	
VII	13,6	0,06	0,14	0,09	

Une autre preuve en est d'ailleurs que la teneur en chaux et en potasse varie souvent peu dans les extraits suivants  $b$ ,  $c$ ,  $c_1$  et  $c_2$ ; cela ne saurait être le cas si les bases provenaient en majeure partie du S. n. D., puisque la force de l'acide chlorhydrique (différente dans  $b$  et  $c$ ) devrait alors faire sentir son influence <sup>2)</sup>. On n'a qu'à comparer entre elles, à ce propos, la teneur en chaux dans  $b_1$ ,  $b_2$  et  $c$  pour les trois espèces de Padas et pour l'argile de Suriname VI (Tabl. XXIII et XXII). Pour VI la teneur en potasse n'augmentait qu'un petit peu.

Là où le degré de métamorphisme est assez avancé, comme pour la portion soluble dans  $a$  du S. D. du Padas IX et X, dans les terrains volcaniques de Malang et Déli et dans les latérites, la proportion de bases alcalines est faible.

Dans le S. D. la magnésie et en particulier la potasse sont seules importantes.

<sup>1)</sup> Il se pourrait qu'une petite fraction du S. n. D., savoir les plus basiques des silicates cristallins, fût attaquée par l'acide chlorhydrique concentré et puis par l'acide sulfurique.

<sup>2)</sup> Le rapport de  $SiO^2$  est  $\pm 2,7$  dans  $b$ ,  $c$  et  $c_1$ .

Le résultat est donc le suivant: 1°. les bases alcalines constituent bien un élément du S. D., mais leur quantité n'est pas assez grande et leur proportion trop variable pour qu'on soit conduit à admettre une combinaison chimique avec une formule du genre de  $(SiO_2)^m. (Al_2O_3)^n. (MO)^o. (H_2O)^p$  <sup>1)</sup>, où  $m, n, o, p$ , représenteraient des nombres entiers et assez simples; 2°. à mesure que le degré de décomposition est plus avancé, la proportion de bases est plus faible.

#### V. L'EAU DANS LE S. D.

Des substances poreuses colloïdales absorbent la vapeur d'eau d'une manière qui dépend *continûment* de la tension de vapeur dans l'enceinte et de la température. Tel est aussi le cas pour l'eau qui est absorbée ou émise par un S. D. ou par l'humus, lorsque la tension de vapeur dans l'enceinte augmente ou diminue et que la température s'élève ou s'abaisse <sup>2)</sup>. L'eau qui est *graduellement* éliminée à mesure que la température s'élève est généralement de l'eau d'absorption, même à de hautes températures. On sait notamment que, même sous une pression de plusieurs milliers d'atmosphères, et même à des températures très élevées, les substances colloïdales peuvent encore conserver un peu d'eau. Mais dans certains cas l'élévation de température peut éliminer aussi de l'eau chimiquement combinée, p. ex. quand il existe dans la matière de l'hydrargillite ou de la goëthite. Ainsi que je l'ai dit plus haut, l'hydrargillite ne perd son eau de cristallisation qu'au-delà de 180° et la goëthite au-dessus de 300°. Voilà pourquoi il est important de déterminer les quantités d'eau que la terre abandonne sous diverses pressions et à diverses températures <sup>2)</sup>, en rapport avec la composition et la quantité du S. D., tant pour la partie soluble dans l'acide chlorhydrique que pour celle soluble dans l'acide sulfurique.

Jusqu'à présent, on n'a pas encore effectué de recherches dans cette direction. Les matériaux dont je dispose moi-même sont encore trop peu nombreux pour me permettre d'en tirer des conclusions générales. Dans le tableau XXIV sont consignées quelques déterminations de la

<sup>1)</sup> Dans cette formule  $MO$  représente une base alcaline:  $CaO, MgO, K_2O$  ou  $Na_2O$ .

<sup>2)</sup> A propos de l'absorption de vapeur d'eau par l'argile plastique, à la température ordinaire mais sous diverses tensions, voir le travail suivant.

quantité d'eau que la terre, séchée à l'air, abandonne, par mol.  $Al^2O^3$  du S. D.,

$\alpha$  à de l'acide sulfurique concentré de  $\pm 15^\circ$

$\beta$  de  $15^\circ$  à  $100^\circ$

$\gamma$  de  $100^\circ$  jusqu'au rouge. <sup>1)</sup>

$\alpha$  est l'eau faiblement retenue,  $\beta$  et  $\gamma$  l'eau fortement combinée, en ce sens que l'eau est d'autant plus fortement combinée qu'elle est abandonnée à une température plus élevée.

Il en résulte déjà ceci :

1. Les argiles ordinaires contiennent beaucoup d'eau faiblement combinée, et  $\pm 2$  mol. d'eau fortement combinée. On ne peut toutefois pas oublier que ces nombres se rapportent à la masse totale, c. à d. que l'alumine dans le S. D. (chlorh.) et celle dans le S. D. (sulf.) ont été prises ensemble.

2. Parmi les sols d'origine volcanique il y en a qui contiennent, par mol.  $Al^2O^3$  du S. D., moins d'eau  $\alpha$  et d'eau  $\beta-\gamma$ .

3. Les latérites contiennent très peu d'eau faiblement combinée ( $\alpha$  et  $\beta$ ), et quand elles contiennent *plus de 2* mol. d'eau fortement combinée, il est probable que c'est à cause de la présence d'hydrargillite cristalline ( $Al^2O^3 \cdot 3 H^2O$ ).

## VI. LA PARTIE LA PLUS SOLUBLE DU SILICATE DE MÉTAMORPHISME.

La portion du S. D. qui se dissout dans des acides étendus est bien la partie colloïdale la plus importante du sol; c'est un mélange de silice, d'alumine, d'oxyde de fer et d'humus, où sont aussi combinés, d'une manière absorptive, de l'acide phosphorique et une partie considérable de bases alcalines. Elle recouvre les particules du sol, surtout

<sup>1)</sup> Dans le calcul de  $\gamma$ , j'ai mis 1 mol.  $H^2O$  sur le compte de l'oxyde de fer, et j'ai retranché cette quantité de la perte d'eau depuis  $100^\circ$  (ou  $15^\circ$ ) jusqu'au rouge. Afin de juger de l'influence que l'incertitude de cette supposition peut avoir sur les nombres relatifs à  $\gamma$ , j'ai calculé ces mêmes nombres, sans effectuer cette soustraction, et je les ai placés dans la 5<sup>me</sup> colonne. Il en résulte que c'est uniquement pour les terres riches en fer XVII et XVIII que cette incertitude au sujet de l'eau fortement combinée est de quelque importance. Pour l'eau faiblement combinée, l'incertitude n'est grande que pour le Padas jaune clair IX, ainsi qu'on le verra plus loin.

les plus petites, ainsi que M. SCHLÖSING l'a démontré récemment <sup>1)</sup> pour l'oxyde de fer et l'acide phosphorique. Elle contient relativement la plus grande proportion de bases alcalines, ainsi que le prouvent les tableaux XXIV et XXII (extrait *a*). Ce qu'on appelle le pouvoir absorbant du sol leur doit être attribué en tout premier lieu, c. à d. la faculté d'absorber de l'eau, des bases et de l'acide phosphorique et d'enlever, moyennant échange, des bases (spécialement de la potasse) à des solutions salines <sup>2)</sup>. C'est dans cette partie du sol que s'opèrent la plupart des transformations physiques et chimiques, auxquelles appartiennent les phénomènes du métamorphisme chimique que subit le sol par la circulation de la solution qu'il contient, par les eaux pluviales, par les poussières atmosphériques et par les engrais. Je m'abstiendrai toutefois de traiter cette question en détail, parce que je ne désire m'occuper pour le moment que de la composition du S. D. en général (rapport entre  $SiO^2$  et  $Al^2O^3$ ).

#### VII. LA SOLUBILITÉ DU SILICATE DE MÉTAMORPHISME DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Toutes les analyses prouvent que le S. D. se dissout d'autant plus facilement dans l'acide chlorhydrique, et dans une lessive étendue, qu'il est plus basique et qu'il correspond à un degré de décomposition plus avancé, et est par conséquent plus pauvre en bases alcalines. Voilà comment il se fait que l'on trouve la portion, dont le proportion de  $SiO^2$  est  $\pm 1$  ou moins encore, en totalité ou du moins en majeure partie dans les extraits *a* et *k*. Ce n'est que quand le S. D. contient beaucoup d'hydrargillite que cette portion se rencontre aussi dans *c*. Quand la portion la plus basique du S. D. est éliminée et que la portion restante, décomposable par l'acide chlorhydrique S. D. (chlorh.), présente une proportion de  $SiO^2$  plus élevée, cette portion n'est attaquée et dissoute que lentement et en laissant digérer pendant longtemps; cette décomposition s'accélère toutefois par un excès d'acide et encore plus par éléva-

<sup>1)</sup> *Compt. rend.*, 135, 601, 1903.

<sup>2)</sup> Voir à ce propos mes mémoires: *Das Absorptionsvermögen des Bodens*; *L. V. Stat.* 35, 104—136, 1888. *Die Zusammensetzung der Ackererde, das kolloidale Silikat*; *L. V. Stat.*, 37, 347—373, 1890. *Die Absorption von Stoffen aus Lösungen*; *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 23, 358, 1900.

tion de température, mais surtout par une forte concentration de l'acide. Cela est encore vrai quand les portions du S. D. dissoutes dans  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  présentent la même composition, ainsi que cela était le cas pour les nos. II, IV, VI et VII et pour le Padas. Ainsi donc, si dans ce cas la décomposition s'opère lentement et exige une longue digestion, il est probable qu'on n'a pas affaire à un mélange de silicates décomposés de solubilités différentes, mais plutôt à un S. D. difficilement soluble, c. à d. dont la vitesse de dissolution est petite. Afin d'examiner jusqu'à quel point la finesse des particules du sol à une influence sur cette vitesse de dissolution, j'ai fait l'épreuve suivante <sup>1)</sup>, dans laquelle la terre fut divisée en neuf portions par une simple séparation par l'eau (agitations et décantations successives); des trois dernières portions j'ai préparé et analysé les extraits  $a$ ,  $b$ ,  $c_1$  et  $c_2$ .

Ces portions contenaient en fait d'alumine dissoute et de substance insoluble dans l'acide chlorhydrique:

<sup>1)</sup> 5 gr. de terre n°. V (Suriname) furent traités à l'eau (sans être pulvérisés), jusqu'à ce qu'ils fussent régulièrement distribués; puis je les laissai digérer à froid avec un peu d'acide chlorhydrique étendu et dans une lessive, afin de dissoudre le ciment ferrugineux et les substances humiques; puis je les agitai avec des grande masses d'eau dans des cuvettes plates, pas plus profondes que 1 dm. Ce qui s'était déposé après  $\frac{1}{4}$  min.,  $\frac{1}{2}$  m., 1 m., 5 m.,  $\frac{1}{2}$  h., 1 j. et 2 j. fut séché à l'air et puis pesé. Tout ce qui était resté en suspension après 2 à 3 jours fut coagulé par un acide et rassemblé. J'ai obtenu ainsi:

Portion	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Durée	$\frac{1}{4}$ m.	$\frac{1}{2}$ m.	1 m.	5 m.	$\frac{1}{2}$ h.	1 h.	1 j.	2 j.	ensusp.
% de la terre	4	1,9	2,5	8,2	8,8	9,6	29	7 <sup>e</sup>	28 <sup>e</sup>

% de la terre. I à VII = 35 %, VII à IX = 64 %.

Les portions VII et IX furent extraites

- $a$   $\frac{1}{2}$  h. avec 25 cm<sup>3</sup>. d'ac. chlorh. (p. spéc. 1,03<sup>e</sup>) à 55°
- $b$   $\frac{1}{2}$  h. " 25 " " " 1,1 " 100°
- $c_1$  1 h. " 40 " " " 1,2 " l'ébullition.
- $c_2$  répétition de  $c_1$ .

J'ai opéré de même avec la portion VIII, mais les quantités d'acide étaient proportionnelles à la masse de VIII, c. à d. un quart des quantités précédentes.

Portions		I à VI	VII	VIII	IX	total VII à IX
Pour 100 p. de terre	$Al^2O^3$ soluble dans l'ac. chlorh.	4%	3,05%	1,35%	5,4%	9,8%
Rapporté à la portion comme unité.	$Al^2O^3$ soluble dans l'ac. chlorh.	$\pm 11\%$ <sup>1)</sup>	10,6%	16,8%	19,8%	
	Partie insoluble de la terre	—	70%	32%	26,5%	

Les quantités de  $Al^2O^3$  dans les divers extraits, la portion étant prise comme unité, étaient

	VII	VIII	IX
<i>a</i>	0,85	1,1	1,3
<i>b</i>	3,4	4,0	4,5
<i>c</i> <sub>1</sub>	3,2	8,5	10,6 <sup>5</sup>
<i>c</i> <sub>2</sub>	3,2	3,2	3,4
Total	10,6 <sup>5</sup>	16,8	19,8 <sup>5</sup>

On voit par là: 1°. que les particules les plus ténues (VII à IX) constituent les  $\frac{2}{3}$  de la masse totale de la terre; 2°. que dans les portions VII à IX aussi la teneur en substance insoluble diminue de 70 à 26,5 %, la portion étant prise comme unité. Puisque la portion la plus fine (IX) qui contient 19,8<sup>5</sup> % d'alumine dans *a* à *c*<sub>2</sub> (la portion étant prise comme unité) se dissout aussi surtout dans *c* (10,6 %), on constate que le S. D. (chlorh.) avec le rapport  $\pm 2,7$  de  $SiO^2$  se dissout le mieux dans l'acide chlorhydrique concentré, à chaud, même pour ce qui regarde les parties les plus fines.

Quand les particules les plus fines sont dissoutes dans *c*<sub>1</sub>, les restants

<sup>1)</sup> Ce nombre a été obtenu en retranchant la quantité d'alumine contenue dans VIII, IX et X de la teneur connue en alumine de la terre et en rapportant ensuite les résultats à 35 %, conformément au poids des portions I à VI. Ce nombre n'est donc pas très précis.

des trois dernières portions (VII à IX) paraissent contenir des quantités égales du S. D. (chlorh.) résiduel (3,2 à 3,4 %  $Al^2O^3$ ), qui peuvent encore être dissoutes par une digestion de longue durée dans de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Dans l'extrait *a* se dissout cette partie-là du S. D. (chlorh.) dont le nombre proportionnel de  $SiO^2$  est  $< 2,5$ , et qui est donc assez faiblement soluble; il est de nouveau le mieux représenté dans la portion la plus fine IX. S'il se dissout dans les extraits *b* à *c*, des parties dont la solubilité est différente, indépendamment du degré de finesse du grain, voilà une question qui ne se laisse pas trancher <sup>1)</sup>.

Cet examen a appris encore une fois que, d'un S. D. de composition déterminée, on dissout davantage <sup>2)</sup> dans le même temps en employant un plus grand volume d'acide, en chauffant et en faisant usage d'un acide plus fort; il est d'ailleurs avantageux de répéter l'extraction avec le même acide. Voilà pourquoi il est de toute nécessité, dans la comparaison de divers terrains entr'eux, d'employer pour des quantités égales de terre des volumes égaux d'acide de même concentration, pendant des temps égaux, et il faut que dans toutes les analyses la concentration de l'acide varie de la même manière.

<sup>1)</sup> Il se pourrait que, malgré une teneur égale en  $SiO^2$ , de petites différences dans la teneur en bases alcalines produisissent une différence dans le degré de décomposition et par conséquent dans la solubilité. Mais les différences dans les teneurs en  $K^2O$ , et même  $MgO$ , sont trop petites pour qu'il soit possible d'en rien conclure.

<sup>2)</sup> MM. SJOLLEMA et KOBUS ont constaté la même chose. M. KOBUS a fait l'analyse de deux terres volcaniques de Java (rés. Pasouronan, plantations de sucre KETEGAN et MARON); il les a délayées dans 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> fois leur poids d'acide chlorhydrique à 2 %, 4 % et 8 %, les a soumises pendant 2 heures à l'ébullition, puis traitées pendant 24 heures par l'acide chlorhydrique concentré à froid; chaque extraction fut répétée cinq fois. Les 20 extraits ont été analysés ( $Al^2O^3$ ,  $Fe^2O^3$ ,  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K^2O$ ,  $P^2O^3$ ; les déterminations de  $SiO^2$  sont évidemment sans valeur). On peut en conclure qu'en répétant cinq fois l'extraction avec un acide de même force, on n'a pas encore épuisé l'action de cet acide sur la terre. J. D. KOBUS et TH. MARR: Bijdragen tot het Onderzoek van Tropische Gronden. Arch. v. d. Java Suikerindustrie 1902. Meded. v. h. Proefst. Oost-Java.

## VIII. L'OXYDE DE FER DANS LE SOL.

L'oxyde de fer se rencontre dans le sol sous diverses formes, à un état plus ou moins libre: 1°. A l'état le plus libre, il forme des filons ou est aggloméré en concrétions plus ou moins volumineuses; il est alors aisément soluble. 2°. Il recouvre des particules de sable ou d'argile, et l'on peut admettre qu'il se dissout d'autant plus difficilement dans l'acide chlorhydrique, qu'il exige donc un degré de concentration de cet acide plus fort, ou une durée d'action plus longue, accompagnée de chauffage, que la couche est plus adhérente. En général on peut dire que le  $Fe^2O^3$  du sol se dissout en majeure partie dans les extraits *a* et *b*, et le reste, à une petite quantité près, dans *c*, de sorte qu'après les traitements *a* et *b* la terre a perdu le plus souvent la couleur provenant de l'oxyde de fer. 3°. Il peut constituer un élément du silicate de métamorphisme et se dissoudre en même temps que l'alumine constituant ce dernier. 4°. Enfin, on peut se demander s'il n'existe pas à l'état cristallin.

1. Dans l'extrait *a* on obtient le  $Fe^2O^3$  des filons et des concrétions, ainsi que celui qui recouvre les particules du sol d'une façon peu adhérente ou les agglutine d'une façon peu solide. C'est ce que prouvent les exemples suivants:

VI (Suriname) a une couleur uniforme et ne présente pas la couleur de l'oxyde de fer d'une manière frappante; VII (Sur.) est tout à fait la même espèce de sol, mais d'une couleur rouge jaunâtre.

	VI	VII	Différence
Teneur totale en $Fe^2O^3$	4,1 %	5,1 %	1 %
Quantité dissoute dans <i>a</i>	0,9 %	1,8 %	0,9 %

Après le traitement *a*, la couleur rouge jaunâtre de VII a disparu, et la différence entre la proportion d'oxyde de fer dans VI et celle dans VII (1 %) se retrouve presque complètement dans l'extrait *a*, comme le montre le tableau précédent.



L'analyse a appris aussi que, dans une des trois espèces de Padas IX, l'oxyde de fer n'adhère pas fortement aux particules du sol, tandis que cette adhérence est beaucoup plus forte dans VIII et X.

Padas	jaune IX	brun VIII	rouge X
Teneur totale en $Fe^2O^3$	6,9 %	8,7 %	13,8 %
Dissous dans <i>a</i> (après 10 min.)	5,7	2,3	2
„ „ <i>b</i>	0,9	4,6	8,3
„ „ <i>c</i>	0,05	0,8	1,3 <sup>5</sup>

Le Padas est un terrain dont les particules sont agglutinées par de l'oxyde de fer, et sans aucun doute aussi par un S. D. pauvre en silice, tout comme les terrains ferrugineux (minerai des marais, ijzeroer des Pays-Bas), dans les formations sableuses du diluvium <sup>1)</sup>. Le Padas jaune IX n'est pas très dur et se laisse aisément réduire en poudre. Les variétés brune et rouge, au contraire, sont très dures. On vient de voir que de IX 85 % du  $Fe^2O^3$  se dissolvent dans *a*, alors que des autres il ne s'en dissout que 26 et 15 %.

2. Le fait, que l'oxyde de fer des terrains qui en contiennent moins de 5 % et ne présentent pas la coloration rouge adhère assez fortement aux particules argileuses qu'il recouvre, est prouvé par l'analyse des échantillons VI et VII (Suriname). Dans les tableaux suivants j'ai considéré la quantité de  $Al^2O^3$  (2<sup>me</sup> colonne) qui entre en solution dans les extraits *a* à *c*, en même temps que  $Fe^2O^3$  (3<sup>me</sup> colonne); j'ai aussi exprimé la quantité d'oxyde de fer en mol. pour 1 mol.  $Al^2O^3$  (4<sup>me</sup> colonne).

<sup>1)</sup> Voir mon mémoire: Concrétions ferrugineuses des tourbières, dans ces Archives, (2), 4, 19, 1901.

Extrait	VI Suriname			VII Suriname		
	% $Al^2O^3$ dissous	% $Fe^2O^3$ dissous	Mol. $Fe^2O^3$ pour 1 mol. $Al^2O^3$	% $Al^2O^3$ dissous	% $Fe^2O^3$ dissous	Mol. $Fe^2O^3$ pour 1 mol. $Al^2O^3$
<i>a</i>	1,4	0,9	<b>0,4</b>	1	1,7 <sup>8</sup>	<b>1,0<sup>8</sup></b>
<i>b</i>	3,0	1,9 <sup>6</sup>	<b>0,4</b>	2	1,5 <sup>4</sup>	<b>0,4<sup>7</sup></b>
<i>c</i> <sub>1</sub>	7,0	1,1 <sup>2</sup>	<b>0,1</b>	5	1,5 <sup>5</sup>	<b>0,1<sup>9</sup></b>
<i>c</i> <sub>2</sub>	2,2	0,1 <sup>7</sup>	<b>0,0<sup>5</sup></b>	3	0,2	<b>0,0<sup>3</sup></b>
Total	13,6 %	4,1 <sup>5</sup> %		11	5,0 <sup>7</sup>	

Extrait	IV Terrain de l'Y			XIII Sol de Déli		
	% $Al^2O^3$ dissous	% $Fe^2O^3$ dissous	Mol. $Fe^2O^3$ pour 1 mol. $Al^2O^3$	% $Al^2O^3$ dissous	% $Fe^2O^3$ dissous	Mol. $Fe^2O^3$ pour 1 mol. $Al^2O^3$
<i>a</i>	1,9	2,1	<b>0,7</b>	2,9	2,3	<b>0,5</b>
<i>c</i> <sub>1</sub>	4,5	2,9	<b>0,4</b>	7,9	2,3	<b>0,1<sup>8</sup></b>
Total	6,4 %	5,0 %		10,8 %	4,6 %	

La deuxième colonne nous fait connaître le degré d'avancement de la décomposition et de la dissolution du S. D. (chlorh.) par l'acide chlorhydrique. Dans l'extrait *c* de VI, où 4,4 % seulement d' $Al^2O^3$  sont dissous, le rapport est **0,4**. Ce rapport s'abaisse jusqu'à **0,1** pendant qu'il se dissout encore 7 % d' $Al^2O^3$  (*c*<sub>1</sub>), et dans *c*<sub>2</sub> il n'est plus que **0,0<sup>5</sup>**. VII se comporte d'une manière analogue <sup>1)</sup>, ainsi que les terres argileuses IV et XIII. Dans les échantillons de Padas aussi le rapport de la quantité de  $Fe^2O^3$  dissoute à celle de  $Al^2O^3$  s'abaisse: de *b*<sub>1</sub> à *b*<sub>2</sub> et de *b*<sub>2</sub> à *c*.

<sup>1)</sup> Voir, à propos de l'extrait *a*, p. 236, les quatre dernières lignes.

Padas	Nombre de mol. $Fe^2O^3$ dissoutes par mol. $Al^2O^3$		
	rouge X	brun VIII	jaune IX
<i>a</i>	<b>0,43</b>	<b>0,37</b>	<b>0,3</b>
<i>b</i> <sub>1</sub> (5 min.)	<b>1,5</b>	<b>0,9</b>	} <b>0,45</b>
<i>b</i> <sub>2</sub> (1/2 h.)	<b>1,28</b>	<b>0,7</b>	
<i>c</i>	<b>0,63</b>	<b>0,22</b>	<b>0,019</b>

Que le rapport pour *a* n'est pas le plus élevé, mais est plus petit que pour *b*<sub>1</sub> et *b*<sub>2</sub> et, dans le cas X, plus petit même que pour *c*, cela provient de ce que le Padas contient beaucoup de S. D. pauvre en silice, qui est aisément soluble, et qui se dissout déjà dans *a*. Une fois que ce S. D. est éliminé, le S. D. (chlorh.) restant donne pour le rapport de  $Fe^2O^3$  la même allure que ci-dessus.

Si l'oxyde de fer tapisse les particules d'argile, il faut que les particules les plus fines contiennent aussi la plus forte proportion d'oxyde de fer, puisqu'elles présentent relativement la plus grande surface. Et en effet, j'ai remarqué depuis longtemps que dans des terres argileuses lourdes c'est le résidu du dépôt qui contient la plus forte proportion de fer. J'ai examiné ce point en détail à propos du terrain argileux de Suriname, qui contient tant de S. D. (chlorh.); j'ai notamment analysé les produits du lavage VII, VIII et IX.

J'ai trouvé:

	$Fe^2O^3$	Quantité % la portion prise = 1.	
Dans les portions I—VI = 35 % de la terre	0,94 %	2,7 %	
„ la portion VII = 29 % „	} ensemble 6,5 %	4,0 %	
„ „ „ VIII = 7 % „		3,26 %	5,5 %
„ „ „ IX = 28 % „			5,8 %
Total	4,2 %		

L'analyse des extraits  $a$  à  $c_2$  donna, la portion étant prise comme unité

Portion	VII	VIII	IX
$a$	0,4 <sup>5</sup>	} 3,5	1,2
$b$	2,3		2,4
$c_1$	0,7	1,7	1,8
$c_2$	0,6	0,3	0,3 <sup>5</sup>
	4,0%	5,5%	5,8%

L'avant-dernier tableau nous apprend que:

La portion la plus fine (IX) contient largement deux fois plus de  $Fe^2O^3$  que les portions I—VI (35 % de la terre), rapidement déposées, qui contiennent 22 % de quartz et silicate insoluble, bien qu'aussi en grains très petits.

Le dernier tableau apprend que:

La portion la plus fine contient aussi relativement la plus grande quantité de  $Fe^2O^3$  facilement soluble (extrait  $a$ ).

L'analyse des portions VII à IX confirme le calcul précédent (p. 237) du rapport entre les quantités d'oxyde de fer et d'alumine, dans les quantités de S. D. (chlorh.) qui entrent successivement en solution <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Le rapport moléculaire diminue depuis 0,4 et 0,6 jusqu'à 0,1 et 0,07.

Nombre de mol.  $Fe^2O^3$  par mol.  $Al^2O^3$ .

	Portion VII	Portion VIII	Portion IX
$a$	0,35	} 0,43	0,6
$b_1$	0,4		0,3
$c_1$	0,14	0,1	0,1
$c_2$	0,11	0,08	0,07

D'après le tableau de la page 238 ce rapport s'abaisse de 0,4 à 0,05. L'accord est donc satisfaisant.

3. Il y a lieu de se demander maintenant si une partie de l'oxyde de fer est un élément constitutif du S. D. dissous, et devient donc attaquant par l'acide à mesure que l'alumine se dissout. Il se peut que les portions dissoutes dans  $c_2$  appartiennent à cette catégorie et, dans le cas qui nous occupe, aussi une petite portion de l' $Fe^2O^3$  contenu dans  $b_1$  et  $b_2$ . La quantité dans  $c_2$  est toutefois faible:

	VI (Suriname)	VII (Suriname)	En moyenne	
Mol. $Fe^2O^3$	0,05	0,03	0,04	par mol. $Al^2O^3$

et du même ordre de grandeur que la teneur en  $Fe^2O^3$  du silicate décomposé kaolinique, ainsi que le prouve le tableau suivant :

Nombre de mol.  $Fe^2O^3$  par mol.  $Al^2O^3$  dans le S. D. (sulf.)

Extrait	VII Suriname	II Wie- ringermeer	IV Y	V. Java (Kening)	XII Déli	Moyenne
Ac. sulf.	0,03	0,06	0,03	0,03	0,06	0,04

n'oublions pas d'ailleurs qu'un trace en peut provenir du S. n. D.

Par malheur, nous ne disposons pas encore d'une méthode pour distinguer dans une terre l'oxyde de fer simplement, mais fortement adhérent, de celui qui est chimiquement combiné ou qui du moins pénètre le silicate de métamorphisme <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> M. H. KRAMERS. (*Mededeelingen van het Proefstation Oost-Java*, n°. 34) a proposé en 1893 d'employer dans ce but une solution de citrate d'ammonium, et a appliqué cette méthode à un Padas (de Pegandan, au pied du mont Tengger, résidence Probolinggo). Comme il n'entraîna que peu ou point de  $Fe^3O^3$  en solution, et qu'un hydrogel frais d'oxyde de fer se dissolvait pourtant dans la solution de citrate d'ammonium, même quand il avait été desséché à 100°, M. KRAMERS a conclu que dans ce Padas  $Fe^3O^3$  n'existe pas à l'état libre, mais est combiné avec un acide à l'état de sel insoluble dans l'eau. Mais la méthode

4. L'oxyde de fer peut-il se présenter à l'état cristallin, avec trois ou une mol. d'eau de cristallisation, ou bien comme silicate cristallisé? Voila un point qui n'a pas encore été dûment examiné <sup>1)</sup>. Je rappellerai à ce propos que, à ma connaissance, M. KLOBBIE le premier à découvert des cristaux microscopiques de silicate ferrique dans le minerai des marais <sup>2)</sup>. Ils formaient des bâtonnets polarisant fortement la lumière, longs de 8 et larges de 3 microns, à extrémités arrondies; leur couleur était faiblement jaunâtre, ils contenaient de l' $Fe^2O^3$  et abandonnaient, sous l'action de l'acide chlorhydrique, un hydrogel de  $SiO^2$ .

M. BAUER décrit l'oxyde de fer de la latérite dioritique en partie comme amorphe (homogène et isotrope), et pour une autre partie comme une accumulation sous forme d'agrégat d'écailles concentriques fibreuse radiées, accusant une faible biréfringence. La question est de savoir si ces agrégats peuvent déjà être considérés comme de l'oxyde ou de l'hydroxyde de fer cristallin <sup>3)</sup>. M. BAUER s'est demandé si dans les latérites

est insuffisante. Il n'est pas du tout démontré, et n'est même pas admissible, que le  $Fe^2O^3$  soit dans les deux cas dans le même état physique et présente donc la même solubilité dans le citrate d'ammonium. L'acide auquel il serait combiné est de l'acide silicique d'après M. KRAMERS.

<sup>1)</sup> Par l'examen microscopique, M. VAN GELDER a cru reconnaître dans le Padas brun VIII, ainsi que dans le Padas rouge X (bien que moins), de l'oxyde de fer cristallin, tandis que le Padas jaune IX ne contenait que de l'oxyde de fer amorphe. Or, les Padas rouge et brun donnaient encore assez bien d'oxyde de fer dans l'extrait c.

	Padas rouge	Padas brun
$Fe^2O^3$	0,8 %	1,35 %
Par mol. $Al^2O^3$	0,63 mol.	0,22 mol.

La possibilité subsiste donc qu'un silicate de fer est combiné au silicate d'aluminium, ce qu'un examen plus détaillé devra éclaircir.

<sup>2)</sup> Ils ont été trouvés dans les concrétions tuberculeuses de grains de sable du diluvium avec du fer spathique microcristallin. Ces rognons se trouvaient dans une couche de sable de 1,25 m., sous une couche de tourbe de 1,5 m., dans le voisinage du village de Sellingen (province de Groningue, Hollande), à la frontière hollando-allemande. (Le minerai des marais sous les hautes tourbières de Sellingen et dans celles de Valthermond; communication faite à l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam, par M. G. REINDERS et par moi-même, dans la séance du 29 déc. 1900).

<sup>3)</sup> Une quantité de minces écailles superposées, comme dans la variété de minerai de fer que les Allemands appellent Glaskopf, qui montrent entre nicols croisés une croix sphérolitique indiquant une structure finement fibro-radiée. (BAUER, pp. 126 et 128).

le  $Fe^2O^3$  se rencontre isomorphiquement mélangé avec de l'hydrargillite; ainsi qu'il pouvait s'y attendre, le résultat d'un examen microscopique était fort douteux. L'agrégat finement pailleté est notamment absolument incolore. Je ferai remarquer qu'un mélange isomorphe n'est possible que pour l'état cristallin. On doit distinguer un mélange isomorphe dans une structure cristalline (cristal mixte) d'un mélange de substances amorphes. Dans les cristaux mixtes on doit considérer les éléments constitutifs comme des matériaux différents dans l'édifice cristallin. Dans les mélanges amorphes ou complexes les éléments constitutifs sont agglutinés dans des rapports quelconques et forment des combinaisons d'absorption.

Jusqu'à présent nous ne connaissons que de l'hydrargillite cristalline ( $Al^2O^3 \cdot 3H^2O$ ) exempte de  $Fe^2O^3$ , observable au microscope. L'oxyde de fer y est souvent juxtaposé ou accumulé dans des veines et des cavités dans l'hydrargillite. Pour le moment je tiens pour fort peu probable l'existence de cristaux mixtes de  $Al^2O^3 \cdot 3H^2O$  et  $Fe^2O^3 \cdot 3H^2O$ . Par contre, il se peut qu'il existe des combinaisons amorphes, hydratées, de  $Fe^2O^3$  avec de l'alumine pauvre en silice.

#### IX. LA TENEUR EN EAU DE L'OXYDE DE FER.

Combien d'eau l'oxyde de fer libre contient-il dans un sol sec ?

L'hydrogel de  $Fe^2O^3$ , précipité par l'ammonium dans une solution diluée d'un sel de  $Fe^2O^3$ , contient une grande quantité d'eau qui est absorbée et ne répond donc à aucune formule chimique. Le gel, même exprimé, contient encore  $\pm 20$  mol.  $H^2O$  (80 %), et après compression entre deux feuilles de papier à filtrer, 7<sup>5</sup> à 5 mol.  $H^2O$ . Il paraît alors sec, mais, exposé à l'air pendant cinq années, il perd encore de l'eau jusqu'à  $\pm 3,5$  mol. Ce que j'ai dit de l'hydrogel de l'alumine (p. 219), s'applique aussi à celui de l'oxyde de fer. Par l'exposition à de basses tensions de vapeur, il perd de l'eau et se met en équilibre avec cette tension, ainsi que je l'ai fait voir par de nombreuses déterminations. En même temps il se modifie. Même quand il contient encore  $\pm 5$  mol.  $H^2O$  et qu'on l'abandonne à l'air, ou qu'on le conserve sous l'eau pendant plusieurs années, il se modifie petit à petit et perd sa faculté

d'absorption <sup>1)</sup>, ce qui fait que placé dans l'air, ou dans une enceinte saturée de vapeur d'eau, il ne récupère qu'une partie de l'eau qu'il a perdue <sup>2)</sup>.

Or, si l'hydrogel de  $Fe^2O^3$ , préparé au moyen d'une solution d'un sel de fer, perd tant d'eau au bout de quelque temps, on ne peut pas s'attendre à ce que l'oxyde de fer amorphe contenu dans le sol, produit par la décomposition des roches ou formé par oxydation et déposé par une solution de  $FeO$ , ait une forte teneur en eau (plus de  $\pm 1$  mol.), ou du moins la retienne au-dessus de  $100^\circ$ .

Le tableau suivant fait connaître la quantité de mol. d'eau, par mol. de  $Fe^2O^3$ , que les terrains latéritiques riches en fer abandonnent à l'acide sulfurique et à  $100^\circ$ .

	Latérite XVII très ferrugineuse			Latérite XVIII			Latérite diorit. XIX		
	$Fe^2O^3$	Perte d'eau		$Fe^2O^3$	Perte d'eau		$Fe^2O^3$	Perte d'eau	
		à l'airsec.	à $130^\circ$		à l'airsec.	à $110^\circ$		à l'airsec.	à $110^\circ$
%	42,9	1,20	0,6	35,7	1,6	3,1	27	0,6 <sup>3</sup>	1,4 <sup>3</sup>
Mol.	26,6	7	3,3	22,3	9	17	15,5	3	8
Rapp.	<b>1</b>	<b>0,2<sup>6</sup></b>	<b>0,1<sup>3</sup></b>	<b>1</b>	<b>0,4</b>	<b>0,7<sup>6</sup></b>	<b>1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5<sup>2</sup></b>

Dans la latérite la plus riche en fer le rapport de  $H^2O$  à  $Fe^2O^3$  n'atteint que  $0,2^6 + 0,1^3 = 0,5$  et dans XVIII  $0,4 + 0,7^6 = 1,2$ . Comme la plus grande partie de cette eau, que l'on doit considérer comme eau d'absorption, doit provenir de la partie amorphe du S. D. (notamment dans XVIII), il s'ensuit que dans la latérite l'oxyde de fer ne contient

<sup>1)</sup> Die isotherme des kolloidalen  $Fe_2O_3$  bei  $15^\circ$ ; *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 30, 185, 1899. Der Hydrogel und das kristallinische Hydrat von  $Fe_2O_3$ ; *Journ. f. prakt. Chem.*, 46, 497, 1892. L'hydrogel de  $Fe^2O^3$ ; *Rec. trav. chim. Pays-Bas.*, 7, 106, 1888.

<sup>2)</sup> P. ex.                    à l'air                    à l'air sec                    à  $100^\circ$   
 Fraîchement préparé     $\pm 4,5$                     1,6                    1,3<sup>7</sup>  
 Après 6 ans                3,4                    1,05                    0,8<sup>1</sup>  
 Après 16 ans              1,7                    0,7<sup>2</sup>                    0,5<sup>1</sup>  
 7 ans sous l'eau            4,4 (après avoir été essuyé  
     rapidement avec du  
     papier buvard).            1,1



pas même une demi-mol. de  $H^2O$  faiblement combinée. Puisque de l'oxyde de fer amorphe, tel qu'il se forme aux dépens de l'hydrogel, contient 1,4 mol.  $H^2O$  à l'état frais et à  $100^\circ$  et moins de 1,0  $H^2O$  après la transformation qu'il subit continuellement, on peut admettre qu'en général on doit attribuer à l'oxyde de fer (dans les terres latéritiques et dans beaucoup d'autres encore) une teneur en eau à peine supérieure à 1 mol., et à  $100^\circ$  plutôt moins que plus d'une molécule. Cette conclusion est confirmée par les considérations à la p. 221, puisque, partant de cette hypothèse, nous avons trouvé pour l'hydrargillite cristalline dans les latérites dioritique et granitique une teneur de 3 mol.  $H^2O$ . Bien que j'accorde qu'il y a des terrains où le  $Fe^2O^3$  libre, amorphe, contient plus de 1 mol.  $H^2O$  <sup>1)</sup>, notamment quand on y ajoute l'eau faiblement combinée, les déterminations antérieures de la teneur en eau ne permettent pas de faire des calculs à ce sujet. Je remarquerai uniquement que la limonite contient  $1\frac{1}{2}$  mol.  $H^2O$  et que l'oxyde de fer du Padas jaune clair retient, selon toute probabilité, plus d'eau que les variétés rouge et brune <sup>2)</sup>.

Quand l'oxyde de fer devient cristallin dans certaines circonstances, encore inconnues jusqu'ici, ainsi que nous l'avons déjà observé à propos de l'alumine, il peut combiner chimiquement 1 ou 2 ou même 3 mol.  $H^2O$ . La goethite a pour formule chimique  $Fe^2O^3 \cdot H^2O$ ; elle est stable jusqu'à  $300^\circ$ , comme je l'ai constaté antérieurement.

<sup>1)</sup> L'oxyde de fer du Padas jaune clair (6,7%  $Fe^2O^3$ ) contient probablement plus de 1 mol. d'eau faiblement combinée, qu'il abandonne en partie à l'acide sulfurique à  $15^\circ$ , en partie aussi par chauffage à  $100^\circ$ . Les Padas rouge (14%  $Fe^2O^3$ ) et brun (8,7%  $Fe^2O^3$ ) contiennent plus de  $Fe^2O^3$  que la variété jaune et cependant il perdent beaucoup moins d'eau par l'acide sulfurique et à  $100^\circ$ . Cela s'accorderait avec la manière de voir de M. BAUER, qui est d'avis que la teneur en eau de l' $Fe^2O^3$  du sol peut être très variable, et que ce serait là la cause des colorations jaune et rouge. Malheureusement, pour soumettre cette hypothèse à l'épreuve, de bonnes déterminations de la quantité d'eau font encore défaut. La couleur est aussi influencée par la quantité d'oxyde de fer et par son mélange avec de l'argile; elle doit notamment être une autre quand l'oxyde de fer est accumulé par places que quand cet oxyde tapisse uniformément d'une couche mince les fines particules du sol.

<sup>2)</sup> Jusqu'à quel point la turgite, la pyrrhosidérite, la xanthosidérite et la limnite, auxquelles on attribue comme formule chimique 1 mol.  $Fe^2O^3$  avec respectivement  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 et 3 mol.  $H^2O$ , sont de véritables combinaisons chimiques cristallines, voilà ce qu'un examen plus approfondi doit encore apprendre.

## X. LA PLASTICITÉ.

Quelle est la cause de la plasticité?

MM. BAUER et DUBOIS prétendent que la *latérite* n'est pas plastique. M. DUBOIS fait pourtant remarquer que l'on connaît des degrés intermédiaires que l'on pourrait appeler argile ou limon. La latérite XIV est plastique.

L'argile alluviale ordinaire est plastique, non seulement dans les climats tempérés, mais même dans les contrées tropicales; elle l'est d'autant plus qu'elle contient plus de S. D. Le rapport est 5 à 2,7  $SiO^2$ .

Le Padas qui contient, à côté d'un S. D. pauvre en silice, une quantité considérable de S. D. (chlorh.) avec le rapport 3 à 2,5  $SiO^2$ , n'est toutefois pas plastique. Les terres latéritiques et la terre de Déli XIII, aussi bien celles qui contiennent beaucoup d'hydrargillite (XVIII à XX) que celles qui contiennent beaucoup de S. D. pauvre en  $SiO^2$  (XV à XVII), ne sont pas plastiques <sup>1)</sup>. Par contre la terre de Déli XIII l'est un peu et contient dans le S. D. une portion kaolineuse. La latérite XIV est très plastique, bien qu'elle contienne dans le S. D. beaucoup de silicate pauvre en silice et aussi beaucoup de S. D. avec le rapport 1,6  $SiO^2$ , dont une grande partie est soluble dans l'acide sulfurique.

Il n'y a donc pas encore moyen d'établir une relation entre la plasticité et la composition du S. D.; tout ce que l'on sait, c'est que l'hydrargillite et le S. D. avec une proportion de silice plus petite que 1 ne sont pas plastiques. La cause de la plasticité nous échappe donc encore.

## XI. LA CONSTITUTION DU SILICATE DE MÉTAMORPHISME.

Comment doit-on se figurer la constitution du S. D.? Ce n'est certainement pas un mélange de combinaisons chimiques  $(SiO^2)^m (Al^2O^3)^n (MO)^o (H^2O)^p$  (où  $m, n, o$  et  $p$  représentent des nombres entiers et sim-

<sup>1)</sup> M. SCHLÖSING aussi a observé qu'une alumine libre ou pauvre en silice n'est pas plastique.

ples, mais variables d'une combinaison à une autre), qui se formeraient successivement aux dépens du silicate cristallin, pendant que  $m$  et  $o$  diminueraient continuellement et que de l'eau serait absorbée <sup>1)</sup>. En effet cette conception d'un mélange de véritables combinaisons chimiques n'est pas admissible telle quelle sous cette forme. Le S. D. devrait alors se dissoudre, dans divers réactifs, suivant les diverses combinaisons dont la composition est constante.

Il se comporte au contraire comme un mélange complexe de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et de petites quantités de bases alcalines dans des proportions indéterminées. De pareils complexes se présentent souvent, mais nous ne savons pas donner d'explication ni de leur nature ni de leur composition. Pour le moment nous ne pouvons faire autre chose qu'indiquer quels sont les autres phénomènes et les autres états où se rencontrent aussi des mélanges complexes dans des rapports indéterminés, et avec lesquels le processus du métamorphisme et ses produits présentent de l'analogie.

J'indiquerai en premier lieu la dissociation d'un hydrate chimique à haute température, telle que je l'ai observée pour les hydroxydes d'aluminium et de béryllium cristallins. Comme pour les véritables hydrates, leur composition est constante entre certaines limites de température et de tension de vapeur de l'eau. Le premier de ces hydroxydes commence à perdre de l'eau à 170°, le second à 210°, en devenant amorphes. Cette décomposition s'avance graduellement à mesure que la température s'élève, sans qu'il se forme, à une certaine température, un hydrate inférieur déterminé <sup>2)</sup>. Ici la décomposition n'a pas lieu par sauts brusques, comme cela a lieu pour les vrais hydrates <sup>3)</sup>, mais elle est continue. La composition se modifie donc aussi d'une façon continue. Les propriétés de la combinaison *devenue amorphe* sont devenues semblables à celles des hydrogels de  $Al_2O_3$  et  $BeO$ , puisque la récupération de l'eau, tout comme sa perte, dépendent d'une manière *continue* de la

<sup>1)</sup> MO signifie  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $FeO$ .

<sup>2)</sup> 3<sup>me</sup> mémoire. Umsetzung der Kristall-Hydrate in amorphe Substanzen. *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 18, 126—128, 1898.

<sup>3)</sup> C. à d. aussi longtemps qu'ils sont de véritables hydrates et ne sont pas encore devenus amorphes. Cela est dûment prouvé pour les hydrates supérieurs de  $Ba(OH)_2$ , pour plusieurs sels etc.

température, de la tension de vapeur de l'eau et des modifications de la substance amorphe <sup>1)</sup>.

En second lieu je parlerai des produits de décomposition par l'eau des sels cristallins, quand il paraît se former, par une perte graduelle d'acide ou de base, non des substances cristallines, mais un complexe indéterminé. C'est ce qui arrive avec des sels de bismuth, d'antimoine et d'autres encore. Dans certaines circonstances ils peuvent reprendre l'état cristallin avec une composition déterminée.

En troisième lieu, on peut se demander jusqu'à quel point les produits indéterminés de la décomposition présentent quelque analogie avec les combinaisons d'absorption (ou avec les solutions solides), dont j'ai déjà maintes fois décrit la nature et les propriétés <sup>2)</sup>. Ces combinaisons prennent naissance p. ex. quand deux ou plusieurs colloïdes à l'état de sol sont mélangés en proportions indéterminées et se gélatinisent, de manière à former, non des combinaisons chimiques suivant des rapports déterminés, mais des combinaisons d'absorption en des proportions indéterminées (agglutinations), — p. ex. de  $SiO_2$  avec  $Al_2O_3$  ou  $Fe_2O_3$ , ou avec tous les deux, à l'état de gel <sup>3)</sup>. Cette union des gels est de tout autre nature qu'une véritable combinaison chimique  $(SiO_2)^m (Al_2O_3)^n$

<sup>1)</sup> Suivant la modification qu'ils ont subie par le chauffage, et d'autres circonstances encore, ces corps absorbent dans la vapeur d'eau, sous chaque tension de vapeur, une quantité d'eau différente, sans qu'on puisse constater un rapport moléculaire simple. Voir le tableau XVIII dans mon troisième travail sur l'absorption, p. 146. Il est difficile d'admettre qu'en perdant de l'eau sous l'action de la chaleur l'oxyde se polymérise continuellement de plus en plus, de sorte qu'un nombre de molécules d'oxyde de plus en plus grand serait chimiquement combiné à 1 mol.  $H^2O$ , et que l'hydrate chauffé deviendrait un mélange de polymères hydratés qui, par la récupération de l'eau, donneraient des polymères à degré d'hydratation plus élevé.

<sup>2)</sup> Ces propriétés sont: Etat amorphe de la composante absorbante. Pas de rapport conforme aux équivalents entre les composantes.

Une composition dépendante de la structure de la composante amorphe et des transformations qu'elle a subies.

Une composition non homogène, mais dépendante de façon continue de la température et de la quantité, dans la solution, de la substance absorbée (de la pression dans le cas d'un gaz).

Une force de combinaison diminuant — ou augmentant — graduellement à mesure qu'une des composantes augmente — ou diminue.

Voir mes travaux antérieurs et le dernier mémoire, le 6<sup>me</sup>: Die Absorption von Stoffen aus Lösungen, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 23, 321—372, 1900.

<sup>3)</sup> *Ibidem*, p. 333—334.

ou  $(SiO_2)^m (Fe_2O_3)^n$  etc., (où  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers simples) qui peut prendre une forme cristalline. Il peut encore se former des combinaisons d'absorption entre des colloïdes et des électrolytes, quand des gels enlèvent des acides, des bases, des sels etc. à des solutions. On peut obtenir de cette manière des combinaisons complexes qui contiennent diverses composantes à l'état amorphe (p. ex.  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  etc.), et qui ont absorbé en outre, à l'état d'ions ou de sels, divers électrolytes, notamment en des quantités qui dépendent de la concentration de la solution aux dépens de laquelle ces substances ont été absorbées <sup>1)</sup>).

De pareils complexes se présentent dans la nature, sans aucun doute. J'indiquerai en particulier les bols blanc et rouge. Un examen détaillé des produits de métamorphisme à ce point de vue me paraît du plus haut intérêt, parce qu'il fera mieux connaître leur constitution. Il va de soi que dans la décomposition il peut se former, à côté des produits amorphes, des combinaisons chimiques cristallines. L'hydrargillite en est une preuve, et il y en a encore beaucoup d'autres, comme le fer spathique (sidérose), la vivianite, le silicate ferrique etc.

---

<sup>1)</sup> Dernièrement M. BILTZ a publié des recherches très importantes sur ces combinaisons d'absorption sous les titres: Ueber die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe (*Ber. deutsch. chem. Ges.*, 37, 1095, 1904); Das Verhalten einiger anorganischen Kolloide zur Faser (*Ibidem*, p. 1766); Ueber die Einwirkung von  $As_2O_3$  auf frischem Hydrogel von  $Fe_2O_3$  (*Ibidem*, p. 3138); Ein Versuch zur Deutung der Agglutinationvorgänge (*Gött. Nachr.*, 1904, 1). Il y dit que „tous les produits, formés par la réunion de gels ou de sols, entre eux ou avec des cristalloïdes ou des électrolytes, doivent être considérés comme des combinaisons d'absorption, pour autant que ce ne sont pas indubitablement de véritables combinaisons chimiques. La cause de leur formation doit être cherchée en première ligne dans l'état physique des substances colloïdes.” Je suis heureux de voir que M. BILTZ est arrivé dans ses recherches aux mêmes idées que celles que j'ai défendues depuis 1888, car j'ai été le premier à admettre l'existence de combinaisons d'absorption (ou d'adsorption), que j'ai caractérisées et décrites. M. ZACHARIAS considère aussi comme absorbives les combinaisons de matières colorantes avec des fibres textiles (*Zur Chemie der Textilfasern, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie*, 2, Heft 12, 1903), et M. G. GALEOTTI, en se basant sur ses recherches, décrit et caractérise comme combinaisons d'absorption ce qu'on appelle les combinaisons métalliques des matières albuminoïdes (HOPPE SEYLER, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 40, 492, 1904). Voir aussi les articles de MM. VICTOR HENRI et ANDRÉ MEIJER: „L'état actuel de nos connaissances sur les colloïdes,” dans la *Revue générale des Sciences* 1904, nos 22, 23 et 24, surtout page 1081.

## XII. LE PROCESSUS DU MÉTAMORPHISME.

Il est suffisamment prouvé par tout ce qui précède qu'il y a divers degrés dans le métamorphisme.

La nouvelle découverte, que ce processus peut donner naissance, dans la latérite, à de l'alumine libre, a suscité la question de savoir quelle en peut être la cause, la composition primitive du silicate, ou le climat, ou les deux facteurs à la fois.

Il semble admissible qu'une décomposition donnant naissance à un S. D. pauvre en silice soit propre à des roches comme le diorite et le diabase, qui contiennent des plagioclases, de la hornblende, du mica etc. C'est réellement de pareilles roches que la latérite est issue, et en même temps s'accorde avec cette manière de voir l'accumulation d'oxyde de fer dans la plupart des latérites et le fait que l'hydrargillite présente encore souvent la structure de la hornblende. Toutefois le fait, que la latérite granitique des îles Seychelles est issue du granite à son gisement primaire, prouverait d'après M. BAUER que des feldspaths normaux peuvent aussi subir une décomposition aboutissant à un hydrate d'alumine cristallin, complètement exempt de silice.

Voilà pourquoi on s'est demandé si 1° le climat des régions tropicales ne serait pas nécessaire pour ce métamorphisme, et 2° si la bauxite, que l'on trouve aussi dans des zones tempérées, ne s'est pas formée à une période reculée, alors qu'il régnait à cet endroit un climat tropical.

Il est à remarquer pourtant que sous les tropiques on rencontre aussi un S. D. avec le rapport  $\pm 3$ , et il n'est pas prouvé que ce S. D. provient partout de granite. En second lieu il n'est pas du tout démontré qu'un S. D. avec un rapport 2 à 0 ne se forme pas dans des zones tempérées.

Au contraire; M. BAUER dit que „dans les derniers temps on a maintes fois trouvé l'hydrargillite dans les produits de décomposition des feldspaths de plus d'une roche, et il est fort probable que cette occurrence n'est pas très rare; mais on a souvent confondu l'hydrargillite avec du kaolin". D'ailleurs, les deux produits de décomposition sont souvent présents l'un à côté de l'autre, ainsi que M. BAUER l'a fait observer pour la bauxite du Vogelsberg: les fragments de bauxite

gisent dans une argile qui provient également de la décomposition d'une roche basaltique. Les deux processus ont donc eu lieu au même endroit. Les recherches précédentes ont appris que non seulement l'hydrargillite, mais encore de l'alumine pauvre en silice, se rencontrent souvent à côté de l'argile ordinaire (BAUER).

On a fait aussi des hypothèses relativement au processus de décomposition qui a donné naissance à la latérite. M. LIEBRICH a émis l'opinion (et M. G. C. DUBOIS en fait aussi mention) que de la pyrite existe dans les roches primitives et donne naissance à la latérite primaire (éluviale). Par l'oxydation de la pyrite il se forme de l'acide sulfurique qui dissout l'alumine et la transporte pour la déposer ailleurs sous forme de concrétions. Ou bien il se forme (suivant M. DUBOIS) aux dépens du silicate un produit plus riche en  $Al^2O^3$ . Ce produit doit alors se transformer en alumine sous l'action d'eau chargée de carbonates alcalins. A cette opinion, M. BAUER oppose le fait que dans la latérite des îles Seychelles l'hydrargillite ne se présente pas en concrétions, mais a conservé la structure primitive du silicate d'où elle est issue. On n'a d'ailleurs constaté aucune des réactions mentionnées.

Le fait que des géologues émettent de pareilles conjectures qui, a proprement parler, sont assez fantaisistes <sup>1)</sup>, prouve bien combien les processus du métamorphisme sont encore peu connus, non seulement pour ce qui regarde la formation de la latérite, mais même pour celle de l'argile. Nous nous en rendons compte le mieux en remarquant que presque toutes les questions sont restées sans réponse.

La décomposition de l'argile alluviale ordinaire s'arrête-t-elle à  $\pm 4$  à  $\mathfrak{3}$  ou  $\pm \mathfrak{3}$  à  $2,5$ ? Ou bien encore ces deux résidus se transforment-ils lentement l'un dans l'autre? En d'autres termes, le processus de décomposition, et par conséquent l'enrichissement en alumine, continuent-ils toujours? Et si tel est le cas, la décomposition actuelle a-t-elle peut-être lieu si lentement que nous ne nous en apercevons pas? Ces rapports sont-ils en quelque sorte des points de repos dans la décomposition des feldspaths normaux, parce que l'argile a été soustraite aux agents auxquels elle était exposée au lieu primitif de formation? Les diorites, les diabases et les anamésites peuvent-ils fournir un S. D. qui perd sa silice beaucoup plus rapidement? Quelle distinction y a-t-il à faire entre

---

<sup>1)</sup> Il y a bien d'autres processus que l'on pourrait se figurer, et avec tout autant de raison d'être, aussi longtemps que les observations font défaut.

la portion kaolinique du S. D. et celle qui est soluble dans l'acide chlorhydrique? La première partie peut-elle oui ou non passer graduellement dans la seconde? Cette transformation, ou la transformation inverse, s'opère-t-elle encore? Sont-ce des produits de décomposition d'un même feldspath ou de feldspaths différents? Peut-il s'opérer sur les produits de la décomposition des actions métamorphiques qui modifient leur composition? Les argiles et les latérites sont-elles des mélanges de certains degrés de décomposition, ou bien sont-elles constituées, à l'endroit d'origine, par un mélange de produits à transition graduelle?

Comme il est probable qu'un feldspath peut se décomposer aussi bien en un S. D. I et II qu'en un S. D. III et IV, nous devons avouer que nous ne savons encore rien des circonstances et des facteurs qui font que la décomposition peut atteindre des degrés aussi différents, et que nous ignorons également où reste l'énorme quantité de silice mise en liberté par la formation de latérite. Tout ce que nous savons c'est que, comme dit M. DUBOIS, il se manifeste dans le processus de la décomposition une tendance à transformer graduellement le silicate en hydrargillite, et il est probable qu'il peut se former en même temps des dépôts de quartz, et que des silicates secondaires peuvent prendre naissance.

---

Les résultats et les considérations qui précèdent, que je considère comme de très modestes contributions à la connaissance des terrains de métamorphisme et des processus qui leur ont donné naissance, et qui ont suggéré mainte question restée sans réponse, font qu'il serait à mon avis fort désirable qu'on commençât par faire des analyses nombreuses et précises des silicates de métamorphisme, notamment au premier endroit de formation, dans les divers terrains, sous divers climats, et dans divers états de décomposition. Les résultats ainsi obtenus devraient être comparés avec la composition de la roche d'où les produits sont issus. Avec cela une détermination des quantités de silice et de bases alcalines dans les produits de décomposition serait de toute nécessité. Peut-être la méthode que j'ai suivie rendra-t-elle de bons services dans une pareille étude.

---



APPENDICE.

Tout récemment <sup>1)</sup> M. PAUL ROHLAND s'est occupé de la plasticité des argiles. Comme cause de cette propriété il admet une combinaison particulière de substances colloïdales dissoutes dans la masse porcellanique ou argileuse avec la substance argileuse proprement dite (qui serait à l'état de pureté absolu  $Al^2O^3 \cdot 2(SiO^2) \cdot 2(H^2O)$ ). Comme telles il nomme la silice, l'alumine et des substances organiques. La combinaison particulière, admise par M. ROHLAND, devrait être certainement une agglutination, c. à d. une combinaison d'absorption, et l'élimination de ces matières colloïdes devrait faire disparaître la propriété de la plasticité. Si toutefois de la silice et de l'alumine libre existent en général dans les argiles *plastiques*, et le cas échéant en quantités suffisantes, voilà une question qui n'a pas encore été examinée. D'après ce qui précède les latérites, même quand elles contiennent de l'alumine colloïdale libre ou de l' $Al^2O^3$  pauvre en silice, ne sont généralement pas plastiques. Il me semble plutôt que la plasticité est une propriété du silicate de métamorphisme même, mais que les circonstances dans lesquelles elle se manifeste nous échappent encore complètement.

TABLEAUX DES ANALYSES.

1. Loess.

Tableau I. *Loess.* <sup>1)</sup>

Hollande. A près d'Elsloo (prov. de Limbourg) à 3 m de profondeur; B sous la couche arable du Zypenberg près de Velp, province de Gueldre.

Extrait	A		B	
	% $Al^2O^3$	Rapport	% $Al^2O^3$	Rapport
a	1,8 <sup>*</sup>	3,7	1,2 <sup>*</sup>	3,2
c	2,3	3,4	0,9	3,5
Ac. sulf.	1,7	2,0	0,6	2,5

<sup>1)</sup> Analyse détaillée faite sous ma direction par M. H. W. WOUDESTRA, cand. en sc. chim.; *Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 7, (1900), 2. sect., n° 3.

## 2. Terrains argileux de Hollande, Java, Suriname.

Tableau II. *Argile légère.*<sup>1)</sup>

Hollande. Vase du Wieringermeer, près de la province de Hollande septentrionale.

Tableau III. *Argile plus lourde.*<sup>2)</sup>

Hollande, province de Groningue, près de Middelstum.

	II		III	
a	( $\frac{1}{2}$ h.) 0,8 <sup>a</sup>	5	(1 h.) 2,6 <sup>7</sup>	4,6
c	1,7 <sup>a</sup>	4,6	3,14 <sup>a</sup>	6,8 (?)
Ac. sulf.	3,0	2,4	5,9	2,2

Tableau IV. *Argile lourde.*<sup>3)</sup>

Hollande. Limon frais du golfe de l'Y avant son assèchement.

Tableau V. *Argile lourde.*<sup>4)</sup>

Java. Terrain cultivé dans le voisinage du fleuve Kening, résidence Rembang.

	IV		V	
a ( $\frac{1}{2}$ h.)	1,8 <sup>a</sup>	3,1 <sup>1</sup>	}	6,9
c	4,4 <sup>a</sup>	3,1 <sup>1</sup>		
Ac. sulf.	5,0	2,2	4,2	2,0 <sup>1</sup>

Tableau VI. *Argile lourde.*Suriname<sup>5)</sup>. Terre nouvellement défrichée. Plantation de cacao Margarethenburg sur les bords de la Nickerie, dans le voisinage de la côte.

Extrait	VI 1. Analyse.		Extrait	VI 2. Analyse.	
	% Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dissous	Rapport		% Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dissous	Rapport
a ( $\frac{1}{2}$ h.)	1,4	1,3	a ( $\frac{1}{2}$ h.)	2,6	1,8
b	3,0	2,8	b {	8,0	2,7
c <sub>1</sub>	7,0	2,7			
c <sub>2</sub>	2,2	2,7 <sup>7</sup>	c	3,6	2,8
Ac. sulf.	8,8	2,0	Ac. sulf.	7,9	2,0

<sup>1)</sup> Analyse détaillée dans *L. V.-St.* 37, 250—255, 1889.<sup>2)</sup> Cette analyse est de M. SJOLLEMA; elle a été faite suivant ma méthode.<sup>3)</sup> Analyse détaillée dans *L. V.-St.* 37, 241—249, 1889.<sup>4)</sup> Analyse détaillée dans *L. V.-St.* 37, 274—278, 1889.<sup>5)</sup> Analyses détaillées VI et VII, *Landbouwkundig Tijdschrift* 1903, p. 314—355. Groningue, J. B. WOLTERS.

Tableau VII. *Argile lourde.*

Suriname. Terre cultivée durant de nombreuses années. Plantation de cacao Leliendaal, sur les bords de la Commewyne dans le voisinage de la côte.

Extrait	% $Al^2O^2$ dissous	Rapport
a (1/4 h.)	1,0	1,2 <sup>s</sup>
b	1,9	3,0
c <sub>1</sub>	4,9	3,2
c <sub>2</sub>	3,1	2,2?
Ac. sulf.	11,7	2,0

3. Padas de Java.

Padas non plastique, un conglomérat de fines particules reliées par un ciment. D'origine volcanique.

Tableau VIII.

Java. Résidence Tegal, près de Diati Basang. Couleur brune. Conglomérat de petits fragments, très dur.

Extrait	% $Al^2O^2$ dissous	Rapport	%.						Ensemble %.		
			$SiO^2$	$Fe^2O^2$	$CaO$	$MgO$	$K^2O$	$Na^2O$			
$k_1$ (5 min.)	0,5	3,0	0,9 <sup>s</sup>							$SiO^2$	23,3
$k_2$ (30 n)	2,8	1,3	2,2			0,5 <sup>s</sup>	0,5			$Al^2O^2$	14,0
a (5 n)	1,7	3,0	3,1 <sup>o</sup>	2,2 <sup>o</sup>						$Fe^2O^2$	8,7
$b_1$ (5 n)	1,4	3,1	2,6 <sup>1</sup>	2,1 <sup>o</sup>		0,8	0,4 <sup>s</sup>			$CaO$	1,5
$b_2$ (30 n)	3,2	3,3	6,3 <sup>s</sup>	3,5 <sup>s</sup>						$MgO$	1,0
c	2,4	3,8	5,4 <sup>o</sup>	0,8 <sup>o</sup>						Alcal.	0,5
Ac. sulf.	2,0	2,2	2,7 <sup>1</sup>	peu	0,1 <sup>s</sup>	0,0 <sup>o</sup>				Insoluble	41,2
Somme:	14,0		23,3	8,7	1,5	1,0	0,2	± 0,3		Eau	
										α 6,0	10,0
										β 0,8	
										γ 3,2	
											100,2

α Cédé à l'acide sulfurique.  
 β Perte à 100°.  
 γ Perte par incinération.

Tableau IX.

Jaune clair. Résidence Preanger Regentschappen. District Bandung près de  
Lembang-Dediung, Brungkulen. Conglomérat fin et meuble.

Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Rap- port	%					Ensemble %
			$SiO^2$	$Fe^2O^3$	$CaO$	$MgO$	$K^2O$	
$k_1$ ( 5 min.)	4,0	<b>0,3</b>	0,7 <sup>a</sup>					$SiO^2$ 15,0
$k_2$ (30 " )	1,9	<b>0,9</b>	1,0 <sup>a</sup>					$Al^2O^3$ 15,1
$a$ (10 " )	6,0	<b>2,5</b>	8,8 <sup>o</sup>	5,7 <sup>a</sup>	0,3	0,1 <sup>a</sup>	0,2	$Fe^2O^3$ 6,7
$b$ (20 " )	1,3	<b>2,5</b>	1,9	0,9 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>		$CaO$ 1,0
$c$	1,6	<b>2,7</b>	2,5	0,0 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>		$MgO$ 0,4
Ac. sulf.	0,3		15,0					Alc. —
Déposé:	15,1	<b>2,5</b>	4,4 <sup>a</sup>					Déposé 7,4
	2,6 <sup>a</sup>				6,7	1,0	0,4	± 0,2
								Perte incinér. $\alpha$ 8
								$\beta$ 2 <sup>a</sup>
								$\gamma$ 5 <sup>a</sup>
								16,5
								100,3

Tableau X.

Rouge. Dans le voisinage du Padas IX près de Tjipanas.  
Conglomérat fin et dur.

Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Rap- port	%					Ensemble %
			$SiO^2$	$Fe^2O^3$	$CaO$	$MgO$	$K^2O$	
$k_1$ ( 5 min.)	4,5 <sup>a</sup>	<b>0,77</b>	2,0 <sup>a</sup>					$SiO^2$ 22,2
$k_2$ (30 " )	5,0 <sup>a</sup>	<b>0,77</b>	2,2 <sup>a</sup>					$Al^2O^3$ 24,2
$a$ ( 5 " )	7,2	<b>1,8</b>	7,4 <sup>a</sup>	1,1 <sup>a</sup>	0,3	0,1 <sup>a</sup>	± 0,2	$Fe^2O^3$ 14,1
$b_1$ ( 5 " )	2,8 <sup>a</sup>	<b>2,4</b>	7,3 <sup>a</sup>	6,5 <sup>o</sup>	0,2 <sup>a</sup>	0,1 <sup>o</sup>		$CaO$ 1,1
$b_2$ (30 " )	2,3 <sup>a</sup>			4,8 <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>		$MgO$ 0,7
$c$	1,3 <sup>a</sup>	<b>2,8</b>	1,8 <sup>a</sup>	1,3 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>		$K^2O$ 0,2
Ac. sulf.	0,9 <sup>a</sup>	<b>2,2</b>	1,1 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,0 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>		Insoluble 20,2
Ensemble:	24,2		22,2	14,1	1,1	0,6 <sup>a</sup>	± 0,2	Perte incinér. $\alpha$ 8,3
								$\beta$ 0,8
								$\gamma$ 8,1
								17,2
								99,9

4. Terrains volcaniques.

Tableau XI.

Java <sup>1)</sup>. Résidence Pasourouan. District Malang.  
A. de Gondang Legie, B. de Sirka Anjar, entre les volcans Klout et Semérou.

Extrait	% Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dissous	Rapport	%			Insoluble.
			Humus	Perte incin. α	β et γ	
A						
c	17,28	2,2	3,8	6,8	6,3*	36,5
Ac. sulf.	0,25	±3,6				
B						
c	11,2		3,4	3,7	3,4	56,0

Sanidine avec inclusions vitreuses, 3,2 magnésite, plagioclases, hornblende, magnétite. Grosseur des grains: quelques microns à 0,9 mm.

Tableau XII.

Sol d'une forêt vierge <sup>1)</sup>. Sumatra, résidence Déli, près de Médan; portant pour la première fois une plantation de tabac. Haute teneur en humus. *Brun rouge*.

Première analyse.			Deuxième analyse.		
Extrait	% Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dissous	Rapport	Extrait	% Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dissous	Rapport
a (30 min.)	1,6	} <b>0,9</b>	k <sub>1</sub>	11,75	<b>0,97</b>
a <sub>1</sub> à 100° (30m.)	6,3*		k <sub>2</sub>	12,6	
b	4,5*				
c	12,8*	} <b>2,2</b>		24,35	
Ac. sulf.	25,3 1,2*		} <b>3,2</b>		
Ensemble:	26,6			Insoluble	20,5
			Humus	5,1	
			Perte incin. α	16,2	
			β	} 18,7	
			γ		

<sup>1)</sup> Voir l'analyse détaillée de XI dans *L. V. St.* 37, 269, 1890; de XII p. 258; de XIII p. 265.

Tableau XIII.

Sol d'une forêt vierge <sup>1)</sup>. Sumatra, près de Médan. Couleur grise.

Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Rapport	%	La substance insoluble
$\alpha$ (30 min.)	2,9	<b>2,1</b>	Humus 32,2	Etait comme dans le sol de Déli XII (pas de quartz) 0,9 % magnétite.
"	7,9	<b>2,7</b>	Perte incin. $\alpha$ 7,6 } $\beta$ 6,3 }	
"	10,8			
Ac. sulf.	4,0	<b>2,0</b>	Insoluble 47,7	
	14,8			

## 5. Terrains latéritiques.

Tableau XIV.

Latérite plastique avec peu de  $Fe^2O^3$ . Suriname, rive élevée de la Nickerie inférieure.

1. L'analyse se rapporte à des portions choisies de la terre, qui ne présentaient pas de veines rouges; la seconde à la terre telle qu'elle était recueillie.

## 1. Analyse.

Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Rapport	%				Ensemble %	
			$SiO^2$	$Fe^2O^3$	$CaO$	$MgO$		
$k_2$ $\alpha$ (30 min.)	8,6 <sup>a</sup>	<b>0,3</b>	1,5 <sup>a</sup>	1,3 <sup>a</sup>	0,1 <sup>7</sup>	0,03	K <sup>2</sup> O et Na <sup>2</sup> O pas dét.	SiO <sup>2</sup> 26,0 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 35,9 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 3,8 CaO et MgO 0,5 Insoluble 16,8
	3,9 <sup>a</sup>		4,9 <sup>a</sup>					
	3,1 <sup>a</sup>	<b>1,6<sup>3</sup></b>	8,9 <sup>a</sup>	2,0 <sup>a</sup>	0,1 <sup>7</sup>	0,04		
	9,3 <sup>a</sup>		10,5 <sup>a</sup>	0,4	peu	peu		
Ac. sulf.	25,0 <sup>a</sup>	<b>1,6<sup>3</sup></b>	26,8	3,8	$\pm 0,4$	$\pm 0,1$	Perte incin. $\alpha$ 2,7 $\beta$ 0,5 <sup>a</sup> $\gamma$ 13,5	16,7
	10,9							
	35,9 <sup>a</sup>							99,8

## 2. Analyse.

$b$	13,6		4,0	6,3	$\pm 0,2$
-----	------	--	-----	-----	-----------

Les 16,7 % insolubles se composaient de: quartz, oligoclase, sillimanite, disthène, zircon et ilménite (fer titané); de l'hydrargillite cristalline n'a pas été observée.

Ensemble

25 %

17 " Perte par incin.

24 " Déposé.

32 " Resté en suspension après dépôt.

98 %

<sup>1)</sup> Voir l'analyse détaillée de XI dans *L. V. St.* 37, 269, 1890; de XII p. 258; de XIII p. 265.

Tableaux XV—XVII.

Trois latérites riches en fer, non plastiques, de Suriname.

Tableau XV.

Terre formée par la décomposition d'un diabase ou d'un diorite.  
Au pied des chutes Avenovero. Gisement secondaire.

Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Rapport $SiO^2:Al^2O^3$	%				Ensemble %
			$SiO^2$	$Fe^2O^3$	$CaO$	$MgO$	
$k_1$ (5 min.)	1,5 <sup>1)</sup>	<b>1,4<sup>4</sup></b>	1,2 <sup>2)</sup>		} 0,3 <sup>3</sup>	} 0,2 <sup>2)</sup>	$SiO^2$ 26,8
$k_2$ (30 "	5,0 <sup>1)</sup>	<b>2,0</b>	5,9 <sup>2)</sup>				$Al^2O^3$ 27,9
$b$ (30 "	6,3 <sup>7)</sup>	<b>1,5<sup>7</sup></b>	5,9 <sup>9)</sup>	13,9			$Fe^2O^3$ 17,8
$c_1$ (30 "	5,2 <sup>0)</sup>	<b>1,4<sup>7</sup></b>	4,5 <sup>0)</sup>	3,0 <sup>2)</sup>	0,2	0,1	$CaO$ 0,8
$c_2$ (30 "	4,0 <sup>2)</sup>	<b>1,4</b>	3,2 <sup>2)</sup>	0,5	0,2	0,0 <sup>2)</sup>	$MgO$ 0,4 <sup>5)</sup>
Ac. sulf.	5,7 <sup>8)</sup>	<b>1,7<sup>3</sup></b>	5,9 <sup>1)</sup>	0,3 <sup>2)</sup>	0,0 <sup>7)</sup>	0,0 <sup>2)</sup>	Alcal. Phosph. p. d.
	27,9		26,8 <sup>1)</sup>	17,8	0,8	0,4 <sup>3)</sup>	Perte incin. $\alpha$ 3,2
							$\beta$ 0,0
							$\gamma$ 12,4
							Insoluble 10,4
							99,7

Tableau XVI.

Terre formée par la décomposition d'un diabase ou d'un diorite.  
Gisement secondaire. Au bord escarpé d'un ruisseau („kreekje”) à la gauche  
de la Blanche Marie.

Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Rapport $SiO^2:Al^2O^3$	%				Ensemble %
			$SiO^2$	$Fe^2O^3$	$CaO$	$MgO$	
$k_1$ (5 min.)	2,6	<b>0,3</b>	0,4 <sup>2)</sup>		} 0,2	} 0,1	$SiO^2$ 17,4
$k_2$ (30 "	8,4	<b>0,4<sup>4</sup></b>	2,2 <sup>2)</sup>				$Al^2O^3$ 26,5
$b$ (30 "	8,0	<b>1,5<sup>3)</sup></b>	7,3 <sup>5)</sup>	11,1 <sup>6)</sup>			$Fe^2O^3$ 11,6
$c$ (30 "	4,2	<b>1,6</b>	4,0 <sup>0)</sup>	0,3 <sup>7)</sup>	p. d.	p. d.	$CaO, MgO \pm 0,5$
Ac. sulf.	3,3	<b>1,7<sup>7)</sup></b>	3,4 <sup>2)</sup>	0,0 <sup>5)</sup>	p. d.	p. d.	Alcal. Phosph. p. d.
	26,5		17,4 <sup>5)</sup>	11,6			Perte incin. $\alpha$ 2,3
							$\beta$ 0,0
							$\gamma$ 12,3
							Insoluble 28,9
							99,5

<sup>1)</sup> Après qu'une première analyse eût fourni uniquement  $k_2$ , et eût donné 6,4%  $Al^2O^3$  et le rapport 2,1, j'ai déterminé, dans une quantité de terre deux fois plus grande (5 gr.), d'abord  $k_1$ , puis  $k_2$ . J'ai donc obtenu dans le premier extrait  $k_1$ , le rapport 1,4, et ce n'est que  $k_2$ , qui a donné une plus forte proportion de silice. La somme de  $k_1$  et  $k_2$ , donne 1,9<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Cette quantité d'oxyde de fer provient en majeure partie de l'ilménite, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Tableau XVII.

Terre très riche en fer, provenant du lit d'un ruisseau au nord de la Blanche Marie.

Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Rapport $SiO^2 : Al^2O^3$	%		Ensemble %
			$SiO^2$	$Fe^2O^3$	
$k_1$ (5 min.)	1,0	<b>1,1<sup>s</sup></b>	0,7 <sup>1</sup>	42,9	$SiO^2$ 6,6
$k_2$ (30 " )	3,2	<b>1,7</b>	3,1 <sup>7</sup>		$Al^2O^3$ 11,4
$b$ (30 " )	7,2 <sup>s</sup>	<b>0,7</b>	2,6 <sup>s</sup>		$Fe^2O^3$ 42,9
	— 11,4 <sup>s</sup>		— 6,6		
$c$	p. d.				Perte incin $\alpha$ 1,2
Ac. sulf.	p. d.				$\beta$ 0,6
					$\gamma$ 11,1
					$P^2O^5$ Bases alcal. p. d.
					c, A. s. et insol. 26,0
					99,8

Ces latérites proviennent de diabase ou de diorite.

Le S. n. D. contient de la sillimanite, du disthène, du zircon, du fer titané et en outre du feldspath (normal) et du quartz. On n'y a pas trouvé d'hydrargillite. Dans XVII les grains sont fortement cimentés les uns aux autres par la grande quantité d'oxyde de fer. Dans XV la cohérence est beaucoup moindre. Ces latérites ne sont pas plastiques.

Dans XV la grosseur des grains est de 2,5 à 11 microns, quelques-uns seulement atteignent 0,3 mm.; les grains de sillimanite sont généralement les plus gros. La terre XIV, dont  $\frac{1}{2}$  du poids est fourni par les parties les plus lourdes contient des grains de quartz plus gros (jusqu'à 0,5 mm.)

Table VIII.

Latérite avec hydrargillite cristallisée. Suriname. District Nickerie.

De la rive droite de la Fallawatra, dans le voisinage de la cascade Cremer.

## 1. Analyse.

Extrait	% $Al^2O^3$	Rapport	%			
			$SiO^2$	$Fe^2O^3$	CaO	MgO
$k_1$ (5 min.)	3,8 0	<b>0,3</b>	0,7 <sup>s</sup>			
$k_2$ (30 " )	14,5	<b>0,2<sup>s</sup></b>	2,1 <sup>7</sup>			
	— 18,3					
$a$ (5 " )	4,0	<b>1,1<sup>s</sup></b>	2,7 <sup>s</sup>	3,1 <sup>s</sup>	0,22	0,1
$b$ (15 " )	6,0 <sup>s</sup>	<b>0,6</b>	2,0	30,0 <sup>s</sup>	0,25	0,1
$c$	1,9	<b>0,7<sup>s</sup></b>	0,8 <sup>s</sup>	2,4 <sup>s</sup>		
	— 12,0					
	30,3		8,5	35,6	0,5	0,2



2. Analyse.

Extrait	% Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Rapport	%	
			SiO <sup>2</sup>	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>
a (30 min.)	6,1 <sup>3</sup>	0,1 <sup>3</sup>	0,4 <sup>5</sup>	17,0
k <sub>1</sub> (5 " )	6,0	0,3 <sup>4</sup>	1,2 <sup>2</sup>	
b (5 " )	6,4 <sup>3</sup>	0,3 <sup>5</sup>	3,0 <sup>1</sup>	
	18,6			16,0
k <sub>1</sub> (30 " )	11,6	0,2 <sup>2</sup>	1,9 <sup>2</sup>	1,6
c	0,9 <sup>5</sup>	1,8	1,0 <sup>5</sup>	
	12,6			
	31,2		7,6	34,6

Ensemble %		Insoluble
1. Analyse	2. Analyse	
SiO <sup>2</sup>	8,5 <sup>3</sup>	7,6
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	30,4	31,2
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	35,7	34,6
CaO	0,5	
MgO	0,2	± 0,5
Silicate	3,1	± 3
Ter titané	3,0	± 4
Insoluble	6,1	19,2
Perte par incin.		
α	3,1	
β	0,9	
γ <sub>1</sub>	0,2	
γ <sub>2</sub>	14,8	
	19,0	
	100,4%	100,1%

Le S. n. D. ne constituait que ± 6,1%, dont la moitié était du fer titané (ilménite).  
Le reste se composait de:  
Un petit peu de quartz,  
de la sillimannite,  
du disthène,  
et du zircon.

Tableaux XIX—XX.

Latérite au gisement primaire. — Iles Seychelles.

Table XIX. Latérite dioritique.

Extrait	% Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dissous	Rapport	%				Ensemble %	Analyse de M. BAUER
			SiO <sup>2</sup>	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	CaO	MgO		
k <sub>1</sub> (30 min.)	23,6	} 0,03 <sup>5</sup>	0,2 <sup>7</sup>				SiO <sup>2</sup> 1,2	?
a (30 " )	2,7		0,2 <sup>3</sup>	5,2	0,1		Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 42,6	49,9
b	7,7	} 0,07 <sup>4</sup>	0,3 <sup>3</sup>	21,1	0,2		Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 27,0	20,1
k <sub>1</sub> (5 " )	1,0		0,1 <sup>5</sup>				CaO, MgO 0,5 <sup>5</sup>	
c	5,7	} 0,06	0,2 <sup>5</sup>	0,7	0,2		Insoluble 3,3	± 3,9
k <sub>1</sub> (5 " )	1,9						α 0,6	
	42,6		1,2 <sup>5</sup>	27,0	0,5	0,01	β 0,3 <sup>5</sup>	25,1
Ac. fluorh.	2,6	0,5	0,6				γ <sub>1</sub> 0,0	
							γ <sub>2</sub> 24,2	26,0
							99,8	99,9%

Tableau XX.  
Latérite granitique.

Extrait	% $Al^2O^3$ dissous	Rapport	%				Ensemble %	Analysé de M. BAUER	
			$SiO^2$	$Fe^2O^3$	$CaO$	$MgO$			
a (20 min.)	7,3 <sup>b</sup>	0,0 <sup>a</sup>	0,6 <sup>a</sup>	0,5 <sup>a</sup>	0,2	Traces	$SiO^2$	2,3 <sup>a</sup>	?
$k_1$ (30 " )	15,3 <sup>a</sup>						$Al^2O^3$	26,0	29,5
b (20 " )	1,3 <sup>a</sup>	0,8 <sup>a</sup>	1,0 <sup>a</sup>	3,2 <sup>a</sup>	0,07	Traces	$Fe^2O^3$	3,8 <sup>a</sup>	4,6
$k_1$ (10 " )	0,8 <sup>a</sup>						$CaO$	0,3	
c	0,8 <sup>a</sup>	1,0	0,5 <sup>a</sup>	Trace	Traces	Traces	Insol.	53,8	49—50
$k_1$	0,2 <sup>a</sup>						$Quartz$		
Ac. fluorh.	26,0 traces		2,3 <sup>a</sup>	3,8 <sup>a</sup>	0,3		$\alpha$ 0,3 <sup>a</sup>	13,9	14,4
							$\beta$ 0,6 <sup>a</sup>		
							$\gamma_1$ 0,0		
							$\gamma_2$ 12,9		
							100,1 <sup>a</sup>	100	

Ce qui ne s'était pas dissous fut enfermé avec de l'acide fluorhydrique et ne contenait plus que des traces insignifiantes d'alumine et de bases; c'était donc du quartz pur.

Tableau XXI—XXIV. Bases alcalines.

Tableau XXI.

Après élimination de  $NaCl$ ,  $MgCl^2$ ,  $CaSO^4$  par l'eau et après soustraction du carbonate de chaux.

Par mol.  $Al^2O^3$ .

		Quant. $Al^2O^3$ de	Dissous par l'ac. chlorh.				Dissous par l'ac. sulf.				
			Mol. $CaO$	Mol. $MgO$	Mol. $K^2O$	Mol. $Na^2O$	Mol. $CaO$	Mol. $MgO$	Mol. $K^2O$	Mol. $Na^2O$	
Argile fraîche déposée sous l'eau de mer.	lourde IV	6,5	A <sup>1)</sup> 0,09 a-c 0,06	1,3 0,5	0,02 0,16	0,02 0,03	5,0	0,01 <sup>a</sup>	0,04	0,14	0,05 <sup>a</sup>
	arénacée II	2,5	A 0,18 a-c 0,24	0,25 0,85	0,06 0,16	0,03 0,1	2,3	0,04	0,11	0,13	0,04
Java V	Argile	6,9	A 0,05	0,07	0,01 <sup>a</sup>	0,02	4,2	0,05	0,04	0,05	0,08
	lourde		a-c 0,22	0,20	0,08	0,07					
Suriname VI	Argile lourde	13,5	A 0,06	0,14	0,09	0,01 <sup>a</sup>	8,8	0,00 <sup>a</sup>	0,06	0,17	0,02
Argile volcanique de Java XI.	Gondang	17 <sup>a</sup>	A 0,05	0,01 <sup>a</sup>	0,03	0,00 <sup>a</sup>					
	Legie		a-c 0,25	0,13	0,09	0,03					
	Sirka Aniar	11 <sup>a</sup>	A 0,04	0,01	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>					
			a-c 0,36	0,29	0,00 <sup>a</sup>	0,04					

<sup>1)</sup> A = Acide acétique.

Tableaux XXII—XXIII.

Bases alcalines dans les extraits successifs.

Tableau XXII.

Argile de Suriname (VI).

% $Al^2O^3$	Rapport de $SiO^2$ en mol.	Extrait	Par mol. $Al^2O^3$			
			Mol. $CaO$	Mol. $MgO$	Mol. $K^2O$	Mol. $Na^2O$
1,2 <sup>s</sup>	1,3	a	0,33	0,83	0,10	} 0,01 <sup>s</sup>
3,4 <sup>s</sup>	2,7	b	0,05	0,32	0,07 <sup>7</sup>	
4,6 <sup>s</sup>	2,7	c <sub>1</sub>	0,02 <sup>7</sup>	0,14	0,08 <sup>s</sup>	
2,5 <sup>s</sup>	2,7	c <sub>2</sub>	0,02 <sup>s</sup>	0,10	0,09 <sup>s</sup>	
1,8 <sup>s</sup>	2,7	c <sub>3</sub>	0,03 <sup>s</sup>	0,08	0,11 <sup>s</sup>	
8,8 <sup>s</sup>	2,0	Ac. sulf.	0,00 <sup>s</sup>	0,06	0,17	0,02 <sup>s</sup>

Tableau XXIII.

	Quantité % de $Al^2O^3$		Mol. $CaO$	Mol. $MgO$	Mol. $K^2O$	Mol. $Na^2O$
Déli, Sumatra Couleur rouge XII	1,6	A	0,37	0,08	0,04	} 0,01 <sup>s</sup>
	6,3	a	0,25	0,11	0,06	
	4,5	a <sub>1</sub>	} 0,02 <sup>s</sup>	0,03	0,01 <sup>s</sup>	
	13,0	b		0,08	0,00 <sup>s</sup>	
		c	0,01	0,03	0,01 <sup>s</sup>	
Déli, Sumatra Couleur grise XII	2,9	a	0,24	0,17	0,02	0,01
	7,9	c	0,10	0,05	0,02 <sup>s</sup>	1,0
Padas jaune IX	11,9	k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , a	0,04	0,04		
	1,3	b	0,5	0,2		
	1,6	c	0,4	0,2		
Padas rouge X	16,7	k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , a	0,04	0,24		
	2,8	b <sub>1</sub>	0,15	0,1		
	2,4	b <sub>2</sub>	0,15	0,15		
	1,3	c	0,17	0,26		
Padas brun VIII	5,0	k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , a	0,2	0,25		
	4,6	b	} 0,3	0,16		
	2,4	c		0,3		

Tableau XXIV.

Quantité pour cent soluble dans l'acide acétique dilué après élimination et soustraction des carbonates, des chlorures et des sulfates.

		% CaO	% MgO	% K <sup>2</sup> O	% Na <sup>2</sup> O
Argile	IV de l'Y	0,27	0,7	0,10	0,11
	II du Wieringermeer	0,39	0,25	0,14 <sup>a</sup>	0,05
	V Rembang (Kening)	0,23	0,14	0,10	0,07
Volc.	XII Déli	0,33	0,05	0,06 <sup>a</sup>	0,03
	XI { Gondang Legie Sirka Aniar	0,42 0,31	0,08 0,06	0,09 0,12	0,01 <sup>a</sup> 0,04 <sup>a</sup>

Tableau XXV.

Teneur en eau du S. D. (dans l'hypothèse qu'à 1 mol Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> dans le sol est combiné ± 1 mol. H<sup>2</sup>O).

		Nombre de mol. H <sup>2</sup> O par mol. Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>				Quand on ne retranche pas l'eau de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>
		$\alpha$	$\beta$	$\beta + \gamma$	$\gamma$	
IV	Argile lourde de l'Y fraîche	2,8		2,1 <sup>7</sup>		2,4 <sup>a</sup>
V	" " Java	2,5		2,1 <sup>7</sup>		2,4 <sup>a</sup>
VI	" " Suriname	1,4		1,3 <sup>a</sup>		1,4
II	Argile arénacée du Wier. Meer (fraîche)	2,8		2,0		2,2
XII	Argile volc. de Déli (coul. rouge)	1,3		2,6 <sup>a</sup>		2,8
XIII	" " Déli ( " grise)	2,8		1,7 <sup>a</sup>		2
XI { A	" " Java	2,0		1,9		2,2
	" " "	1,1		1,4		1,8
IX	Padas de Java (jaune)	± 3	± 1		1,8	2,2
X	" " (rouge)	2	0,2		1,5	1,9
VIII	" " (brun)	2,5		1,2 <sup>a</sup>		1,6
XIV	Argile latéritique de Suriname (plastique)	0,4 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>		2,1	2,2
XVII	" " de Suriname (riche en fer)	0,6		2,9		5,5
XVIII	" " de Suriname (contenant beaucoup d'hydrargillite et beaucoup de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> )	0,3	0,6		2,0	2,8
XX	Argile latéritique des îles Seychelles (granite) (beaucoup d'hydrargillite et de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> )	0,08	0,14		2,7 <sup>a</sup>	2,8
XIX	Argile latéritique des îles Seychelles (diorite) (beaucoup d'hydrargillite).	0,08	0,2		2,7	3,2

## SOMMAIRE.

I. Introduction, p. 207. II. Le rapport entre  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ , p. 210. 4. Argile plastique alluviale, p. 210. B. Terrains d'origine volcanique, p. 212. C. Terrains latéritiques, p. 216. III. Conséquences du § II, p. 225. IV. Les bases alcalines dans le silicate de métamorphisme, p. 228. V. L'eau dans le silicate de métamorphisme, p. 230. VI. La partie la plus soluble du silicate de métamorphisme, p. 231. VII. La solubilité du silicate de métamorphisme dans l'acide chlorhydrique, p. 232. VIII. L'oxyde de fer dans le sol, p. 236. IX. La teneur en eau de l'oxyde de fer, p. 243. X. La plasticité, p. 246. XI. La constitution du silicate de métamorphisme, p. 246. XII. Le processus du métamorphisme, p. 250. Appendice, p. 253. Tableaux des analyses I à XXV, p. 253 à 264.

*Leyde*, le 4 août 1904.

Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.

## L'ABSORPTION D'EAU PAR L'ARGILE,

PAR

**J. M. VAN BEMMELLEN.**

Le pouvoir absorbant du sol pour l'eau et les gaz est un facteur important de sa fécondité. Dans les terrains argileux cette propriété appartient surtout à l'argile (à l'humus aussi); elle dépend de la composition et des propriétés physiques du silicate de métamorphisme et de l'humus. Ces propriétés déterminent ce qu'on appelle l'hygroscopicité de l'argile et sa capacité totale pour l'eau. Par hygroscopicité on entend la quantité d'eau qui peut être absorbée à l'état de vapeur d'eau par la terre séchée en présence de l'acide sulfurique où à 100°; par capacité totale la quantité d'eau que la terre peut absorber tant à l'état de vapeur qu'à l'état liquide; la structure du sol a une influence sur cette capacité.

Cette eau est combinée d'une manière absorptive. Elle n'est donc pas combinée dans un rapport moléculaire simple avec le silicate de métamorphisme (et il en est de même pour la teneur en oxyde de fer et l'humus); sa quantité varie d'une manière continue avec la tension de la vapeur d'eau et avec la température, et non par sauts brusques. De la température elle ne dépend qu'à un faible degré. On retrouve ici les mêmes lois que pour les substances colloïdes en général. Le poids d'une terre riche en argile et en humus n'est donc pas constant, mais il varie en même temps que la tension de vapeur de l'eau et aussi (mais peu) avec la température (entre 0° et 120°). Dans les circonstances ordinaires ces variations de poids sont peu importantes (de 0 à 0,5 %); elles n'acquiescent de l'importance que quand la tension de la vapeur d'eau varie elle-même de quelques millimètres (de mercure). En analysant des terres il est donc nécessaire de déterminer la quantité d'eau

qu'elles abandonnent à l'acide sulfurique, ou quand on les sèche à 100°, ou encore quand elles se mettent en équilibre avec une tension de vapeur déterminée; mais dans les derniers cas on doit tenir compte, comme on s'en apercevra plus loin, d'une hystérésis du pouvoir absorbant <sup>1)</sup>.

Pour démontrer qu'à des terres qui contiennent de l'argile colloïdale et de l'humus s'appliquent les mêmes lois qu'aux corps poreux et colloïdaux en général, j'ai examiné: 1°. si la terre accuse pour chaque tension de vapeur d'eau une teneur en eau déterminée; j'ai fait cette expérience à  $\pm 15^\circ$  entre les pressions 0 et 12<sup>7</sup> mm. (vapeur saturée); 2°. si l'absorption est réversible et s'il se manifeste en même temps une *hystérésis*; 3°. si la vitesse d'absorption *diminue continûment* (et non par sauts brusques), à mesure que la quantité d'eau déjà absorbée *augmente*, — ou *augmente* d'une manière continue à mesure qu'il en est absorbé *moins*.

Les deux terres plastiques de Suriname I A et I B, riches en argile, ont été soumises à cette épreuve. Elles s'y prêtaient bien parce que la teneur en argile était assez élevée, que la calcite y faisait défaut et que l'oxyde de fer (4 à 5 % seulement) et la teneur en humus ne pouvaient pas avoir une influence considérable. Le tableau suivant donne la

<sup>1)</sup> En analysant les terres I A et I B de Suriname, avant d'en peser une certaine quantité, je les ai mises en équilibre avec une tension de vapeur de  $\pm 12$  mm. et après la pesée avec une tension de 9 mm. Cette pression correspondait à peu près à la tension moyenne de la vapeur d'eau dans mon laboratoire (observée pendant 2 ans avec un hygromètre de KLINKERFUES). Quand l'état hygrométrique variait de 65 à 85°, le poids d'une même quantité de terre variait environ de 1 %. (rapporté à la terre séchée avec l'acide sulfurique). Tout changement dans l'état hygrométrique de l'air modifiait le poids de la terre. En déterminant la grandeur de l'augmentation ou de la diminution de poids on doit noter. 1°. si le changement a eu lieu dans un sens ascendant ou descendant, pour avoir égard à l'hystérésis; 2°. si l'état hygrométrique a été maintenu constant pendant un temps suffisamment long, pour que la terre ait pu se mettre en équilibre avec lui. (Dans ces circonstances l'influence d'une variation de la température est trop petite pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte). Les irrégularités observées pendant les observations sont dues à ce que cette seconde condition n'était pas toujours parfaitement remplie. C'est ainsi que j'ai pu constater, pour une même indication de l'hygromètre, à divers jours des différences qui pouvaient aller jusqu'à 0,4 % du poids; la raison en était que la terre n'avait pas encore atteint l'état d'équilibre correspondant au degré d'humidité existant.

quantité pour cent d'eau absorbée par 100 parties de terre, séchée à 100°, sous diverses tensions de vapeur, à une température d'environ 15°, aussi bien dans la déshydratation (↓) que dans la réhydratation (↑)<sup>1)</sup>. Tous les nombres sont rapportés à 100 parties de terre séchée à 100°.

Tableau I.

Tension de vapeur	Terre I A			Terre I B		
	% d'eau absorbée par 100 parties de terre séchée à 100°		Différence % entre ↓ et ↑	% d'eau absorbée par 100 parties de terre séchée à 100°		Différence % entre ↓ et ↑
	↓	↑		↓	↑	
mm.						
12 <sup>7</sup>	31	31		27 <sup>4 2)</sup>	27 <sup>4 2)</sup>	
12 <sup>2</sup>	15 <sup>0</sup>	13 <sup>0</sup>	<b>2</b>	16 <sup>2</sup>	13 <sup>0</sup>	<b>2,6</b>
11 <sup>4 3)</sup>	14 <sup>5</sup>	12 <sup>5</sup>	<b>2</b>	13 <sup>8</sup>	11 <sup>8</sup>	<b>2</b>
10 <sup>5</sup>	9 <sup>7</sup>	8 <sup>2</sup>	<b>1,5</b>	10 <sup>0</sup>	8 <sup>3</sup>	<b>1,7</b>
9	7 <sup>0</sup>	6 <sup>0</sup>	<b>1,0</b>	8 <sup>3</sup>	6 <sup>0</sup>	<b>1,4</b>
7	5 <sup>4</sup>	4 <sup>7</sup>	<b>0,7</b>	6 <sup>4</sup>	5 <sup>5</sup>	<b>0,9</b>
5	4 <sup>0</sup>	3 <sup>4</sup>	<b>0,6</b>	4,9 <sup>7</sup>	4,3 <sup>0</sup>	<b>0,6<sup>7</sup></b>
3	3 <sup>2</sup>	2 <sup>9</sup>	<b>0,3</b>	4,3 <sup>0</sup>	3,8 <sup>3</sup>	<b>0,4<sup>7</sup></b>
1,9	2 <sup>5</sup>	2 <sup>3</sup>	<b>0,2</b>	3,8 <sup>0</sup>	3,0 <sup>8</sup>	<b>0,2<sup>8</sup></b>
0,0 à 100°	0,5 <sup>0</sup> 0,0			1,1 0,0		

<sup>1)</sup> Les quantités d'eau évaporées et absorbées ont été déterminées (comme dans mes expériences antérieures avec des colloïdes) en plaçant la terre, en couche mince, dans des cuvettes plates, dans un exsiccateur contenant de l'acide sulfurique à divers degrés de concentration; elle y restait jusqu'à ce que l'équilibre était atteint. Il suffisait pour cela de 1 à 2 jours pour des pressions de 9 mm., de 2 à 14 jours pour des pressions plus hautes. Quand la tension était celle de la vapeur saturée (12,7 mm.) il fallait une exposition de longue durée, bien 2 à 3 mois.

<sup>2)</sup> La terre n'était pas encore complètement saturée.

<sup>3)</sup> Tension de vapeur de l'eau avec 10% d'acide sulfurique. Cette détermination a été faite plus tard, à la suite de la publication d'un travail de MM. RODEWALD et A. MITSCHERLICH (1904) qui ont déterminé l'hygroscopicité de terres pour cette composition de l'acide sulfurique dilué (dont la tension de vapeur diffère peu de celle de l'eau pure) (voir p. 274). Mes tableaux datent déjà d'il y a trois ans.



La teneur en eau de I A, rapportée à la terre sèche à 100°, était:

100°	5,6 <sup>3</sup>
135°	4,7
150°	4,4

On voit par là que la terre séchée à 100° peut absorber, à la température ordinaire, bien 31 % d'eau <sup>1)</sup> (39 %) sans être visiblement humide.

Le tableau I nous apprend que le processus d'absorption est *réversible*. La déshydratation et la réhydratation peuvent être répétées à volonté. Il se manifeste en même temps une hystérésis, ainsi que le prouve la différence des nombres relatifs à ↓ et ↑. La grandeur de cette hystérésis a la même allure que l'absorption. A ce point de vue là encore l'argile ressemble aux gels colloïdaux <sup>2)</sup>.

L'allure de l'absorption, — ou inversement de l'évaporation —, c. à d. la vitesse d'absorption, est rendue claire par les deux tableaux suivants<sup>3)</sup>. Ici encore tous les nombres sont rapportés à 100 parties de terre séchée à 100°.

<sup>1)</sup> C. à d. que 100 parties de terre sèche à 100° absorbent 31 parties d'eau.

<sup>2)</sup> A propos de l'hystérésis dans les hydrogels, voir mon premier mémoire sur l'absorption. *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 13, 267—274, 1896.

<sup>3)</sup> La terre était d'abord déshydratée en présence d'acide sulfurique, puis exposée à l'eau dans un exsiccateur, et pesée au bout de temps déterminés. De ces pesées on peut déduire la vitesse d'absorption. Comme unité de temps j'ai choisi une demi-heure, et plus tard un jour, quand 13 % d'eau étaient absorbés en un jour (de 24 heures). Ces nombres représentant les vitesses n'ont évidemment pas une valeur absolue, mais simplement une valeur relative. Ils ne s'appliquent qu'au même exsiccateur et la même quantité de terre exposée. Ils ne font connaître que la manière dont l'intensité de l'absorption dépend de la teneur en eau. La terre, qui fut saturée de cette façon par de la vapeur d'eau absorbée à  $\pm 15^\circ$ , fut exposée ensuite à de l'acide sulfurique, et la vitesse d'évaporation fut déterminée de la même manière.

Tableau II.  
Absorption de vapeur d'eau en présence d'eau liquide.  
Rapportée à 100 parties de terre séchée à 100°

Terre I A			Terre I B		
Teneur initiale 1,1 %			Teneur initiale 1,5 %		
Quantité % d'eau absorbée	Temps en heures	Quantité % d'eau absorbée en 1/2 heure	Quantité % d'eau absorbée en 1/2 heure	Temps en heures	Quantité % d'eau absorbée
3,9 <sup>5</sup>	1	<b>2</b>	<b>2</b>	1	4,0
1,6 <sup>5</sup>	1	<b>0,8<sup>2</sup></b>	<b>0,6<sup>6</sup></b>	1	1,3 <sup>2</sup>
0,4 <sup>7</sup>	1/2	<b>0,4<sup>7</sup></b>	<b>0,5<sup>3</sup></b>	1/2	0,5 <sup>3</sup>
1,1 <sup>3</sup>	1 1/2	<b>0,3<sup>8</sup></b>	<b>0,3<sup>1</sup></b>	1	0,9 <sup>4</sup>
0,6 <sup>9</sup>	1	<b>0,3<sup>4</sup></b>	<b>0,3<sup>7</sup></b>	1	0,7 <sup>5</sup>
0,5 <sup>6</sup>	1	<b>0,2<sup>8</sup></b>	<b>0,2<sup>4</sup></b>	1	0,4 <sup>7</sup>
0,9 <sup>4</sup>	2	<b>0,23<sup>5</sup></b>	<b>0,2<sup>1</sup></b>	1	0,4 <sup>2</sup>
0,6 <sup>6</sup>	2	<b>0,16<sup>5</sup></b>	<b>0,1<sup>9</sup></b>	2	0,7 <sup>7</sup>
0,4 <sup>7</sup>	2	<b>0,11<sup>8</sup></b>	<b>0,12<sup>7</sup></b>	3	0,7 <sup>6</sup>
2,8 <sup>2</sup>	17	<b>0,08<sup>3</sup></b>	<b>0,09<sup>4</sup></b>	17	3,2 <sup>1</sup>
Abs. 13,3% en 29 1/2 h.			en 28 1/2 h. Abs. 13,2%		

Quand les terres restaient exposées à l'eau tranquillement pendant 24 heures, elles absorbaient à peu près la même quantité d'eau, soit en un temps plus court d'environ 5 1/2 h. Pendant les deux à trois mois suivants elles en absorbaient encore un peu, mais *plus tard elles n'absorbaient plus rien.*

Tableau III.

I A		I B	
Durée	% d'eau absorb.	% d'eau absorb.	Durée
1 jour	14,9	13,1	1 jour
2 "	1,8 <sup>8</sup>	1,9	2 "
3 "	1,0 <sup>4</sup>	5 × 0,5 <sup>5</sup> = 2,7 <sup>5</sup>	3-7 "
4-7 "	4 × 0,8 <sup>3</sup> = 3,3 <sup>2</sup>		
8 "	0,4 <sup>7</sup>	0,3	8 "
9 "	0,2 <sup>8</sup>	0,2	9 "
au bout d'1 mois	4,6 <sup>1</sup>	6,7	au bout d'1 mois
" 2 1/2 "	5,1	n'a plus été observé	
	31,6	24,9 %	

Une deuxième épreuve donna pour I A des nombres concordants. Les nombres pour I B sont aussi peu différents, surtout quand on considère que, pour de longues durées, la précision n'est pas très grande.

	Première épreuve	Deuxième épreuve
L'absorption de la terre I A	14 <sup>0</sup> %	15 <sup>8</sup> %
atteignait donc	21 <sup>5</sup> „	21 <sup>7</sup> „
au bout d'un jour	26 „	24 <sup>8</sup> „
„ d'une semaine	31 <sup>6</sup> „	
„ de cinq semaines		
et au maximum au bout de $\pm$ 1 mois		

Tableau IV.

Evaporation de l'eau d'absorption en présence d'acide sulfurique.  
Rapportée à 100 parties de terre séchée à 100°.

Terre I A			Terre I B		
Teneur initiale <sup>1)</sup> 27,1 %			Teneur initiale <sup>1)</sup> 26,7 %		
Quantité % d'eau évaporée	Temps en heures	Quantité % d'eau évaporée en 1/2 h.	Quantité % d'eau évaporée en 1/2 h.	Temps en heures	Quantité % d'eau évaporée
8,6 <sup>5</sup>	2	2,1 <sup>6</sup>	1,8 <sup>7</sup>	2 1/2	9,3 <sup>5</sup>
3,9 <sup>5</sup>	1	1,9 <sup>7</sup>	1,7 <sup>7</sup>	1	3,5 <sup>4</sup>
3,9 <sup>5</sup>	1 1/2	1,3 <sup>2</sup>	1,3	2	5,2 <sup>3</sup>
3,2 <sup>8</sup>	1 1/2	1,0 <sup>0</sup>	0,9 <sup>3</sup>	1/2	0,9 <sup>3</sup>
0,8 <sup>5</sup>	1/2	0,8 <sup>5</sup>	0,6 <sup>8</sup>	1	1,3 <sup>8</sup>
0,7 <sup>5</sup>	1/2	0,7 <sup>5</sup>	0,4 <sup>7</sup>	1/2	0,4 <sup>7</sup>
0,5 <sup>6</sup>	1/2	0,5 <sup>6</sup>	0,3 <sup>8</sup>	2	1,5
0,3 <sup>8</sup>	1/2	0,3 <sup>8</sup>			
0,3 <sup>5</sup>	1/2	0,3 <sup>5</sup>			
		diminuant			
2,2 <sup>6</sup>	6	0,3 <sup>5</sup> —0,1	0,4—0,1	6	1,7 <sup>8</sup>
1,1 <sup>3</sup>	17	0,03 <sup>3</sup>	0,02 <sup>2</sup>	17	0,7 <sup>4</sup>
évaporée 26,1%	31 1/2			32 1/2	24,9% évaporée
enc. prés. 1,0 „					1,8 „ enc. prés.
27,1%					26,7%

<sup>1)</sup> Les terres I A et I B n'étaient pas encore tout à fait saturées de vapeur d'eau absorbée, quand elles furent exposées à l'acide sulfurique. Elle auraient en effet dû contenir  $\pm$  31% d'eau absorbée (voir Tableau I).

Des tableaux II, III et IV on peut déduire :

L'évaporation a lieu, pour la terre saturée de vapeur d'eau, d'abord avec une vitesse qui ne diffère presque pas de celle de l'eau liquide. Mes observations n'étaient pas encore assez précises pour montrer une différence dans cet état. Ce n'est que quand était atteinte une teneur correspondant à une tension de vapeur de  $12^2$  mm. (c. à d. 0,5 mm. seulement au-dessous de la tension de saturation) que la diminution de vitesse était notable. Elle diminuait d'une façon continue de  $\pm 2\%$  à  $< 0,03$  par demi-heure. Au bout d'un jour était presque atteinte la teneur qui était en équilibre avec de l'acide sulfurique concentré, et dont la tension de vapeur correspondante se rapprochait de zéro à  $\pm 15^\circ$  <sup>1)</sup>.

La vitesse d'évaporation devient alors *infinitement petite*, comme dans tous les processus analogues. Par élévation de température elle augmente de nouveau, de sorte qu'à  $100^\circ$  il s'évapore en peu de temps encore  $0,56\%$  (pour I A) et  $1,1\%$  (pour I B). Ces quantités ne devenaient pas notablement plus grandes quand la terre était placée à  $100^\circ$  dans un courant d'air séché à l'acide sulfurique. L'influence de la tension de vapeur est donc presque nulle à  $100^\circ$ .

La vitesse de l'absorption de la terre séchée par l'acide sulfurique est assez grande pour que la terre ait absorbé en un jour (24 heures) une quantité d'eau répondant à une tension de vapeur de  $12^2$  mm.

Pour l'absorption de la quantité d'eau restante il fallait environ trois mois. Cette dernière quantité d'eau est donc combinée avec une force excessivement faible. Pour l'absorption la vitesse finit donc aussi par être *infinitement petite*.

A des températures de  $15$  à  $100^\circ$ , et puis jusqu'à  $150^\circ$ , la terre séchée à l'acide sulfurique perd donc relativement peu d'eau. L'élimination d'eau entre  $15^\circ$  et  $\pm 110^\circ$  est encore réversible, car la quantité d'eau éliminée dans ces conditions est absorbée de nouveau lors d'une

---

<sup>1)</sup> Les durées exigées pour la déshydratation et la réhydratation étaient plus petites qui ne l'indiquent les tableaux, parce que les pesées répétées les prolongeaient chaque fois, d'abord parce que les terres perdaient ou absorbaient une petite quantité d'eau pendant ces opérations, et en second lieu parce qu'en ouvrant l'exsiccateur on y laissait pénétrer de l'air qui contenait trop ou trop peu de vapeur d'eau. Bien que j'aie tenu compte aussi exactement que possible de la durée des pesées, on constate cependant une différence de 5 à 6 heures entre le tableau II, où furent effectuées dix pesées, et le tableau III, où n'en a été faite qu'une seule.

exposition à l'eau. A des températures plus élevées encore l'eau fortement combinée est chassée, mais il n'est plus possible de déterminer d'une façon précise ni la teneur en eau ni l'allure de la déshydratation, parce que les particules d'humus qui recouvrent les particules de la terre subissent une décomposition. Le processus n'est d'ailleurs plus réversible, parce que les silicates décomposés colloïdaux se transforment, ce qui modifie leur pouvoir d'absorption. Pour chasser les dernières portions d'eau on doit chauffer de plus en plus fort, ainsi qu'on l'a observé en général pour des substances amorphes qui contiennent de l'eau et pour des substances colloïdales, comme les hydrogels de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  etc. <sup>1)</sup>.

Il n'est pas possible de déterminer combien d'eau éliminée à des températures supérieures à  $110^\circ$  est de l'eau chimiquement combinée et non de l'eau absorbée.

La force avec laquelle la particule argileuse retient la particule d'eau doit évidemment être différente pour les couches d'eau successives qui sont absorbées dans les particules d'argile et déposées sur elles. A ce qu'il me semble il faut qu'elle augmente d'une manière continue à mesure que la particule d'eau est plus rapprochée de la particule d'argile. La tension de vapeur de la terre doit donc être d'autant plus faible que le nombre de couches déjà évaporées est plus grand; elle est au contraire d'autant plus élevée que le nombre de couches absorbées est plus grand. La couche superficielle de chaque particule argileuse a une tension de vapeur qui fait équilibre avec celle de la vapeur ambiante. Dès que cette tension de vapeur devient plus grande, il y a de nouveau absorption; dès qu'elle diminue il s'évapore de l'eau de la terre. Les vitesses d'absorption et d'évaporation sont conformes à cette manière de voir. La vitesse de l'absorption est d'autant plus grande que les particules d'argile retiennent moins d'eau, d'autant plus faible qu'elles en retiennent davantage. Pour la vitesse d'évaporation c'est le contraire qui a lieu <sup>2)</sup>.

Pour des combinaisons chimiques (hydrates) la vitesse d'absorption

<sup>1)</sup> Voir mon troisième mémoire sur l'absorption: Der Wassergehalt der Hydrogels von  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $BeO$ ,  $SiO_2$  bei höheren Temperaturen. Tableaux XVI—XVIII, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 18, 144—146, 1898.

<sup>2)</sup> M. A. MITSCHERLICH est d'une autre opinion. Il admet que la surface des particules ne peut attirer qu'une seule couche de molécules. Voir son intéressant travail dans: *Landwirtsch. Jahrb.* 30, 361—445; surtout p. 375.

et d'émission de l'eau, dans la formation d'un hydrate plus élevé ou plus bas, est une constante.

L'absorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur. M. A. MITSCHERLICH a déterminé la grandeur de cette émission, sous le nom de „chaleur d'humectation" (Benetzungswärme), pour des substances colloïdales <sup>1)</sup>. Cette chaleur dépend à un haut degré de l'état de la surface du sol. Le développement de chaleur a lieu, comme on pouvait s'y attendre, d'après les mêmes lois que l'absorption d'eau. Suivant que la terre a déjà absorbé une quantité d'eau plus ou moins grande, le développement de chaleur est faible ou considérable. Une terre qui a été déshydratée en présence d'acide sulfurique concentré ou à 100°, met en liberté une quantité de chaleur de plus en plus petite, quand elle absorbe successivement des quantités égales d'eau.

Dernièrement MM. RODEWALD et A. MITSCHERLICH ont déterminé l'hygroscopicité de quelques substances colloïdales et de quelques espèces de terres, en les exposant à de la vapeur d'eau saturée après les avoir séchées en présence d'acide sulfurique. Cependant, ils n'ont pas pris de l'eau pure, mais une eau contenant 10 %  $H^2SO^4$ , afin d'éviter des troubles par la condensation, et la teneur de 10 % ne pouvait pas avoir, à leur avis, une grande influence sur l'hygroscopicité. Ils ont trouvé que la chaleur d'humectation correspondait à l'absorption de vapeur d'eau dans ces circonstances (hygroscopicité), et que cette hygroscopicité pouvait être calculée au moyen de leur équation d'humectation. Le calcul donne à peu près les mêmes nombres que les expériences d'absorption ont fournis <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *loc. cit.*

<sup>2)</sup> P. ex.

	Chaleur d'humectation	Hygroscopicité
Fécule de froment	20,89	31,75
Argile (Java)	17,58	23,81
Terre tourbeuse	18,13	18,88
Kaolin		5,4
Terre argileuse		1,4 à 3
Sable quartzeux		0,034

## II. LA CAPACITÉ TOTALE.

Tandis que l'hygroscopicité est déterminée par la quantité d'eau que les particules d'argile (ainsi que l'humus) absorbent dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, la capacité totale est représentée par la quantité d'eau que 100 parties de terre, séchée en présence d'acide sulfurique ou à 100°, enlèvent à l'eau liquide. Cette quantité dépend : 1°. de la nature du terrain, surtout de sa teneur en argile et en humus, ainsi que de la nature et de la composition de l'argile; 2°. des cavités capillaires qui séparent les particules du sol, et ces cavités dépendent à leur tour de la façon dont les particules se sont groupées. Sous l'influence des sels l'argile peut tomber en grumeaux; inversement l'argile peut devenir compacte quand les sels solubles (même le carbonate de chaux) font complètement défaut. Les sels solubles, notamment en très petite quantité, font coaguler l'argile (passage de l'état de sol à l'état de gel). En même temps se modifient les forces d'adhésion entre les particules d'eau et d'argile et de cohésion entre les particules d'argile. De même des actions mécaniques, une décomposition de substances organiques ou des organismes peuvent rendre la terre plus légère en agrandissant les intervalles capillaires. On voit donc qu'il est nécessaire de donner à la terre une constitution aussi compacte que possible, si l'on veut déterminer la quantité totale d'eau qu'elle peut retenir, donc absorber en tout. J'ai effectué cette détermination de la façon que j'ai déjà suivie antérieurement <sup>1)</sup>. Elle a donné pour la terre I A, séchée

<sup>1)</sup> La terre argileuse, séchée à l'air, n'était pas pulvérisée, mais ramollie entièrement dans de l'eau pure. La vase humide était transportée sur un entonnoir (a) de poids connu dans un filtre également pesé, aussi bien à sec à 100° (b) que trempé d'eau (c); abritée contre l'évaporation, je la laissai reposer jusqu'à ce qu'il ne dégouttait plus d'eau du filtre, qu'il ne restait plus d'eau sur la surface lisse et que la masse ne se contractait plus. Il ne se formait pas de crevasses ni de cavités visibles. J'ai pesé alors (d), puis séché à 100° et pesé de nouveau (e). J'ai trouvé ainsi:

comme poids de la terre séchée à 100°	$e - (a + b) = .1$
"    "    "    saturée d'eau	$d - (a + c) = B$
"    "    de l'eau absorbée	$B - A.$

Une répétition de l'épreuve donna sensiblement le même nombre pour la capacité totale.

à 100° (elle contenait alors encore 5,6 % d'eau fortement combinée):

Absorbée comme / au bout d'un jour	14,9 %
vapeur d'eau à 15°\ après plusieurs jours	$\pm 16,7$
	<hr/>
Absorbée comme eau liquide	31 <sup>6</sup> %
	56 <sup>5</sup>
	<hr/>
La capacité totale est donc	87 %

Le poids de la terre avait presque doublé.

Une détermination que j'ai faite il y a longtemps (1873) de la capacité d'une argile lourde fraîche, recueillie dans l'Y (près d'Amsterdam) mis à sec à cette époque, donna 98<sup>5</sup> %.

Quelques autres sols argileux lourds donnèrent des nombres qui s'écartent peu de ceux-là <sup>1)</sup>.

Ces argiles dont l'hygroscopicité et la capacité totale sont si élevées sont toutes plastiques, et riches en un silicate décomposé où le rapport de la silice à l'alumine est 1 :  $\pm 3$  (pour la partie soluble dans l'acide chlorhydrique) et 1 :  $\pm 2$  (pour celle soluble dans l'acide sulfurique) <sup>2)</sup>. La capacité pour l'eau est probablement plus faible pour des terres non plastiques, dont le silicate décomposé est plus riche en alumine. Toutefois, pour des pareils terrains et entre autres pour les latérites, des déterminations de l'hygroscopicité et de la capacité totale font encore défaut.

Il est donc à espérer qu'il en sera fait des déterminations nombreuses. Les latérites s'y prêtent le mieux, tant celles qui sont plastiques que celles qui ne le sont pas, quand elles contiennent peu d'humus et d'oxyde de fer et qu'elles sont riches en argile.

*Leyde*, le 4 août 1904.

Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.

<sup>1)</sup> En 1858 et 1859 j'ai déterminé de la même façon la capacité totale de terres lourdes:

Huit échantillons d'argile provenant de deux polders de l'Y mis à sec	77 à 95
Argile du Finsterwolder Dollard-Polder (prov. de Groningue)	70

Ces nombres se rapportent à la terre séchée à l'air.

L'argile de Suriname donne, d'après le même calcul,	82
---	----

<sup>2)</sup> D'après M. MITSCHERLICH l'hygroscopicité du kaolin n'est que 5,4.



L'INFLUENCE D'UN CHAUFFAGE AU ROUGE DU VOLTAMÈTRE À ARGENT  
SUR LA VALEUR DE L'ÉQUIVALENT ÉLECTROCHIMIQUE,

PAR

G. VAN DIJK.

---

Dans mon travail sur la détermination de l'équivalent électrochimique de l'argent <sup>1)</sup>, je suis arrivé à ce résultat (p. 525): que la masse d'argent déposée pendant l'unité de temps par l'unité d'intensité de courant, à la cathode d'un voltamètre à argent où les produits formés à l'anode n'atteignent pas la cathode, a la valeur

$$a = 0,011180 \text{ (C. G. S.)}$$

Je ne me suis pas occupé alors de la question de savoir si le dépôt était formé d'argent absolument pur, ou bien s'il contenait des inclusions de petites quantités de la solution, ainsi que cela se constate dans la formation de dépôts cristallins. Pourtant, pour obtenir avec certitude l'équivalent électrochimique vrai de l'argent, cette possibilité devait être examinée, d'autant plus que les résultats obtenus par divers expérimentateurs, relativement à la quantité de solution ainsi incluse, sont différents. Lord RAYLEIGH et Mrs. SIDGWICK <sup>2)</sup> ont examiné la pureté de leur dépôt par voie analytique; ils n'ont pas pu constater de différence notable entre l'argent électrolytique et l'argent possédant un degré de pureté aussi haut que possible. MM. RICHARDS, COLLINS et HEIMROD <sup>3)</sup> ont trouvé dans divers dépôts une moyenne de 0,007 % d'impuretés. Si l'on tient compte des difficultés inhérentes à l'analyse,

---

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 9, 412, 1904. Partout où je renvoie à ce même travail, je citerai la page sans plus.

<sup>2)</sup> *Phil. Trans.*, 175, 429, 1884.

<sup>3)</sup> *Proc. Am. Acad.*, 35, 139, 1899.

il n'est pas possible de tirer de ce petit écart une conclusion au sujet de la présence d'inclusions liquides.

Une deuxième méthode d'examiner la question était de chauffer le creuset, avec son dépôt, jusqu'au rouge dans une flamme, après un lavage préalable et une dessiccation à environ 150°; par cette manipulation toute inclusion liquide devait être éliminée, et il devait être possible de déduire de la perte de poids la quantité de solution retenue dans le dépôt. Dans leur détermination de l'équivalent, Lord RAYLEIGH et Mrs. SIDGWICK ont trouvé que par le chauffage au rouge les dépôts perdaient en moyenne environ 0,01 % de leur poids; par contre, dans une autre série de déterminations des mêmes auteurs, le poids du dépôt était en moyenne le même avant qu'après cette manipulation <sup>1)</sup>. M. GRAY <sup>2)</sup> a constaté que des dépôts, dont le lavage a été insuffisant, perdent un peu de leur poids quand on les porte au rouge; mais, quand le dépôt avait été soigneusement lavé, il pouvait être chauffé sans éprouver une perte de poids sensible. MM. RICHARDS et HELMROD <sup>3)</sup> sont arrivés à cette conclusion que le dépôt d'argent contient toujours des inclusions liquides, dont la masse varie de 0,01 à 0,04 pour cent suivant les circonstances.

Dans mes recherches précédentes, j'ai plus d'une fois chauffé les creusets, avec le dépôt, pendant 40 minutes dans un bain d'air à 240° environ; le poids restait pratiquement le même. Dans les déterminations dont je vais parler maintenant, l'argent a été chauffé dans un four électrique de HERAEUS. Le chauffage était obtenu par un courant intense traversant une spirale de platine de 30 cm. de longueur; cette spirale enveloppait un tube en porcelaine, long de 30 cm. et large de 4 cm. Vu la faible largeur de ce tube, il n'était pas possible d'y introduire les creusets I, II ou B (p. 483). Voilà pourquoi j'ai pris un creuset en platine un peu plus petit (III), dont la forme était à peu près la même que celle de I et II, et qui avait 43 mm. de hauteur, 38 mm. de diamètre au bord supérieur, et 23 mm. de diamètre au fond; sa capacité était d'environ 30 cm<sup>3</sup>. Le four était placé verticalement, le creuset était porté par un fil de platine de 1 mm. d'épaisseur, contourné, à son extrémité inférieure, en un anneau de 35 mm. de dia-

---

<sup>1)</sup> *Phil. Trans.*, 175, 457, 1884.

<sup>2)</sup> *Phil. Mag.*, (5), 22, 399, 1886.

<sup>3)</sup> *Proc. Am. Acad.*, 37, 443, 1902.

mètre, dont le plan était perpendiculaire au fil. Le creuset reposait dans cet anneau; au-dessus, le fil était recourbé deux fois à angle droit, le coude reposant sur le four, de sorte que le creuset restait suspendu; la longueur du fil avait d'ailleurs été prise telle que le creuset se trouvait à peu près au milieu du four. L'ouverture supérieure du four était fermée par une capsule en porcelaine. La température était mesurée au moyen d'un élément thermo-électrique, vérifié à la Reichsanstalt, formé par des fils de platine et d'un alliage de platine et de rhodium et combiné à un millivoltmètre dont les indications avaient été contrôlées. L'ouverture inférieure du four était obturée par une plaque d'asbeste, présentant une ouverture par où passait le thermomètre. La soudure des fils se trouvait tout près du creuset, au milieu du four. Quand l'intensité du courant était de 12 ampères, la température atteignait  $500^{\circ}$  au bout de 12 minutes; en modifiant l'intensité du courant, la température pouvait être réglée à volonté. Ce procédé permettait d'obtenir un chauffage absolument pur, sans produits de combustion comme c'est le cas quand on chauffe dans une flamme.

Dans mes premières déterminations, préliminaires, j'avais pris de l'argent qui s'était déposé dans des électrolyses antérieures et dont l'adhérence à la paroi du creuset était si faible qu'il se laissait enlever en lamelles; ces lamelles, je les introduisais dans le four au moyen d'un creuset en porcelaine. La température était d'environ  $550^{\circ}$  et la durée du chauffage 2 heures. J'ai examiné de cette façon trois échantillons d'argent différents, dont le poids variait de 3 à 5 gr. La première fois que cet argent était chauffé, il présentait une diminution d'environ 0,02 % en moyenne; mais quand l'argent déjà cuit était soumis à une deuxième ou une troisième cuisson pareille (2 h. à  $550^{\circ}$ ), j'obtenais encore une petite diminution, qui ne dépassait toutefois, en aucun cas, 0,04 mgr.; pratiquement elle était donc sans importance. La perte de poids constatée lors du premier chauffage doit-elle être attribuée à des inclusions de solution, ou à des impuretés qui s'étaient mêlées au dépôt lors de son enlèvement au creuset ou plus tard, et qui ont été brûlées pendant la cuisson? Voilà une question que je ne saurais trancher; mais le fait, que le poids restait constant dans les opérations suivantes, prouve que le poids de l'argent même ne change pas par cette opération.

Dans les déterminations suivantes, j'ai fait en sorte que les circonstances fussent autant que possible semblables à celles des déterminations de l'équivalent électrochimique, notamment au point de vue de

l'intensité du courant, de la concentration de la solution et du traitement du creuset et du dépôt; il n'y avait que cette seule différence que le dépôt se formait dans un creuset un peu plus petit. Dans la première épreuve, où l'anode était entourée d'un vase poreux, le dépôt se formait sur le platine, et était lavé de la manière ordinaire et séché à 150°. J'ai chauffé le creuset à diverses reprises dans le four. Comme l'argent et le platine forment un alliage à haute température, j'ai donné au chauffage une durée plus courte que quand le creuset était en porcelaine.

Voici quel était le poids du dépôt après les opérations successives.

Séché à 150°	2,10525 g.
Chauffé pendant 60 min. à 510°	2,10524
Pesé plus tard une seconde fois	2,10527
Chauffé pendant 60 min. à 530°	2,10534
„ „ 45 „ 600°	2,10523

On voit par ce tableau que le chauffage au rouge n'a pratiquement pas d'influence sur le poids du dépôt. Quand le dépôt avait été enlevé par l'action de l'acide nitrique, il restait dans le creuset un résidu noir, qui était selon toute probabilité du platine provenant de l'alliage d'argent et de platine qui s'était formé, et dont l'argent avait été dissous par l'acide. Le poids du creuset avait diminué de 5 mgr.; sa surface intérieure était restée parfaitement lisse.

Après la formation d'un nouveau dépôt, l'anode étant entourée d'une gousse, j'ai fait une série de déterminations analogues. J'ai trouvé:

Séché à 150°	2,05688 g.
Chauffé pendant 35 min. à 515°	2,05684
„ „ 35 „ 570°	2,05688

Le poids n'a donc pas changé. Pourtant, quand je formais sur le dépôt ainsi chauffé un nouveau dépôt, je trouvais après exposition à la chaleur du four une diminution de poids notable, et je constatais une diminution pareille chaque fois que je formais un nouveau dépôt sur la couche d'argent précédente.

Les quantités d'argent successivement déposées et les diminutions de poids après chauffage dans le four étaient:

Poids du dépôt	Diminution de poids
1,95873 g.	0,80 mg.
0,79266	0,68
1,01626	1,31

Il paraît donc que dans ces conditions une certaine quantité de solution est enfermée dans le dépôt. Quand le creuset déjà chauffé à 500° fut soumis à un second chauffage, je ne constatai plus de perte de poids, de sorte qu'il est permis d'admettre que le chauffage à 500° est suffisant pour éliminer toute inclusion éventuelle. La masse relativement grande de solution enfermée dans le dépôt dans ces expériences (la perte de poids dépassait même 0,1 %) doit évidemment être expliquée par le fait, que le chauffage précédent, auquel le creuset avec sa couche d'argent avait été soumis, avait occasionné des fissures et des cavités, par suite de tensions causées par une dilatation inégale de l'argent et du platine; ces fissures et ces cavités retenaient alors un peu de la solution dans les opérations suivantes.

Pour déduire de la valeur trouvée pour l'équivalent électrochimique de l'argent, dans le cas où il était fait usage d'un voltamètre à vase poreux, l'équivalent électrochimique vrai de l'argent, c. à d. la masse d'argent déposée par seconde par l'unité d'intensité de courant, il est nécessaire d'examiner quelle est la quantité de solution enfermée dans le dépôt, pour un voltamètre à vase poreux, dans les conditions de nos déterminations. Or, dans ces déterminations (p. 509), le dépôt pesait environ 1 gr., et s'était formé tantôt sur le platine, tantôt sur une couche d'argent déjà présente, séchée à 150°. Dans les déterminations communiquées dans le tableau suivant, j'ai tenu compte autant que possible de ces circonstances, et j'ai examiné les dépôts au point de vue des inclusions liquides.

Dans les déterminations 1 à 3 le dépôt a été formé dans III sur le platine, et a été traité de la manière ordinaire et séché à 150°; puis il a été chauffé dans le four jusqu'à une température de 500° environ. Dans les déterminations 4 à 7 il s'est formé d'abord sur le platine un dépôt d'environ 1 g., qui a été lavé et séché comme d'ordinaire; puis j'y ai laissé se déposer de nouveau à peu près 1 gr. d'argent et j'ai traité de la même façon. Après séchage à 150° j'ai exposé les deux dépôts pendant 40 min. dans le four à 500°. Comme les déterminations précédentes avaient appris qu'une température de 500° suffisait pour

*Chauffage des dépôts à 500°.  
Voltamètre à vase poreux.*

Numéro	Poids après des- siccation à 150°	Poids après chauffage à 500°	Diminution de poids	Diminution pour cent.
1	1,03924 g.	1,03918 g.	+ 0,06 mg.	+ 0,006 %
2	1,02586	1,02587	— 0,01	— 0,001
3	1,01895	1,01901	— 0,06	— 0,006
4	2,04715	2,04720	— 0,05	— 0,002
5	2,02335	2,02342	— 0,07	— 0,003
6	2,02899	2,02880	+ 0,19	+ 0,009
7	2,01622	2,01623	— 0,01	0,000

chasser toute inclusion possible de liquide, je n'ai élevé la température qu'un peu au-dessus de ce point; dans ces conditions il ne se formait presque pas d'alliage d'argent et de platine, et la paroi de platine restait pour ainsi dire intacte.

On voit par le tableau précédent que dans un cas seulement la différence des poids avant et après chauffage dépassait 0,1 mg.; dans tous les autres cas le poids n'avait pratiquement pas changé. La perte de poids est en moyenne 0,000 %. On peut conclure de là que, dans les conditions où ces déterminations ont été faites, le dépôt ne contenait pas d'inclusions liquides, de sorte qu'il pouvait être considéré comme formé d'argent pur. Une correction pour la quantité de solution enfermée n'était donc pas nécessaire.

Dans le dépôt formé sur le platine, avec un voltamètre à gousse, je n'ai pas non plus constaté d'inclusions; d'ailleurs, le bon accord qui a été trouvé, dans nos déterminations de l'équivalent, entre les valeurs obtenues avec des dépôts formés sur de l'argent et sur le platine, prouve que, selon toute probabilité, il n'y avait pas non plus de solution enfermée dans les dépôts formés sur l'argent (dans la formation de ces dépôts nous avons suivi certains préceptes relatifs à l'épaisseur de la couche d'argent)<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir les tableaux IV et V, pp. 504 et 505, où *a* signifie que le dépôt s'est formé sur du platine, *b*, *c*, *d* qu'il s'est formé sur une couche d'argent déjà existante. La valeur de l'équivalent déduite des dépôts sur le platine est 0,0111826, celle déduite des dépôts sur de l'argent est 0,0111819; la différence tombe dans les limites des erreurs d'observation.

M. RICHARDS et ses collaborateurs ont apporté une correction (0,10 mg.) pour une légère perte hygroscopique que subirait le creuset en platine sans couche d'argent. Dans mes déterminations je n'ai pas cru nécessaire d'apporter une telle correction. Il est vrai que j'ai constaté que, quand on retire le creuset du four après le chauffage, son poids commence par augmenter de quelques dixièmes de milligramme, mais au bout de deux heures son poids reste constant. Bien souvent j'ai pesé le creuset le lendemain du chauffage, mais quand la pesée s'opérait le même jour elle n'avait jamais lieu plus tôt que deux heures après le refroidissement; j'ai répété quelquefois la pesée le jour suivant, mais les nombres obtenus ne différaient jamais de plus de 0,03 mg. des précédents. Du reste, quand le creuset en platine était chauffé au rouge sans dépôt, son poids, déterminé à divers instants après le chauffage, restait pratiquement le même.

De tout ce qui précède il résulte que ce n'est que dans des circonstances particulières, notamment quand le dépôt s'est formé sur une couche d'argent préalablement chauffée au rouge, qu'il se forme des inclusions de la solution en quantité notable; mais, de la manière dont nous avons opéré et traité les voltamètres, le dépôt n'enferme pas de solution. Nous sommes donc en droit de conclure de nos déterminations que l'équivalent électrochimique vrai de l'argent est

$$a = 0,011180 \text{ (C. G. S.)}$$

*Groningue*, Laboratoire de Physique de l'Université.

SUR LA TRANSFORMATION D'UN PLI LATÉRAL EN PLI PRINCIPAL  
ET INVERSEMENT

PAR

**J. D. VAN DER WAALS.**

---

Quand on a élevé la température d'un mélange binaire au-dessus de la température critique d'une des composantes, la surface  $\psi$  pour ce mélange présente un pli qui n'occupe pas toute la largeur de la surface, de  $x = 0$  à  $x = 1$ , mais qui est fermé du côté de la composante pour laquelle la température critique est plus basse que la température choisie. Dans les cas normaux un pareil pli, fermé d'un côté, ne présente pas de particularités, de sorte qu'un plan bitangent peut rouler continûment le long de la courbe binodale, à partir du côté où le pli est ouvert jusqu'au point de plissement. Il y a cependant des cas où il peut se présenter des complications et, en décrivant la surface  $\psi$  dans ma Théorie Moléculaire, j'ai déjà fait observer qu'il peut exister un second pli à côté du pli principal. Quand l'existence simultanée de deux plis s'observe dans un grand intervalle de températures, il y a lieu de parler d'un pli transversal et d'un pli longitudinal, et d'attribuer l'imparfaite miscibilité des deux substances à l'état liquide à l'existence du pli longitudinal. Mais, quand on n'observe les deux plis qu'entre des limites de température assez rapprochées, il vaut mieux parler d'un pli principal et d'un pli latéral; j'ai choisi ces dénominations-là parce que, dans de pareils cas, un des plis peut réellement être considéré comme pli principal, tandis que l'autre se comporte comme un pli accessoire. Une circonstance qui n'a toutefois pas été observée jusqu'ici, c'est qu'à une certaine température ces deux plis peuvent intervertir leurs rôles: ce qui était pli latéral peut devenir pli principal, tandis que ce dernier passe à l'état de pli accessoire.

J'ai ici surtout en vue la description des transformations que la



surface  $\psi$  doit subir avec la température, pour rendre compte des observations de M. KUENEN, relatives aux phénomènes critiques des mélanges d'éthane avec quelques alcools.

Pour une valeur de  $T$  un peu plus élevée que la température critique de l'éthane, la surface  $\psi$  de pareils mélanges présente un pli continu, sans aucune espèce de complication. Mais, quand la température devient assez élevée, on voit apparaître, à côté du point de plissement qui existe du côté de l'éthane, un nouveau point de plissement situé du côté de l'alcool. A partir d'une certaine température  $T_1$  il sera donc question d'un système de trois phases. A mesure que la température s'élève davantage ce nouveau pli se développe de plus en plus et, à une certaine température  $T_2$ , plus élevée que la précédente, le point de plissement qui au commencement existait seul disparaît. A cette température il n'y a plus de système de trois phases et à partir de ce moment le pli a repris sa forme ordinaire. Entre les températures  $T_1$  et  $T_2$  on a donc un pli avec deux points de plissement; ou bien, s'il est permis de parler de base et de sommet à propos d'un pli, on a entre  $T_1$  et  $T_2$  un pli avec une seule base et deux sommets, tandis qu'en dehors de ces limites le pli ne présente qu'une seule base et un seul sommet. Mais, alors qu'à une température un peu supérieure à  $T_1$  le sommet nouvellement apparu ne s'écarte que fort peu de la courbe binodale du pli primitif, ce sommet s'étend de plus en plus à mesure que la température s'élève, et en même temps le sommet situé du côté de l'éthane se contracte pour disparaître complètement à la température  $T_2$ , à l'état de pli latéral ainsi que je le ferai voir.

Ainsi donc, tandis qu'à l'origine le pli qui apparaît à la température  $T_1$  est secondaire, il doit s'opérer, à mesure que la température s'élève, une transformation par laquelle ce pli secondaire devient pli principal. Par contre, cette partie-là du pli qui, à la température  $T_2$ , avoisinait le point de plissement existant au-dessous de  $T_1$ , et qui constituait alors le pli principal, doit être réduite à l'état de pli latéral quand la température est un peu au-dessous de  $T_2$ .

On reconnaît que cette distinction entre un pli principal et un pli latéral n'est pas arbitraire, mais absolument conforme à la réalité, quand on examine quel est celui des deux sommets, existant entre  $T_1$  et  $T_2$ , qui appartient à la base du pli, et quand, cette question une fois décidée, on se demande de quelle manière on doit compléter la courbe binodale de l'autre sommet.

On se figurera donc que le plan bitangent roule le long de la courbe binodale de la base du pli, et l'on se demandera quel est celui des deux sommets que l'on doit atteindre en poursuivant ce roulement.

En considérant la fig. 1 (Pl. VI) on reconnaît aisément qu'un plan tangent roulant, qui vient de la droite et qui est arrivé aux deux points de contact  $A'$  et  $A''$ , doit présenter un nouveau point de contact en un point  $A$  situé sur la même isobare et devenir ainsi un plan triplement tangent. A la température considérée il existe donc un système de trois phases. Dans ce cas le pli a deux sommets, notamment  $P$  et  $Q$ . Or il ne saurait y avoir de doute au sujet de celui des deux sommets qui appartient à la portion de base, située à la droite de  $A'A''$ . Quand on laisse notamment le plan tangent continuer son mouvement roulant à partir de la corde de contact  $AA'$ , la courbe binodale est complétée entre  $A''$  et  $A$ , du côté des petits volumes, par la courbe  $A''BCA$ , tandis que la configuration  $A'BCA'$  donne la manière dont l'achèvement est obtenu du côté des grands volumes. Cela est d'accord avec la figure que j'ai donnée dans ma Théorie Moléculaire (Cont. II, p. 23). En continuant le mouvement roulant on atteint donc en  $P$  le sommet du pli, et nous avons ainsi le droit de considérer la portion  $A'PA$  comme appartenant au pli principal. Mais par-dessus ce pli principal, et à côté de lui, s'étend une deuxième configuration, dont  $AQA''$  nous offre une partie. Quand on laisse s'y mouvoir un plan tangent roulant, en partant du point  $Q$ , la courbe binodale ainsi décrite n'aboutit pas aux points  $A$  et  $A''$ ; une fois que le plan a atteint ces deux points, et occupe donc de nouveau la position qui correspond au système des trois phases, le roulement continu peut être poursuivi jusqu'à ce qu'un point de la ligne spinodale soit atteint. Ce point a été représenté par  $D$  dans la fig. 1. Comme la courbe binodale dont il s'agit en ce moment atteint alors un minimum de pression, le point conjugué  $D'$  est un point de rebroussement <sup>1)</sup>.

Quand le plan tangent poursuit son mouvement de roulement il décrit, comme courbe binodale, à gauche la portion de courbe  $DE'$  et à droite la portion  $D'E$ , et en  $E$  il rencontre de nouveau la courbe spinodale. En ce point il y a un maximum de pression, et le point  $E'$  est un point de rebroussement. Enfin ce pli, qui avait son sommet en

<sup>1)</sup> Pour la démonstration de cette propriété et d'autres semblables, voir Cont. II, fig. 3. Voir aussi les travaux remarquables de M. KORTHEWEG sur la théorie des plis.

$Q$ , est fermé par la portion de binodale  $E'RE$ . Si nous considérons pour un moment les phases labiles comme réalisables, les états compris entre  $E'$  et  $R$  coexistent avec des états compris entre  $E$  et  $R$ . Le point  $R$  ferme donc le pli comme point de plissement irréalisable.

Il est indubitable que, pour les mélanges d'éthane et d'alcool dont je viens de parler, le nouveau point de plissement  $Q$ , qui se présente du côté de l'alcool à une température un peu supérieure à  $T_1$ , conduit à la fig. 1, et que  $Q$  est le sommet d'un pli latéral. Quand les points  $A$  et  $A''$  sont encore très rapprochés, il faut a fortiori que ces points s'écartent fort peu de la ligne spinodale; nous avons donc eu raison d'admettre que le plan tangent  $A'A''$ , en continuant son mouvement de roulement, traverse la courbe spinodale du côté de  $A''$ .

Il n'y a pas non plus à douter que d'autre part, à des températures un peu plus basses que  $T_2$ , le pli dont  $P$  est le sommet ne doive être considéré comme pli latéral, et cela pour les mêmes raisons. En effet, au-dessus de  $T_2$  il n'existe plus que le sommet  $Q$ , et le pli tout entier, de sa base au sommet, ne présente plus la moindre complication. Ce n'est que quand la température s'abaisse au-dessous de  $T_2$  qu'il se forme en  $P$  (notamment à l'endroit que ce point occupe à cette température) une bosse, excessivement faible au commencement, et les mêmes raisons qui nous ont fait considérer le point  $Q$  comme sommet d'un pli secondaire au-dessus de  $T_1$ , nous forcent maintenant à voir dans  $P$  le sommet d'un pareil pli. La fig. 3 fait voir quel est dans ce cas l'allure des courbes binodales. J'y ai supposé toutefois que la température est déjà assez bien au-dessous de  $T_2$ , ce qui fait que l'étendue du pli secondaire est telle que, vu de l'extérieur, ce pli ne se distingue plus d'une portion d'un pli principal.

Dans les figg. 1 et 3 il y a un manque de symétrie entre les deux courbes binodales des sommets  $P$  et  $Q$ . Par un changement continu de la température de  $T_1$  à  $T_2$ , il faut que la fig. 1 passe d'une manière continue dans la fig. 3 et inversement. La continuité du passage exige qu'on atteigne une température où l'asymétrie entre les deux sommets  $P$  et  $Q$  disparaît. Quelle est l'allure des courbes binodales à cette température de transition, voilà ce que nous apprend la fig. 2. Là nous avons un pli avec une seule base, mais avec deux têtes.

Si l'on compare entr'elles les figg. 1 et 2, on constate comme seule différence la coïncidence des deux points  $B'$  et  $E'$ , une circonstance qui fait que le noeud conjugué de  $B'$ , et celui conjugué de  $E'$ , c. à d. les

deux points  $B$  et  $B'$ , coïncident également. On revient de la fig. 2 à la fig. 1 en séparant de nouveau les portions qui se sont confondues par la coïncidence des points  $B'$  et  $B''$  et en opérant de même au point de coïncidence  $BE$ . D'une manière analogue on passe de la fig. 2 à la fig. 3. La façon dont la séparation s'opère est donc différente pour les deux transitions. Ce qui se passe à gauche dans un des cas se produit à droite dans l'autre.

La fusion des points  $B'$  et  $B''$  dans la fig. 2 a été figurée sur la courbe spinodale; de même la fusion des points  $B$  et  $E$ . Cette courbe spinodale, passant par les points  $B'E'PDRCQBE$ , a été représentée en pointillé. Que cette fusion doit se produire sur la courbe spinodale, on pouvait s'y attendre d'après le caractère dont nous avons fait usage pour distinguer entre un pli principal et un pli latéral. Nous devons considérer  $Q$  comme le sommet d'un pli latéral quand le plan tangent, arrivé dans la position  $A'A''$ , et continuant son mouvement de roulement, atteignait la courbe spinodale du côté de  $A''$ , c. à d. dans l'espace enveloppé par le sommet  $Q$ . Au contraire  $P$  était le sommet du pli latéral quand ces circonstances se produisaient de l'autre côté, près de  $A'$ . Dans le cas où il y a symétrie entre les deux sommets  $P$  et  $Q$ , la rencontre de la courbe spinodale doit se produire des deux côtés à la fois. Nous aurions aussi pu prendre pour caractère distinctif du pli principal la circonstance que ce pli principal est celui où les deux points  $B'$  et  $B''$  sont séparés <sup>1)</sup>. En comparant les deux caractères que je viens de donner ainsi, on doit conclure que la fusion des deux points  $B'$  et  $B''$  doit se produire sur la courbe spinodale. Mais, aussi longtemps que les deux sommets  $P$  et  $Q$  existent, quelle que soit la signification à attribuer à ces sommets, il y a un troisième point de plissement encore, savoir le point  $R$ , correspondant à une composition du mélange binaire comprise entre celle qui correspondent aux points  $P$  et  $Q$ .

Dans les figures 4, 5 et 6 j'ai dessiné complètement les courbes  $(p, r)$  pour les phases coexistantes. La fig. 4 se rapporte à une température un peu supérieure à  $T_1$  et où  $Q$  est encore le sommet du pli latéral; la fig. 6 à des températures plus basses que  $T_2$ , où  $P$  est encore le sommet

<sup>1)</sup> Voir, à ce propos: Wiskundige opgaven etc., T. IV, 5<sup>me</sup> partie, problème CXXXIX, où il est démontré en outre que les branches de la courbe binodale qui se touchent présentent la même courbure. Il en est de même des branches conjuguées qui se touchent en  $BE$ .

du pli latéral. La fig. 5 convient à la température de transition. On sait que l'équation différentielle de ces courbes  $(p, x)$  est :

$$v_{21} dp = (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2 \partial p T} dx_1. \tag{a}$$

Chaque fois qu'une courbe  $(p, x)$  rencontre la courbe spinodale  $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2 \partial p T} = 0\right)$ ,  $p$  passe par un maximum ou un minimum. Cette circonstance se présente dans les points de plissement, mais aussi aux autres points où une phase, qui coexiste avec une autre, traverse la courbe spinodale. Dans la fig. 5 il faut donc que  $p$  passe par un maximum ou un minimum aux points  $P, Q, B'E', BE, D, C$  et  $R$ . Si l'on détermine, au moyen de l'équation différentielle précédente, la valeur de  $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$  pour les points  $B'E'$  et  $BE$ , on trouve que cette valeur est la même pour les deux branches qui se touchent. Si nous différencions l'équation (a), nous trouvons :

$$v_{21} \frac{d^2 p}{dx_1^2} + \frac{dp}{dx_1} \frac{dv_{21}}{dx} = (x_2 - x_1) \left\{ \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x_1^3 \partial p T} + \frac{d^2 v}{dx^2 \partial p T} \frac{dp}{dx} \right\} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2 \partial p T} \frac{d(x_2 - x_1)}{dx}.$$

Comme  $\frac{dp}{dx_1}$  et  $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2 \partial p T}$  sont nuls, cette équation se réduit à :

$$v_{21} \frac{d^2 p}{dx_1^2} = (x_2 - x_1) \left( \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x_1^3} \right)_{pT}.$$

Les grandeurs  $v_{21}, x_2 - x_1$  et  $\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x_1^3}\right)_{pT}$  sont les mêmes pour les deux branches; il en est donc de même de  $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$ <sup>1)</sup>. La propriété, que les deux courbes qui se touchent dans la fig. 2 présentent la même courbure au

<sup>1)</sup> Cette condition n'a pas été remplie dans le tracé de la fig. 5, dans le voisinage des points  $B'E'$ ; elle l'est assez bien dans le voisinage des points  $BE$ . On constatera aussi quelques inexactitudes dans la courbure des branches, près des points de rebroussement. Les figures sont d'ailleurs purement schématiques.

point de contact, et la même propriété pour les courbes de la figure 5, sont évidemment en relation étroite l'une avec l'autre. De

$$\frac{dp}{dx} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} \frac{dv}{dx}$$

et

$$\frac{d^2p}{dx^2} = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2_{vT}} + 2 \frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v T} + \left(\frac{dv}{dx}\right) \frac{\partial^2 p}{\partial v^2_{xT}} + \frac{\partial p}{\partial v_{xT}} \frac{d^2v}{dx^2}$$

on déduit que, pour deux courbes qui passent par un même point, qui présentent donc la même valeur pour les dérivées  $\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}$ ,  $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$  et  $\frac{\partial p}{\partial v}$ ,

et qui sont tangentes l'une à l'autre en ce point, de sorte que le  $\frac{dv}{dx}$  est

le même, l'égalité de  $\frac{d^2v}{dx^2}$  entraîne celle de  $\frac{d^2p}{dx^2}$  et inversement. On pourrait démontrer de cette manière le théorème de KORTEWEG, dont M. KLUYVER a aussi donné une démonstration.

# LA DOUBLE RÉFRACTION MAGNÉTIQUE DE LA VAPEUR DE SODIUM

PAR

J. G E E S T <sup>1)</sup>.

---

## I.

### INTRODUCTION.

Le phénomène direct de ZEEVAN <sup>2)</sup> consiste, comme on sait, en un changement, sous l'influence d'un champ magnétique, de la période des vibrations émises par une source lumineuse: les raies brillantes du spectre d'émission sont séparées en un certain nombre de composantes, chacune avec un état de polarisation particulier. Quand on fait les observations dans une direction perpendiculaire aux lignes de force du champ, ce nombre est de *trois* (*triplet*) dans le cas le plus simple, prévu par la théorie élémentaire de LORENTZ. Plus d'une raie cependant donne à voir, dans un champ très intense, un phénomène plus compliqué. Dans quelques cas la raie moyenne du triplet se scinde encore une fois en deux, de sorte qu'on observe un *quadruplet* (je citerai en particulier la raie  $D_1$  du sodium, parce qu'elle nous intéressera spécialement <sup>3)</sup>); dans d'autres encore chacune des trois composantes du triplet devient doublet et l'on peut voir un sextet (e. a. avec la raie  $D_2$  du sodium <sup>4)</sup>). Dans tous ces cas, le phénomène conserve le caractère primitif du triplet, en ce sens que les composantes moyennes présentent une polarisation rectiligne, tout comme les composantes extrêmes d'ailleurs, mais pour ces dernières le plan de polarisation est perpendiculaire à

---

<sup>1)</sup> Traduction quelque peu modifiée de sa Dissertation, Amsterdam, 1904. Voir aussi *Phys. Zeitschr.*, 6, 166, 1905.

<sup>2)</sup> P. ZEEVAN, ces *Archives*, (2), 1, 44 et 381, 1898.

<sup>3)</sup> A. CORNU, *Comptes Rendus*, 126, 181 et 300, 1898.

<sup>4)</sup> A. CORNU, *Comptes Rendus*, 126, 183, 1898.

celui des premières. Indépendamment de toute théorie particulière, M. LORENTZ <sup>1)</sup> a démontré que le plan de polarisation doit être parallèle ou perpendiculaire aux lignes de force. Le cas le plus simple, celui du triplet, a pu être expliqué complètement par la théorie élémentaire de LORENTZ; mais cette théorie a dû être développée pour rendre compte des formes plus compliquées du phénomène. Dans un rapport présenté au Congrès international de Physiciens, tenu à Paris, M. LORENTZ a fait remarquer que les tentatives faites dans cette direction sont restées pour ainsi dire infructueuses: „Ainsi le phénomène si simple du quadruplet de CORNU n'a-t-il reçu jusqu'ici aucune explication vraiment satisfaisante.”

La théorie de LORENTZ ne s'applique qu'à des substances dont la densité est excessivement faible, et dont les raies d'émission sont donc très fines. Si la densité est considérable, l'action mutuelle des molécules donne aux raies spectrales une certaine largeur et la théorie élémentaire n'est plus applicable. Or, il est excessivement difficile de donner une théorie satisfaisante pour *l'émission* d'un système de molécules agissant les unes sur les autres; par contre, pour *l'absorption*, le problème est beaucoup plus simple <sup>2)</sup>.

En vertu de la loi de KIRCHHOFF (formulée à la manière de M. COTTON <sup>3)</sup>), chaque variation dans le spectre d'*émission* est accompagnée d'une modification analogue dans le spectre d'*absorption*. Et inversement on peut conclure d'une variation dans l'absorption sélective, sous l'influence d'un champ magnétique, l'existence d'une variation de l'émission par la même cause. Or, M. VOIGT a donné une théorie détaillée des phénomènes magnéto-optiques, dans laquelle il part de l'absorption. Par un raisonnement des plus plausibles, il a pu prévoir *une relation entre l'effet de FARADAY* (rotation du plan de polarisation d'une lumière qui se propage dans un champ magnétique, dans la direction des lignes de force) *et l'effet longitudinal de ZEEMAN dans sa forme inverse*. Voici comment raisonne M. VOIGT: Dans l'effet de FARADAY, aussi bien que dans l'effet de ZEEMAN, un rayon de lumière incident est décomposé en deux autres, polarisés circulairement en des sens contraires. Dans le premier phéno-

<sup>1)</sup> H. A. LORENTZ, ces *Archives*, (2), 2, 1, 1898. Rapports du Congrès de Physique de Paris 1900, III, p. 1.

<sup>2)</sup> H. A. LORENTZ, *Phys. Zeitsch.*, I, 39.

<sup>3)</sup> A. COTTON, *Astroph. Journ.*, IX, 237, 1899.



mène nous n'avons affaire qu'à la différence de *vitesse*, dans le second à la différence d'*absorption* des deux composantes. „Mais, comme une décomposition réelle, et pas seulement idéale, d'une onde en deux composantes exige toujours qu'il existe entr'elles une différence de vitesse, et qu'en général dans tous les autres cas ou des ondes se propagent dans un corps absorbant, avec des vitesses et des états de polarisation différents, ces ondes subissent une absorption différente pour une même direction de propagation, il paraît tout à fait plausible que dans les deux effets une différence de vitesse et une différence d'absorption se manifestent simultanément" <sup>1)</sup>. Partant d'un des „systèmes d'explication" (Erklärungssysteme) bien connus de l'absorption sélective, M. VOIGT est parvenu à établir théoriquement cette relation, en introduisant un certain nombre de nouveaux termes qui doivent rendre compte de l'influence du champ magnétique. Mais je ne m'occuperai pas plus loin du cas d'une propagation *axiale*, puisqu'il a déjà fait l'objet de recherches étendues de MM. MACALUSO et CORBINO <sup>2)</sup> de M. ZEEMAN <sup>3)</sup> et de M. HALLO <sup>4)</sup>. Dans le cas d'une propagation *transversale*, la théorie de VOIGT prédit: *qu'un corps isotrope, placé dans un champ magnétique, doit présenter une double réfraction dans une direction perpendiculaire aux lignes de force*. En collaboration avec M. WIECHERT, M. VOIGT a pu confirmer par l'expérience les résultats de sa théorie <sup>5)</sup>. Dans un champ de 13000 C. G. S. ils ont observé dans du flint une double réfraction, il est vrai „à la limite de ce qui était accessible à l'observation." Mais au moyen de vapeur incandescente de sodium ils ont pu constater *nettement* une biréfringence.

M. MAJORANA <sup>6)</sup> a cru pouvoir expliquer de la même manière une biréfringence qu'il avait découverte dans des solutions colloïdales d'hydroxyde de fer; mais M. SCHMAUSZ <sup>7)</sup> a fait voir que cette biréfringence était plutôt une conséquence du fait que, sous l'influence du champ magnétique, les particules de fer en suspension s'orientent.

<sup>1)</sup> W. VOIGT, *Gött. Nachr.*, Math. phys. Klasse, 1898, p. 329.

<sup>2)</sup> MACALUSO et CORBINO, *Comptes Rendus*, 127, 548, 1898.

<sup>3)</sup> ZEEMAN, ces *Archives*, (2), 7, 470, 1902.

<sup>4)</sup> J. J. HALLO. La rotation magnétique du plan de polarisation dans le voisinage d'une bande d'absorption. Ces *Archives*, (2), 10, 148, 1905.

<sup>5)</sup> W. VOIGT, *Gött. Nachr.*, 1898, p. 355; *Wied. Ann.*, 67, 345, 1899.

<sup>6)</sup> Q. MAJORANA, *Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei*, II, 1<sup>er</sup> sem. pp. 374, 463, 531; 2<sup>e</sup> sem. pp. 90, 139; 1902. *Phys. Zeitschr.*, 4, 145, 1902.

<sup>7)</sup> SCHMAUSZ, *Ann. d. Phys.*, 12, 186, 1903.

Plus tard, M. BECQUEREL <sup>1)</sup> a confirmé par une autre méthode l'observation de M. VOIGT avec la vapeur lumineuse du sodium. M. COTTON <sup>2)</sup> aussi en a fait l'objet d'une étude. Mais tous ces auteurs se sont contentés de constater l'existence de la double réfraction; aucun n'a étudié le phénomène en détail. L'objet du présent travail a été:

en premier lieu d'examiner de quelle nature est le phénomène *entre* les composantes dans lesquelles la raie spectrale primitive est décomposée (donc dans le cas d'un *quadruplet* ou d'un *sextet* pour le sodium) et comment il dépend de la densité de vapeur;

en second lieu de déterminer la *grandeur* de la biréfringence *dans le voisinage immédiat* de la bande d'absorption, afin de soumettre à l'épreuve la formule d'approximation de la théorie de VOIGT.

## II.

### INSTALLATION POUR LES EXPÉRIENCES.

Pour atteindre le but proposé, il était nécessaire d'employer un spectroscopie à fort pouvoir résolvant; j'y suis arrivé grâce à l'obligeance de M. le Prof. ZEEMAN, qui a mis son réseau à ma disposition, le même qui avait servi aux recherches de M. HALLO, installé d'ailleurs de la même façon <sup>3)</sup>. Un faisceau de lumière sensiblement parallèle, provenant d'une lampe à arc ou du soleil, tombait sur un nicol *P* (fig. 1) à grande ouverture, dont la section principale était inclinée à 45°; puis sur un système de lentilles achromatique *L*<sub>1</sub> (*f* = 25 cm. environ) qui formait une image du cratère (ou du soleil) entre les pôles d'un électro-aimant de RUHKORFF *R*, dont l'axe longitudinal était placé, autant que possible, perpendiculairement à la direction du faisceau lumineux <sup>4)</sup>. Ce faisceau

<sup>1)</sup> H. BECQUEREL, *Comptes Rendus*, 128, 145, 1899.

<sup>2)</sup> A. COTTON, *Comptes Rendus*, 128, 294, 1899.

<sup>3)</sup> Voir ces *Archives*, (2), 10, 157, 1905.

<sup>4)</sup> J'ai répété plus tard quelques expériences avec un *Hulbring Electromagnet* (système DU BOIS, grand modèle); cet appareil avait l'avantage de fournir un champ intense (30000 C. G. S.) avec des courants relativement faibles (ca. 8 amp.), alors que le champ le plus intense que j'avais obtenu avec la bobine de RUHKORFF était de 25000 C. G. S. pour un courant de 24 amp.

traversait ensuite un deuxième nicol  $A$ , croisé avec le premier, et tombait enfin sur une lentille convergente  $L_2$  ( $f = 35$  cm. environ) qui rassemblait les rayons sur la fente  $S$  de l'appareil spectral. Cette fente

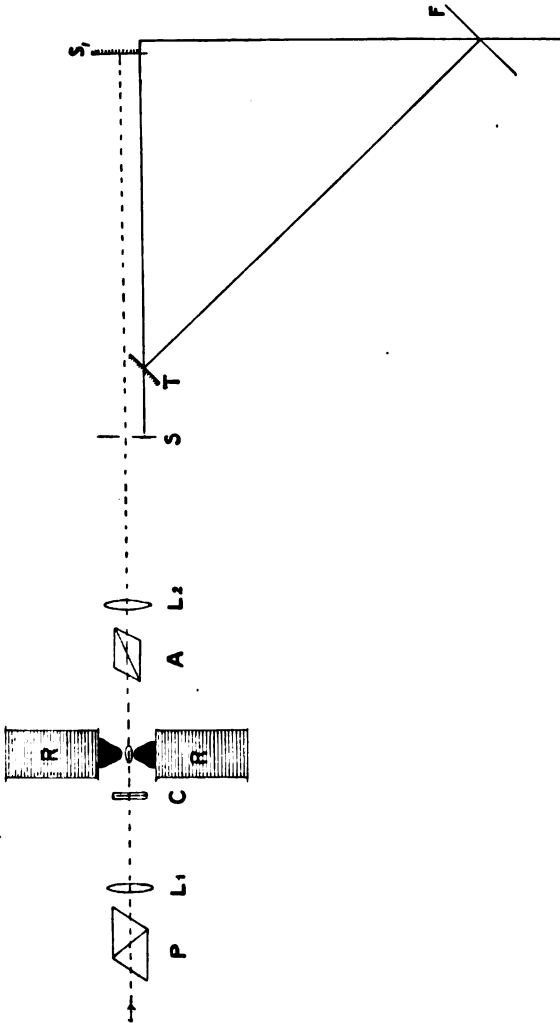


Fig. 1.

était placée dans le plan focal du miroir  $S_1$ ; ce dernier renvoyait donc la lumière, en un faisceau sensiblement parallèle, vers le réseau  $T$ . La lumière diffractée avait son foyer en  $F$ , où elle était observée. J'ai choisi le spectre présentant la plus forte intensité lumineuse.

Un peu en avant du plan focal de la première lentille était placé un compensateur de BABINET, avec les arêtes horizontales <sup>1)</sup>. Entre les pôles de l'électro-aimant se trouvait la flamme au sodium. Les observations ont été faites dans le spectre du second ordre; outre des observations oculaires, j'ai fait diverses photographies au moyen de plaques de SCHLEUSSNER rendues sensibles dans ce but <sup>2)</sup>. La durée moyenne de l'exposition était de 10 min.; ce n'est que quand j'opérais à la lumière solaire que 5 min. suffisaient. Des épreuves négatives ainsi obtenues j'ai fait, sur du papier EASTMAN au bromure d'argent, des reproductions agrandies cinq à six fois pour effectuer les mesures.

Comme la biréfringence est d'autant plus forte que le chemin parcouru dans la flamme est plus long, et que d'autre part la théorie fait prévoir une proportionnalité avec le carré de l'intensité du champ, j'ai fait attention à l'un et l'autre facteur. Ils se contrecarrent; en effet, si l'on prend des pièces polaires à bouts rectangulaires, on augmente il est vrai la longueur du chemin, mais au détriment de l'intensité du champ. Après avoir essayé plusieurs formes, j'ai reconnu que j'obtenais des champs suffisamment intenses en faisant usage de pièces polaires en forme de paraboloïde. Dans la partie la plus homogène du champ, j'ai placé la flamme; la longueur du chemin parcouru mesurait alors 1 cm.

Comme flamme au sodium j'ai toujours fait usage d'une flamme au gaz d'éclairage et oxygène, où j'introduisais le sodium soit par la fusion d'une baguette de verre quand je n'avais besoin que d'une densité de vapeur faible ou médiocre, soit en introduisant dans la flamme une bande de papier d'asbeste imprégnée de sel marin fondu; de cette seconde manière je pouvais garder dans la flamme une grande quantité de sel, pendant plus longtemps qu'il n'était possible par la première méthode, parce que le verre fondait trop vite.

Une grande difficulté consistait toujours à maintenir la flamme constante pendant une durée d'exposition aussi grande. Elle était d'ailleurs plus grande pour les fortes densités que pour les faibles. Les tentatives

<sup>1)</sup> Ce dispositif s'écarte donc quelque peu de celui de M. VOIGT; la modification que j'y ai introduite était imitée de M. COTTON (Le phénomène de ZEEMAN, p. 95).

<sup>2)</sup> Voir la dissertation de M. HALLO, ces *Archives*, (2), 10, 148, 1905. Pour les autres détails de l'installation et la distribution du courant, je renvoie à cette même étude.

communiquées par M. HALLO (l. c. p. 164) prouvent assez que cette difficulté n'est levée suffisamment dans aucune des diverses méthodes. Aussi, pour le moment, la solution du problème doit-elle être cherchée plutôt dans une plus grande sensibilité des plaques. Ce n'est que quand il sera possible de maintenir la flamme constante pendant plusieurs heures qu'il sera possible de soumettre à l'épreuve l'exactitude de la conséquence théorique que, toutes choses égales d'ailleurs (et surtout quand la densité de vapeur reste la même), la biréfringence est proportionnelle à la deuxième puissance de l'intensité du champ magnétique.

Je me suis servi, comme *compensateur* de BABINET, de deux coins de quartz de même angle, taillés tous deux parallèlement à l'axe principal cristallographique, mais de telle manière que pour l'un d'eux cet axe était parallèle à l'arête réfringente et pour l'autre perpendiculaire à cette arête. Ces deux coins étaient collés l'un sur l'autre, avec leurs arêtes réfringentes de côtés différents, de manière à constituer une petite plaque de quartz à faces parallèles, dont l'épaisseur optique variait cependant d'un point à un autre <sup>1)</sup>. Cette épaisseur était nulle dans une certaine section que j'appellerai la section moyenne. S'il tombe sur ce système un rayon lumineux polarisé rectilignement par le polariseur *P*, nous pouvons nous figurer que la vibration est décomposée en deux autres, dont les plans de polarisation sont respectivement parallèles aux sections principales du compensateur. La différence de phase avec laquelle les deux composantes sortent du système dépend évidemment de l'endroit où se produit l'incidence. Une lumière qui tombe dans la section moyenne ne subit aucune modification et est donc éteinte par un analyseur croisé avec *P*.

Pour une lumière pénétrant à une hauteur *y* (en mm.) au-dessus de la section moyenne, et dont la longueur d'onde dans l'éther est  $\lambda$ , la différence de phase est déterminée par

$$2 y t y \beta . m \lambda ,$$

si  $\beta$  est l'angle réfringent de chacun des coins et que  $m \lambda$  est la diffé-

---

<sup>1)</sup> On voit que je me sers du compensateur d'une autre façon qu'on ne le fait généralement; je n'ai pas à mesurer un *déplacement relatif* des coins, puisque je leur donne une position invariable l'un par rapport à l'autre.

rence de phase (exprimée en périodes vibratoires) produite par 1 mm. d'épaisseur de la plaque (voir fig. 2).

Supposant que les arêtes réfringentes soient horizontales, nous devons donc voir (en dehors du champ magnétique) un système de franges d'interférence obscures, également horizontales. Une d'elle, la frange *centrale*, sera absolument obscure; elle correspondra à la lumière traversant la section moyenne. Les autres correspondent à des différences de phases  $\pm 2\pi$ ,  $\pm 4\pi$  etc. Si l'on emploie de la lumière blanche, ces

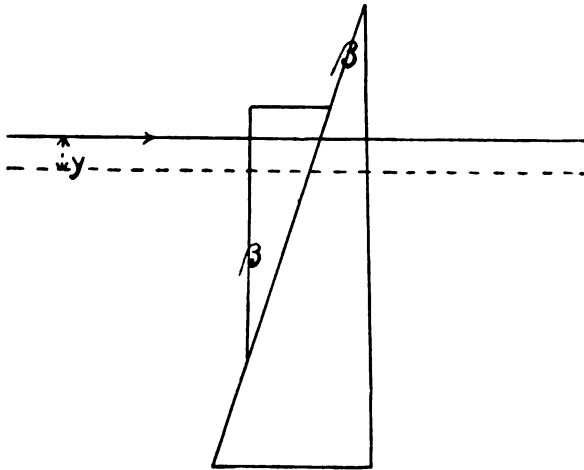


Fig. 2.

franges sont colorées, parce que la différence de phase n'est pas la même pour toutes les espèces de lumière. Ces franges obscures sont séparées par des intervalles clairs, à transition graduelle de clarté.

Si  $y_1$  et  $y_2$  sont les niveaux de deux franges consécutives, on a

$$2(y_1 - y_2) \operatorname{tg} \beta \cdot m = 1$$

de sorte que

$$y_1 - y_2 = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{2} \operatorname{cotg} \beta.$$

Cette expression peut être considérée en même temps comme la mesure de la distance de deux franges dans l'image spectrale que l'on observera. Nous voyons que la distance entre deux franges d'interférence consécutives est d'autant plus petite que l'angle réfringent est plus grand, et qu'en même temps (ce qui est évidemment nécessaire) la

phase varie plus rapidement avec la hauteur. Cette circonstance est favorable à la netteté des franges. Par contre, la *sensibilité* du compensateur est plus grande pour un petit angle réfringent, parce qu'alors de petites variations de phase sont accompagnées d'un déplacement plus grand des franges d'interférence.

Pour l'étude *qualitative* de la double réfraction on peut se servir d'un compensateur peu sensible, et son emploi est même préférable, parce qu'alors le phénomène est plus net et moins étalé dans un sens vertical quand les franges d'interférence sont plus rapprochées. Mais pour les *mesures* il est recommandable de faire usage d'un compensateur très sensible, surtout parce que la biréfringence devient très faible déjà à courte distance des raies d'absorption. Il est vrai que par l'emploi d'un compensateur sensible les franges deviennent plus diffuses, ce qui est évidemment fort désavantageux pour les mesures (à effectuer sur les agrandissements). Le mieux serait d'employer, suivant les circonstances, tantôt un compensateur sensible, tantôt un autre qui l'est moins. Mais cela était impraticable parce que, en vue des épreuves photographiques, il y avait un autre facteur très important dont on devait tenir compte, savoir l'intensité d'éclairement du spectre. Or, on conçoit que plus le compensateur est sensible, plus l'éclairement est faible dans le voisinage d'une frange d'interférence, en vertu de la variation lente de la phase. Des divers compensateurs que j'ai employés, le plus sensible avait un angle réfringent d'environ  $10'$ ; mais pour des épreuves photographiques il ne pouvait pas servir, et même pour des observations oculaires la clarté était la plupart du temps insuffisante. J'ai fait la plupart des expériences avec un compensateur dont l'angle était de  $50'$  et qui donnait encore des franges assez larges. Dans quelques-unes des expériences j'ai fait usage d'un compensateur de  $3^\circ$  <sup>1)</sup>.

Quand la flamme devient biréfringente sous l'influence d'un champ magnétique, la différence de phase est modifiée et en même temps se déplacent les endroits où la clarté est maxima ou minima dans l'image spectrale. Si cette biréfringence était également forte pour toutes les longueurs d'onde, on observerait tout simplement un déplacement des franges d'interférence, parallèlement à elles-mêmes. Mais la

<sup>1)</sup> Plus sensible encore que le compensateur de  $10'$  était une *tige de verre*, soutenue en son milieu par un couteau et portant des poids égaux aux extrémités. Mais avec un pareil compensateur les inconvénients dont je viens de parler se faisaient sentir encore plus fortement.

double réfraction est une fonction compliquée de la longueur d'onde; le déplacement n'est donc pas le même pour toutes les parties d'une même frange (du moins dans le voisinage immédiat d'une bande d'absorption); cette frange changera donc de forme (voir les chapitres III et IV).

Pour pouvoir interpréter les phénomènes, on ne pourra pas perdre de vue que l'image que l'on observe contient les déformations de franges d'interférence superposées; on devra donc encore tâcher d'en déduire la déformation d'une seule frange.

---

### III.

#### LA THÉORIE DU PHÉNOMÈNE.

A. La double réfraction que présente la vapeur de sodium, placée dans un champ magnétique, dans une direction perpendiculaire aux lignes de force, peut être considérée comme le résultat d'une combinaison de la dispersion anormale et de l'effet de ZEEMAN, tout comme la polarisation rotatoire anormale dans le cas d'une propagation parallèle aux lignes de force. Partant de cette idée, il nous sera possible de donner en principe l'explication des phénomènes observés.

La *dispersion anormale* de la vapeur de sodium a été observée en premier lieu par M. KUNDT <sup>1)</sup>; plus tard elle a été examinée par M. WINKELMANN <sup>2)</sup> suivant une autre méthode. Mais ces auteurs n'ont pas étudié la dispersion entre les deux raies *D* et pas davantage dans le voisinage immédiat de ces raies. C'est ce qu'ont fait M. BECQUEREL <sup>3)</sup>, et tout récemment MM. JULIUS <sup>4)</sup> et WOOD <sup>5)</sup>; la méthode employée par M. BECQUEREL <sup>6)</sup> donnait directement la courbe de dispersion cherchée. Cette courbe se composait de deux branches hyperboliques, situées en dehors des deux raies *D*, tandis qu'une troisième branche, située

---

<sup>1)</sup> KUNDT, *Ann. d. Phys. u. Chemie*, 10, 321, 1880.

<sup>2)</sup> WINKELMANN, *Wied. Ann.*, 32, 439, 1887.

<sup>3)</sup> H. BECQUEREL, *Comptes Rendus*, 128, 145, 1899.

<sup>4)</sup> W. H. JULIUS, ces *Archives*, (2), 10, 90, 1905.

<sup>5)</sup> WOOD, *Phil. Mag.*, 8, 301, 1904.

<sup>6)</sup> H. BECQUEREL, *Comptes Rendus*, 127, 899, 1898.



entre ces deux raies, avait aussi ces raies comme asymptotes et présentait au milieu un point d'inflexion. C'est ce que j'ai rendu par la figure schématique ci-jointe (fig. 3). Dans cette figure les abscisses sont proportionnelles aux longueurs d'onde ( $\lambda$ ) et les ordonnées sont proportionnelles aux différences entre les indices de réfraction de la vapeur et de l'air. J'ai construit la fig. 3a (planche VII) au moyen des observations de M. BECQUEREL (*C. R.* 128). La courbe de dispersion observée

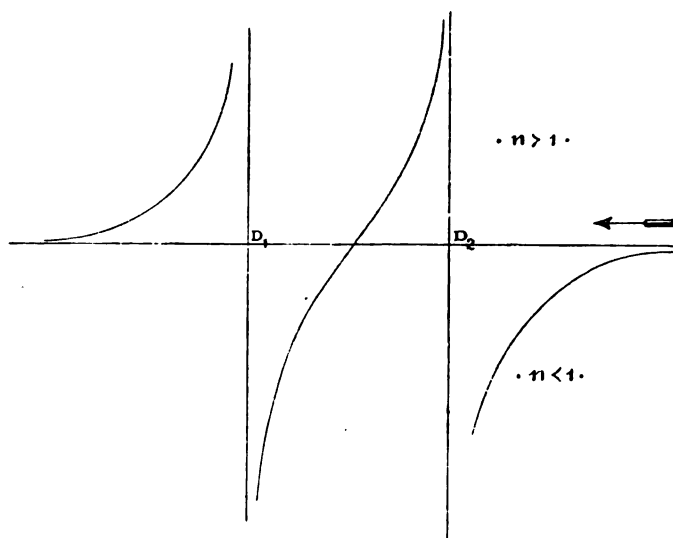


Fig. 3.

peut être considérée comme résultant de la superposition des courbes de dispersion pour les deux raies  $D_1$  et  $D_2$ , prises séparément.

M. BECQUEREL s'est demandé quelle serait l'influence d'un champ magnétique sur l'allure de la dispersion anormale. Pour la trouver il plaça un rhomboèdre de spath d'Islande devant la fente du spectroscope; il obtint ainsi deux images, formées l'une par des vibrations parallèles, l'autre par des vibrations perpendiculaires aux lignes de force du champ. Voici en ses propres termes ce qu'il observa: „En excitant l'électro-aimant”, dit-il, „j'ai vu les raies  $D_1$  et  $D_2$  se dédoubler inégalement dans les deux images, conformément au phénomène ZEMAN, et en même temps les courbes de dispersion anormale suivre ce mouvement de déplacement, de telle sorte que les branches hyperboliques extérieures au groupe  $D_1 D_2$  s'écartaient l'une de l'autre et

les branches intérieures se rapprochaient, l'effet étant pour les vibrations perpendiculaires au champ environ le double de ce qu'il était pour les vibrations parallèles." Cette description, j'ai tâché de l'illustrer par la fig. 4, qui se rapporte à une quelconque des deux images.

L'inégalité du déplacement des courbes dans les deux images prouve que, pour une même longueur d'onde, l'indice de réfraction des vibrations parallèles aux lignes de force diffère de celui des vibrations perpendiculaires, ce qui veut dire que la flamme est biréfringente.

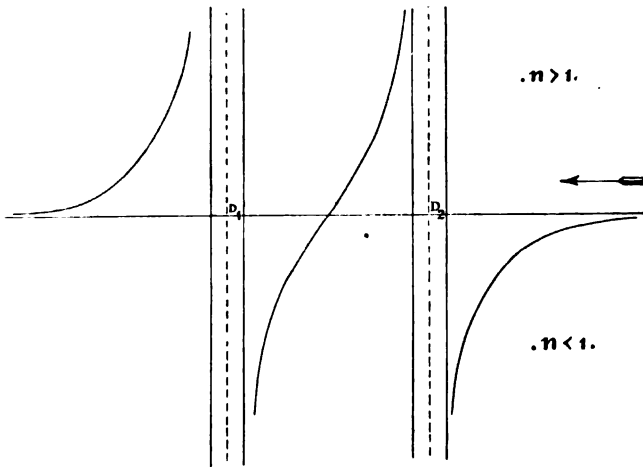


Fig. 4.

Dans les expériences de M. BECQUEREL, la séparation des raies était trop faible pour permettre de constater quelle était la forme de la courbe de dispersion entre les composantes de chaque doublet; or, s'il est permis d'admettre, par analogie, que ce qui vient d'être dit des raies  $D$  s'applique aussi aux composantes, qui fonctionnent en somme comme nouvelles raies d'absorption, il est possible de compléter la fig. 4, qui se rapporte à une direction de vibration déterminée, en intercalant entre les composantes d'un doublet une branche à point d'inflexion, comme celle que l'on observe entre les deux raies  $D$  hors du champ magnétique. J'irai même plus loin et, en recourant à cette même analogie, je construirai les courbes de dispersion, pour les deux directions de vibration, dans le cas d'une séparation en six composantes. En opérant ainsi pour un *triplet*, un *quadruplet* et un *sextet*, j'arrive aux

figures 5 (*a, b, c*) (pl. VIII), où tout ce qui se rapporte à des vibrations perpendiculaires au champ est tracé en trait interrompu.

Comme dans notre méthode d'observation les déplacements verticaux des bandes d'interférence sont directement proportionnels aux différences de phases produites par la flamme, c. à d. à la différence des indices de réfraction des vibrations parallèles et perpendiculaires aux lignes de force, il est possible de prédire, à l'aide des figg. 5 (pl. VIII), l'allure de la double réfraction. En effet, les ordonnées de la courbe cherchée seront égales aux différences entre les ordonnées correspondantes des courbes de dispersion. En opérant en conséquence, on trouve des courbes dont la forme est représentée par les figg. 6 (*a, b, c*) (pl. VIII), où *a* se rapporte à un *triplet*, *b* à un *quadruplet*, *c* à un *sextet*.

Les courbes ainsi obtenues sont réellement conformes à ce qui peut se déduire en première approximation des formules de la théorie de VOIGT<sup>1)</sup>, dont je désire m'occuper en ce moment. Mais auparavant, je dirai encore un mot de la méthode suivie par ce savant. Il se place au point de vue de la *phénoménologie*, une méthode physique qui a pour but „la représentation d'un domaine de faits aussi restreint que possible par des équations différentielles”<sup>2)</sup>. Il est vrai que pour quiconque étudie les phénomènes naturels une pareille méthode ne donne pas une entière satisfaction; le physicien cherche avant tout à se faire une idée du mécanisme de ces phénomènes, basée sur un nombre d'hypothèses aussi petit que possible, et d'où il part pour édifier sa théorie. C'est ce qui constitue e. a. l'attrait de la théorie de LORENTZ; mais, ainsi que je l'ai déjà dit, cette théorie n'est pas encore en état de rendre compte de la manière dont les phénomènes dépendent de la densité de vapeur et de la largeur des raies spectrales. „Heureusement”, dit M. LORENTZ dans le rapport mentionné plus d'une fois, „les deux théories ne s'excluent aucunement. Il est au contraire permis d'espérer qu'elles se compléteront l'une l'autre. On développera la théorie de VOIGT en y introduisant de nouvelles idées sur ce qui se passe dans les molécules”<sup>3)</sup>. On

<sup>1)</sup> Pour ce qui concerne le *triplet*, on trouve cette déduction dans *Phys. Zeitschr.*, 1, 128, 1899. Pour le reste, voir aux pp. 312 et 314 du présent travail.

<sup>2)</sup> Voir L. BOLTZMANN, Ueber die Unentbehrlichkeit der Atomistik in den Naturwissenschaften; *Wied. Ann.*, 60, 231, 1897.

<sup>3)</sup> Ce que M. VOIGT a déjà fait d'ailleurs (*Ann. d. Phys.*, 6, 459, 1901), en abandonnant, à vrai dire, le point de vue purement phénoménologique.

cherchera à remplacer l'hypothèse assez grossière d'une résistance proportionnelle à la vitesse par une explication qui s'écarte moins de la réalité. Enfin, on traitera directement l'émission d'un système de molécules agissant les unes sur les autres." Aussi longtemps que les tentatives faites dans cette direction n'ont pas abouti, nous devons tâcher de continuer à traiter la question par la méthode de VOIGT, une méthode qui a incontestablement une grande valeur, puisqu'elle a permis de découvrir de nouveaux faits.

*B.* En m'occupant de la théorie de VOIGT, j'opérerai de la façon dont le problème est traité dans *Wied. Ann.*, 67, 345, 1899. M. VOIGT y part des équations de HERTZ. Dans les formules qui expriment la relation entre la force électrique et l'induction électrique, il introduit certains termes qui doivent rendre compte de l'influence du champ magnétique. Toutefois, les équations auxquelles il arrive ainsi ne suffisent pas pour expliquer les formes plus compliquées de l'effet ZEEEMAN, dont je me suis occupé dans mes recherches. Les écarts du cas normal se manifestent dans la façon dont se comporte la composante vibrant parallèlement aux lignes de force; il s'y fait sentir ce que M. VOIGT appelle un effet longitudinal du champ magnétique. Or, de pareils effets longitudinaux se rencontrent dans les actions thermomagnétiques, examinées par MM. VON ERTINGHAUSEN et NERNST et pour lesquelles M. VOIGT a aussi donné une théorie (l. c. p. 717). Dans la théorie de l'effet thermomagnétique transversal interviennent des termes pareils à ceux de la théorie en question; il est donc tout naturel d'emprunter inversement, à la théorie des phénomènes thermomagnétiques, ce qui est nécessaire à l'explication d'un effet longitudinal. Or, on obtient la généralisation voulue des équations en introduisant, dans les équations qui expriment la relation entre la force électrique et l'induction électrique, de nouveaux termes encore, présentant un certain rapport avec les termes déjà introduits pour rendre compte de l'effet transversal.

Le système d'équations, contenant toute l'explication des phénomènes, est le suivant:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} &= v^2 \left\{ \Delta X - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) \right\}, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} &= v^2 \left\{ \Delta Y - \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) \right\}, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} &= v^2 \left\{ \Delta Z - \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) \right\}; \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\mathfrak{X} = X + \Sigma \mathfrak{X}_h \quad \mathfrak{Y} = Y + \Sigma \mathfrak{Y}_h \quad \mathfrak{Z} = Z + \Sigma \mathfrak{Z}_h; \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} d'_h \mathfrak{X}_h + \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h R \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} &= \varepsilon_h X, \\ d'_h \mathfrak{Y}_h + \mathfrak{Y}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} - c_h R \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} &= \varepsilon_h Y, \\ d_h \mathfrak{Z}_h + \mathfrak{Z}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} &= \varepsilon_h Z; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} d' \mathfrak{X}_h + \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} &= 0, \\ d' \mathfrak{Y}_h + \mathfrak{Y}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} &= 0, \\ d_h \mathfrak{Z}_h + \mathfrak{Z}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

M. VOIGT n'a traité que le cas  $d'_h = 0$ , conduisant au *quadruplet*, et encore d'une façon incomplète. Pour arriver au cas du *sextet* je conserverai les termes avec  $d'_h$  et je développerai maintenant les équations, tant dans le cas d'un *quadruplet* que dans celui d'un *sextet*, pour en déduire l'allure de la biréfringence.

Supposons qu'une onde plane, homogène, se propage à travers le milieu dans une direction perpendiculaire aux lignes de force du champ magnétique, p. ex. dans la direction de l'axe des  $x$ ; alors toutes les grandeurs peuvent être prises proportionnelles à

$$e^{i/\vartheta \left( t - \frac{x}{v} \right)}$$

où

$$\vartheta = \frac{\tau}{2\pi},$$

$\tau$  étant la durée de vibration de la lumière incidente.  $o$  est ce qu'on appelle la vitesse de propagation complexe; elle est liée à la vitesse de propagation réelle et le coefficient d'absorption  $\alpha$  par la formule:

$$\frac{1}{o} = \frac{1}{\omega} - i \frac{\alpha}{\omega}. \quad (5)$$

Je trouve maintenant <sup>1)</sup>:

$$\mathfrak{X} = 0, \mathfrak{Y} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Y, \mathfrak{Z} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Z; \quad (6)$$

$$\mathfrak{X} = X + \Sigma \mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y} = Y + \Sigma \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z} = Z + \Sigma \mathfrak{Z}_h; \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} d'_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{x}_h + \Theta_h \mathfrak{X}_h + i \Phi_h \mathfrak{Y}_h &= \varepsilon_h \mathfrak{S}^2 X, \\ d''_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{y}_h + \Theta_h \mathfrak{Y}_h - i \Phi_h \mathfrak{X}_h &= \varepsilon_h \mathfrak{S}^2 Y, \\ d_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{z}_h + \Theta_h \mathfrak{Z}_h &= \varepsilon_h \mathfrak{S}^2 Z; \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} d'_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{X}_h + \mathfrak{D}_h \mathfrak{x}_h &= 0, \\ d'_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{Y}_h + \mathfrak{D}_h \mathfrak{y}_h &= 0, \\ d_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{Z}_h + \mathfrak{D}_h \mathfrak{z}_h &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

où

$$\left. \begin{aligned} \Theta_h &= \mathfrak{S}^2 + i a_h \mathfrak{S} - b_h, \\ \mathfrak{D}_h &= \mathfrak{S}^2 + i a_h \mathfrak{S} - b_h, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

et

$$\Theta_h = c_h R \mathfrak{S}. \quad (11)$$

Si nous tirons  $\mathfrak{x}_h$ ,  $\mathfrak{y}_h$ ,  $\mathfrak{z}_h$  du dernier système de trois équations et que nous substituons leurs valeurs dans le système de trois équations précédent, il vient, après quelques réductions,

$$\left. \begin{aligned} (\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4) \mathfrak{X}_h + i \Phi_h \mathfrak{D}_h \mathfrak{Y}_h &= \varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h X, \\ (\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4) \mathfrak{Y}_h - i \Phi_h \mathfrak{D}_h \mathfrak{X}_h &= \varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h Y, \\ (\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4) \mathfrak{Z}_h &= \varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h Z. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Il résulte de là en premier lieu,

$$\mathfrak{Z}_h = \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h}{\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4} Z, \quad (13)$$

<sup>1)</sup> Dans la manière de résoudre les équations différentielles, je m'écarte un peu de la méthode suivie par M. Voigt en imitant celle du *Handbuch* de MM. RUNGE et KAYSER.

$$\mathfrak{Z} = Z + \Sigma \mathfrak{Z}_h = \left( 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h}{\Theta_h \mathfrak{D}_h - d_h'^2 \mathfrak{S}^4} \right) Z. \quad (14)$$

Si nous posons

$$1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h}{\Theta_h \mathfrak{D}_h - d_h'^2 \mathfrak{S}^4} = r, \quad (15)$$

le résultat peut s'écrire simplement

$$\mathfrak{Z} = rZ. \quad (16)$$

Nous avons ensuite:

$$\mathfrak{X} \pm i \mathfrak{Y} = X \pm i Y + \Sigma (\mathfrak{X}_h \pm i \mathfrak{Y}_h). \quad (17)$$

$$(\Theta_h \mathfrak{D}_h - d_h'^2 \mathfrak{S}^4 \pm \Phi_h \mathfrak{D}_h) (\mathfrak{X}_h \pm i \mathfrak{Y}_h) = \varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h (X \pm i Y). \quad (18)$$

$$\mathfrak{X}_h \pm i \mathfrak{Y}_h = \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h}{\Theta_h \mathfrak{D}_h - d_h'^2 \mathfrak{S}^4 \pm \Phi_h \mathfrak{D}_h} (X \pm i Y), \quad (19)$$

$$\mathfrak{X} \pm i \mathfrak{Y} = \left\{ 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h}{\Theta_h \mathfrak{D}_h - d_h'^2 \mathfrak{S}^4 \pm \Phi_h \mathfrak{D}_h} \right\} (X \pm i Y). \quad (20)$$

Si nous mettons

$$1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h}{\Theta_h \mathfrak{D}_h - d_h'^2 \mathfrak{S}^4 + \Phi_h \mathfrak{D}_h} = p, \quad (21)$$

$$1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \mathfrak{D}_h}{\Theta_h \mathfrak{D}_h - d_h'^2 \mathfrak{S}^4 - \Phi_h \mathfrak{D}_h} = q, \quad (22)$$

et que nous songeons à ce que

$$\mathfrak{X} = 0, \mathfrak{Y} = \left( \frac{v}{o} \right)^2 Y, \mathfrak{Z} = \left( \frac{v}{o} \right)^2 Z, \quad (23)$$

le résultat est exprimé finalement par les formules

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{v}{o} \right)^2 iY &= p(X + iY), \\ - \left( \frac{v}{o} \right)^2 iY &= q(X - iY), \\ \left( \frac{v}{o} \right)^2 Z &= rZ. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Pour  $Z$  différent de zéro, il n'y a moyen de satisfaire à ce système d'équations qu'en posant  $v = v_z$ ,  $\left(\frac{v}{v_z}\right)^2 = r$  et  $X = Y = 0$ . Cela prouve que la lumière est polarisée en ligne droite, les vibrations s'effectuant parallèlement aux lignes de force.

Mais on peut aussi satisfaire aux équations en posant  $Z = 0$ ; on trouve alors, pour la vitesse de propagation complexe  $v_y$  des vibrations perpendiculaires aux lignes de force:

$$\left(\frac{v}{v_y}\right)^2 = \frac{2pq}{p+q}. \quad (25)$$

Pour exprimer cette grandeur à l'aide des expressions dont  $p$  et  $q$  ne sont que les symboles d'abréviation, je commence par transformer la formule de la manière suivante:

$$\frac{2pq}{p+q} + \frac{(p+q)^2 - (p-q)^2}{2(p+q)} = \frac{p+q}{2} - \frac{\left(\frac{p-q}{2}\right)^2}{\frac{p+q}{2}}.$$

Remplaçant maintenant  $p$  et  $q$  par leurs valeurs, il vient

$$\left(\frac{v}{v_y}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{D}_h^2 \mathfrak{D}_h (\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{D}_h^2)}{(\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{D}_h^2)^2 - \Phi_h^2 \mathfrak{D}_h^2} - \frac{\left(\Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{D}_h^2 \mathfrak{D}_h^2 \Phi_h}{(\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{D}_h^2)^2 - \Phi_h^2 \mathfrak{D}_h^2}\right)^2}{1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{D}_h^2 \mathfrak{D}_h (\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{D}_h^2)}{(\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{D}_h^2)^2 - \Phi_h^2 \mathfrak{D}_h^2}}, \quad (26)$$

$$\left(\frac{v}{v_z}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{D}_h^2 \mathfrak{D}_h}{\Theta_h \mathfrak{D}_h - d'_h{}^2 \mathfrak{D}_h^2} \quad (27)$$

Posant encore

$$a = a_h, \quad b_h = b_h,$$

donc

$$\mathfrak{D}_h = \Theta_h,$$

on obtient

<sup>1)</sup> Cette formule a déjà été déduite par M. VOIGT; si l'on y pose  $d'_h = 0$ , on rentre dans le cas considéré par lui.



$$\left(\frac{v}{o_y}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \Theta_h (\Theta_h^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4)}{(\Theta_h^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4)^2 - \Phi_h^2 \Theta_h^2} - \frac{\left(\Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \Theta_h^2 \Phi_h}{(\Theta_h^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4)^2 - \Phi_h^2 \Theta_h^2}\right)^2}{1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \Theta_h (\Theta_h^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4)}{(\Theta_h^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4)^2 - \Phi_h^2 \Theta_h^2}} \quad (28)$$

$$\left(\frac{v}{o_z}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 \Theta_h}{\Theta_h^2 - d_h^2 \mathfrak{S}^4} \quad (29)$$

C. Dans le cas limite d'un milieu absolument transparent (les formules que nous venons de déduire sont également applicables dans un domaine où l'absorption est excessivement faible) nous pouvons poser

$$a_h = 0, \quad (30)$$

de sorte que

$$\Theta_h = \mathfrak{S}^2 - b_h, \quad (31)$$

ou bien, en introduisant la nouvelle notation

$$b_h = \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2},$$

$$\Theta_h = \mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2}; \quad (32)$$

en même temps

$$o = \omega,$$

et les formules trouvées se transforment en

$$\left(\frac{v}{\omega_y}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 (\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2}) \{(\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4\}}{\{(\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4\}^2 - c_h^2 R^2 \mathfrak{S}^2 (\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2} - \frac{\left\{ \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^3 c_h R (\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2}{\{(\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4\}^2 - c_h^2 R^2 \mathfrak{S}^2 (\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2} \right\}^2}{1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 (\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2}) \{(\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4\}}{\{(\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2 - d'_h{}^2 \mathfrak{S}^4\}^2 - c_h^2 R^2 \mathfrak{S}^2 (\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2}} \quad (33)$$

$$\left(\frac{v}{\omega_z}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2 (\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})}{(\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{S}_h{}^{\circ 2})^2 - d_h^2 \mathfrak{S}^4} \quad (34)$$

Si nous restons dans le voisinage d'une raie d'absorption  $i$  et que nous posons  $\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_i{}^{\circ} = \delta$ , en négligeant  $\delta$  par rapport à tous les  $\mathfrak{S}_h$  et par

rapport à toute différence  $\mathfrak{S}_i^\circ - \mathfrak{S}_h$ , nous obtenons les formules d'approximation suivantes:

$$\left(\frac{v}{\omega_y}\right)^2 = 1 + \frac{2 \varepsilon_i \mathfrak{S}_i^\circ \delta (4 \delta^2 - d_i'^2 \mathfrak{S}_i^{\circ 2})}{(4 \delta^2 - d_i'^2 \mathfrak{S}_i^{\circ 2})^2 - 4 c_i^2 R^2 \delta^2} \quad (35)$$

$$\left(\frac{v}{\omega_z}\right)^2 = 1 + \frac{2 \varepsilon_i \mathfrak{S}_i^\circ \delta}{4 \delta^2 - d_i^2 \mathfrak{S}_i^{\circ 2}} \quad (36)$$

Les valeurs de  $\delta$ , qui annullent les dénominateurs de ces expressions, déterminent la situation des bandes d'absorption, c. à d. des „composantes”. Pour ce qui regarde les vibrations *perpendiculaires* aux lignes de force, nous en trouvons *quatre*, déterminées par

$$(4 \delta^2 - d_i'^2 \mathfrak{S}_i^{\circ 2})^2 - 4 c_i^2 R^2 \delta^2 = 0, \quad (37)$$

tandis que les composantes qui vibrent *parallèlement* aux lignes de force sont au nombre de *deux*, et sont déterminées par

$$4 \delta^2 - d_i^2 \mathfrak{S}_i^{\circ 2} = 0. \quad (38)$$

*Pour chaque raie d'absorption que présente la lumière naturelle, nous en obtenons donc, sous l'action du champ magnétique, six autres, dont quatre, placées symétriquement par rapport à la situation primitive, vibrent perpendiculairement aux lignes de force, tandis que les deux autres, également placées à des endroits symétriques, vibrent parallèlement à ces lignes de force* <sup>1)</sup>.

C'est ce que l'on observe réellement pour la raie  $D_2$ ; cette raie fournit notamment un *sextet*. Par contre, en se séparant, la raie  $D_1$  ne donne qu'un *quadruplet*, dont les composantes extérieures vibrent perpendiculairement aux lignes de force, et les composantes moyennes parallèlement à ces lignes. Or ce cas se déduit directement des formules trouvées en posant

$$d_i' = 0. \quad (39)$$

*D.* Représentons par  $\Delta$  la différence de phase qui se produit entre les vibrations perpendiculaires et les vibrations parallèles aux lignes de

<sup>1)</sup> L'*asymétrie* n'apparaît qu'en faisant usage de formules plus précises que nos formules d'approximation.

force, quand la lumière traverse une couche d'épaisseur  $l$  du milieu absorbant. Alors

$$\Delta = \frac{2\pi}{\tau} \left( \frac{1}{\omega_y} - \frac{1}{\omega_z} \right), \quad (40)$$

ce qui peut s'écrire approximativement

$$\Delta = \frac{\omega_0}{2\mathfrak{S}} \cdot l \left( \frac{1}{\omega_y^2} - \frac{1}{\omega_z^2} \right), \quad (41)$$

où  $\omega_0$  représente une vitesse moyenne. En mettant enfin cette formule sous la forme

$$\Delta = \frac{\omega_0 l}{2\mathfrak{S} v^2} \left( \frac{v^2}{\omega_y^2} - \frac{v^2}{\omega_z^2} \right) = \frac{\omega_0 l}{2\mathfrak{S} v^2} (n_y^2 - n_z^2), \quad (42)$$

on constate que la biréfringence est proportionnelle à la différence des carrés des indices de réfraction des composantes qui vibrent perpendiculairement et parallèlement aux lignes de force.

Au degré d'approximation admis, nous trouvons donc

$$\Delta = \frac{\omega_0 l}{2\mathfrak{S}_i^0 v^2} \left\{ \frac{2\varepsilon_i \mathfrak{S}_i^0 \delta (4\delta^2 - d_i'^2 \mathfrak{S}_i^0{}^2)}{(4\delta^2 - d_i'^2 \mathfrak{S}_i^0{}^2)^2 - 4c_i^2 R^2 \delta^2} - \frac{2\varepsilon_i \mathfrak{S}_i^0 \delta}{4\delta^2 - d_i'^2 \mathfrak{S}_i^0{}^2} \right\}, \quad (43)$$

ou bien, en omettant l'indice  $i$  et posant

$$\frac{\omega_0 \varepsilon l}{v^2} = A, \quad (44)$$

$$\Delta = A\delta \left\{ \frac{4\delta^2 - d'^2 \mathfrak{S}^0{}^2}{(4\delta^2 - d'^2 \mathfrak{S}^0{}^2)^2 - 4c^2 R^2 \delta^2} - \frac{1}{4\delta^2 - d'^2 \mathfrak{S}^0{}^2} \right\}. \quad (45)$$

Puisque nous avons affaire à un *quadruplet* dans le cas de la raie  $D_1$  du sodium et à un *sextet* dans le cas de la raie  $D_2$ , nous affecterons d'un indice semblable les valeurs correspondantes de  $\Delta$ ;  $\Delta_1$  se rapportera donc au quadruplet  $D_1$  et  $\Delta_2$  au sextet  $D_2$ . Nous avons ainsi à examiner de plus près les expressions:

$$\Delta_1 = A\delta \left\{ \frac{1}{4\delta^2 - c^2 R^2} - \frac{1}{4\delta^2 - d'^2 \mathfrak{S}^0{}^2} \right\}, \quad (46a)$$

$$\Delta_2 = A\delta \left\{ \frac{4\delta^2 - d'^2 \mathfrak{S}^2}{(4\delta^2 - d'^2 \mathfrak{S}^2)^2 - 4c^2 R^2 \delta^2} - \frac{1}{4\delta^2 - d'^2 \mathfrak{S}^2} \right\}, \quad (46b)$$

où  $\Delta_1$  se déduit de  $\Delta_2$  en posant  $d' = 0$ ; d'ailleurs, en posant  $d = 0$ , nous retrouvons la formule donnée par M. VOIGT dans *Wied. Ann.*, 67. Si nous représentons graphiquement  $\Delta$  comme une fonction de  $\delta$ , nous obtenons en même temps la forme théorique que doivent affecter, dans nos expériences, les franges d'interférence quand elles sont déformées par le champ magnétique.

Considérons maintenant en premier lieu la formule pour le *quadruplet*. Nous pouvons l'écrire encore:

$$\Delta_1 = \frac{1}{4} A\delta \left\{ \frac{1}{\delta^2 - \frac{1}{4} c^2 R^2} - \frac{1}{\delta^2 - \frac{1}{4} d^2 \mathfrak{S}^2} \right\},$$

ou bien, en posant

$$\frac{\Delta_1}{\frac{1}{4} A} = \Delta_1', \quad \frac{1}{4} c^2 R^2 = \alpha^2, \quad \frac{1}{4} d^2 \mathfrak{S}^2 = \beta^2, \quad (47)$$

$$\Delta_1' = \frac{\delta}{\delta^2 - \alpha^2} - \frac{\delta}{\delta^2 - \beta^2}. \quad (48)$$

Dans cette formule  $\alpha > \beta$ ; en effet, pour les composantes qui vibrent *perpendiculairement* aux lignes de force, on a (p. 310):

$$4\delta^2 - c^2 R^2 = 0, \quad (49)$$

$$\delta = \pm \frac{1}{2} cR = \pm \alpha, \quad (50)$$

et de même, pour les composantes qui vibrent *parallèlement* aux lignes de force:

$$4\delta^2 - d^2 \mathfrak{S}^2 = 0, \quad (51)$$

$$\delta = \pm \frac{1}{2} d \mathfrak{S} = \pm \beta. \quad (52)$$

Le fait, que nous avons affaire à un quadruplet de CORNU où les composantes moyennes vibrent parallèlement aux lignes de force, conduit à la relation posée <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Les observations ont appris en outre que  $\alpha = 2\beta$ .

Au lieu de représenter l'allure de  $\Delta_1$ , il est préférable de figurer celle de  $\Delta_1'$ ; l'allure est la même mais toutes les ordonnées sont augmentées dans le même rapport. L'origine est un centre et est placé sur la courbe; pour  $\delta = \pm \alpha$  et  $\delta = \pm \beta$  la courbe devient discontinue. Il nous suffira de considérer des valeurs positives de  $\delta$ ; nous trouvons alors successivement

$$\begin{array}{ll} \text{pour } \delta = \beta - \xi : & \Delta_1' = + \infty \\ & \beta + \xi : & - \infty \\ & \alpha - \xi : & - \infty \\ & \alpha + \xi : & + \infty \end{array}$$

où  $\xi$  représente une quantité infiniment petite.

Pour trouver de nouvelles propriétés, nous allons recourir aux dérivées.

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta_1'}{d\delta} &= \frac{\delta^2 + \beta^2}{(\delta^2 - \beta^2)^2} - \frac{\delta^2 + \alpha^2}{(\delta^2 - \alpha^2)^2} = \\ &= \frac{(\delta^2 + \beta^2)(\delta^2 - \alpha^2)^2 - (\delta^2 + \alpha^2)(\delta^2 - \beta^2)^2}{(\delta^2 - \alpha^2)^2(\delta^2 - \beta^2)^2}. \end{aligned} \quad (53)$$

Pour  $\delta = 0$ , cette expression se réduit à

$$\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\alpha^2}$$

et est donc positive. Pour  $\delta = \alpha$  et  $\delta = \beta$  elle devient infiniment grande.

La dérivée s'annule quand

$$(\delta^2 + \beta^2)(\delta^2 - \alpha^2)^2 = (\delta^2 + \alpha^2)(\delta^2 - \beta^2)^2,$$

d'où

$$\delta^4 - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{3} \delta^2 - \frac{\alpha^2 \beta^2}{3} = 0,$$

$$\delta^2 = \frac{\alpha^2 + \beta^2}{6} \pm \sqrt{\left\{ \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2}{36} + \frac{12 \alpha^2 \beta^2}{36} \right\}}.$$

La valeur positive étant seule utile, la dérivée s'annule pour deux valeurs de  $\delta$ , de même grandeur mais de signes contraires, déterminées par

$$\delta^2 = \frac{1}{6}(\alpha^2 + \beta^2) + \frac{1}{6}\sqrt{(\alpha^2 + \beta^2)^2 + 12 \alpha^2 \beta^2}. \quad (54)$$

Pour ces valeurs de  $\delta$ ,  $\Delta_1'$  devient *maximum* ou *minimum*. Nous n'avons pas besoin d'examiner, à l'aide des dérivées secondes, si c'est à un maximum ou à un minimum que nous avons affaire; l'allure de la fonction elle-même nous l'apprendra. En considérant la fig. 6b (pl. VIII) obtenue par une voie différente, nous constatons qu'elle satisfait à toutes les conditions énoncées.

Passons maintenant à l'examen du *sextet*. A cet effet nous avons à représenter graphiquement la fonction

$$\Delta_2 = A\delta \left\{ \frac{4\delta^2 - \delta'^2 \mathcal{S}^{02}}{(4\delta^2 - d'^2 \mathcal{S}^{02})^2 - 4c^2 R^2 \delta^2} - \frac{1}{4\delta^2 - d'^2 \mathcal{S}^{02}} \right\},$$

que nous pouvons encore écrire

$$\begin{aligned} \Delta_2 = A\delta \left\{ \frac{1}{4\delta^2 - d'^2 \mathcal{S}^{02} - 2cR\delta} + \right. \\ \left. + \frac{1}{4\delta^2 - d'^2 \mathcal{S}^{02} - 2cR\delta} - \frac{1}{4\delta^2 - d'^2 \mathcal{S}^{02}} \right\}. \end{aligned} \quad (55)$$

La situation des composantes qui vibrent *perpendiculairement* aux lignes de force est déterminée par (voir p. 310)

$$(4\delta^2 - d'^2 \mathcal{S}^{02})^2 - 4c^2 R^2 \delta^2 = 0, \quad (56)$$

et cette équation peut se décomposer en

$$\begin{aligned} 4\delta^2 + 2cR\delta - d'^2 \mathcal{S}^{02} = 0 \\ \text{et } 4\delta^2 - 2cR\delta - d'^2 \mathcal{S}^{02} = 0. \end{aligned} \quad (57)$$

Les solutions sont

$$\begin{aligned} 2\delta = -\frac{1}{2}cR \pm \sqrt{\frac{1}{4}c^2 R^2 + d'^2 \mathcal{S}^{02}} \\ 2\delta = +\frac{1}{2}cR \pm \sqrt{\frac{1}{4}c^2 R^2 + d'^2 \mathcal{S}^{02}} \end{aligned} \quad (58)$$

tandis que la situation des composantes qui vibrent *parallèlement* aux lignes de force est déterminée par

$$4\delta^2 - d'^2 \mathcal{S}^{02} = 0, \quad (59)$$

$$2\delta = \pm d' \mathcal{S}^0. \quad (60)$$

Puisque ce sont les composantes moyennes qui vibrent parallèlement aux lignes de force, c'est  $dS^0$  qui doit être la plus petite racine. Nous posons, par ordre de grandeur :

$$dS^0 = 2\delta_1, \quad (61)$$

$$-\frac{1}{2}cR + \sqrt{\frac{1}{4}c^2R^2 + d'^2S^{02}} = 2\delta_2, \quad (62)$$

$$+\frac{1}{2}cR + \sqrt{\frac{1}{4}c^2R^2 + d'^2S^{02}} = 2\delta_3, \quad (63)$$

et nous pouvons écrire ainsi

$$\Delta_2 = A\delta \left\{ \frac{1}{8(\delta - \delta_2)(\delta + \delta_3)} + \frac{1}{8(\delta + \delta_2)(\delta - \delta_3)} - \frac{1}{4(\delta^2 - \delta_1^2)} \right\}. \quad (64)$$

Nous trouvons successivement

pour $\delta = \delta_1 - \xi :$	$\Delta_2 = +\infty$
$\delta_1 + \xi :$	$-\infty$
$\delta_2 - \xi :$	$-\infty$
$\delta_2 + \xi :$	$+\infty$
$\delta_3 - \xi :$	$-\infty$
$\delta_3 + \xi :$	$+\infty$

L'origine est située sur la courbe et est en même temps un centre. La fig. 6c (p. VIII) satisfait à toutes ces exigences, et la situation des maxima et des minima est également conforme au résultat d'une étude plus détaillée de la fonction  $\Delta_2$ . Il est facile de déduire de là la figure pour le *triplet*; on n'a qu'à omettre les portions en S. On arrive ainsi à une courbe comme celle représentée par la fig. 6a (p. VIII). Une discussion directe de la formule de VOIGT conduirait au même résultat (pour ce qui regarde le *triplet*).

La formule pour la *quadruplet*:

$$\Delta_1' = \frac{\delta}{\delta^2 - \alpha^2} - \frac{\delta}{\delta^2 - \beta^2}$$

peut, pour des valeurs de  $\delta$  qui sont très grandes par rapport à  $\alpha$  et  $\beta$ , être remplacée par une formule d'approximation que l'on peut déduire de la manière suivante:

$$\Delta_1' = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\delta - \alpha} + \frac{1}{\delta + \alpha} - \frac{1}{\delta - \beta} - \frac{1}{\delta + \beta} \right)$$

ou bien, en négligeant les termes d'ordre supérieur,

$$\begin{aligned} \Delta_1' &= \frac{1}{2\delta} \left\{ \left( 1 + \frac{\alpha}{\delta} + \frac{\alpha^2}{\delta^2} + 1 - \frac{\alpha}{\delta} + \frac{\alpha^2}{\delta^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left( 1 + \frac{\beta}{\delta} + \frac{\beta^2}{\delta^2} + 1 - \frac{\beta}{\delta} + \frac{\beta^2}{\delta^2} \right) \right\} \\ \Delta_1' &= \frac{1}{\delta^3} (\alpha^2 - \beta^2); \end{aligned} \quad (65)$$

ou bien encore, en substituant pour  $\alpha$  et  $\beta$  leurs valeurs,

$$\Delta_1' = \frac{c^2 R^2 - d^2 \mathcal{G}^{02}}{4 \delta^3}, \quad (66)$$

donc

$$\Delta_1 = \frac{1}{4} A \Delta_1' = \frac{1}{16} A (c^2 R^2 - d^2 \mathcal{G}^{02}) \frac{1}{\delta^3}. \quad (67)$$

Posant  $d = 0$ , on retrouve la formule d'approximation de M. VOIGT pour le *triplet*. Opérant de même avec la formule pour le *sextet*, en partant de

$$\Delta_2 = A \delta \left\{ \frac{1}{8(\delta - \delta_2)(\delta + \delta_3)} - \frac{1}{8(\delta + \delta_2)(\delta - \delta_3)} - \frac{1}{4(\delta^2 - \delta_1^2)} \right\},$$

nous obtenons:

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= A \delta \left\{ - \frac{1}{8 \delta^2 \left( 1 - \frac{\delta_2}{\delta} \right) \left( 1 + \frac{\delta_3}{\delta} \right)} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8 \delta^2 \left( 1 + \frac{\delta_2}{\delta} \right) \left( 1 - \frac{\delta_3}{\delta} \right)} - \frac{1}{4 \delta^2 \left( 1 + \frac{\delta_1}{\delta} \right) \left( 1 - \frac{\delta_1}{\delta} \right)} \right\} \\ \Delta_2 &= A \delta \left\{ \frac{1}{8 \delta^2} \left( 1 + \frac{\delta_2}{\delta} + \frac{\delta_2^2}{\delta^2} \right) \left( 1 - \frac{\delta_3}{\delta} + \frac{\delta_3^2}{\delta^2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8 \delta^2} \left( 1 - \frac{\delta_2}{\delta} + \frac{\delta_2^2}{\delta^2} \right) \left( 1 + \frac{\delta_3}{\delta} - \frac{\delta_3^2}{\delta^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4 \delta^2} \left( 1 - \frac{\delta_1}{\delta} + \frac{\delta_1^2}{\delta^2} \right) \left( 1 + \frac{\delta_1}{\delta} + \frac{\delta_1^2}{\delta^2} \right) \right\}. \end{aligned}$$



Dans cette formule il y a quelques termes qui s'entredétruisent, et il ne reste plus que

$$\Delta_2 = \frac{A}{4\delta^3} \{(\delta_3^2 + \delta_2^2 - \delta_3\delta_2) - \delta_1^2\}.$$

Si nous remplaçons dans cette expression  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  par leurs valeurs données à la p. 312, nous trouvons enfin la formule

$$\Delta_2 = \frac{1}{16} A (c^2 R^2 - d^2 \mathfrak{G}^{02} - d'^2 \mathfrak{G}'^{02}) \frac{1}{\delta^3},$$

qui se transforme en celle relative au quadruplet quand on y pose  $d' = 0$ .

#### IV.

##### DESCRIPTION DES OBSERVATIONS.

Ainsi que je l'ai déjà dit au chap. II on observe, en dehors du champ magnétique, un certain nombre de franges sombres horizontales, produites par l'interférence des faisceaux émergeant du compensateur. De plus, aussi longtemps que la flamme n'est pas encore colorée, on voit le plus souvent les deux raies  $D$ , sombres par renversement, provenant de l'arc voltaïque, ou bien, quand on opère avec la lumière solaire, les deux raies d'absorption, plus larges, de cette lumière. Quand on produit le champ magnétique et que l'on colore la flamme, il vient s'ajouter à la différence de phase produite par le compensateur une autre différence de phase encore, produite par la flamme; cette différence de phase aussi est différente pour les diverses longueurs d'onde, et il en résulte une déformation des franges d'interférence. L'image spectrale nous fait voir alors, en quelque sorte, une représentation graphique directe de l'allure de la double réfraction. Ce que je vais communiquer maintenant est le résultat d'observations oculaires et de l'examen d'épreuves photographiques.

Des considérations que j'ai données au commencement du chapitre précédent et de la théorie de VOÏER il résulte, que la vibration perpendiculaire au champ est *en retard* du côté des raies d'absorption où la réfringence est la plus faible et *en avance* de l'autre côté; de plus, la

biréfringence est déjà nulle à une très petite distance de ces raies. Il en résulte que d'un côté les franges d'interférence s'élèvent très rapidement et qu'elles descendent également très vite de l'autre. La position des coins de quartz détermine de quel côté elles s'élèvent; mais nous supposerons une fois pour toutes qu'ils sont placés de telle façon que les franges se relèvent du côté des grandes longueurs d'onde (à droite) et c'est conformément à cette supposition que j'ai fait mes dessins. Cette conséquence de la théorie, que je viens de mentionner, avait déjà été confirmée par les observations de MM. VOIGT, BECQUEREL et COTTON. Il me restait, en premier lieu, à examiner qu'elle était l'allure entre les composantes des raies séparées par le champ magnétique, et en second lieu à vérifier si l'allure des lignes est conforme à la formule d'approximation, fournie par la théorie. D'ordinaire je voyais trois franges d'interférence; ce que j'observais était donc la juxtaposition des déformations de ces trois franges. Pour faciliter la description je distinguerai, là où ce sera nécessaire, les trois franges par les lettres *a*, *b*, *c*, *a* s'appliquant à la frange supérieure, et j'indiquerai par les chiffres 1 à 6 les composantes, ou plutôt les situations que ces composantes occuperaient dans le spectre, en comptant dans le sens d'une longueur d'onde croissante.

*a. Quadruplet.* Bornons-nous provisoirement à la partie qualitative de l'examen et considérons d'abord la raie  $D_1$ , qui fournit par décomposition un quadruplet. Le plus souvent, en employant la lumière électrique, on voit encore la raie inverse produite par la lampe, ce qui n'a évidemment rien à voir dans le phénomène. Supposons maintenant que le champ soit produit et que son intensité reste invariable, tandis qu'on augmente graduellement la quantité de sodium dans la flamme; aussi longtemps que cette quantité n'est pas bien grande, nous reconnaissons nettement dans la raie une structure, que nous pouvons décrire comme suit, en ne parlant que de la portion comprise entre deux franges d'interférence successives, p. ex. *a* et *b*; pour plus de facilité je considérerai la situation primitive des raies d'absorption comme ligne médiane.

À gauche de 1 les franges s'abaissent, à droite de 4 elles se relèvent, et cela assez rapidement, en se fusionnant avec les composantes. Nous voyons ensuite deux lignes obliques, penchées vers la droite, qui s'étendent entre *a* et *b*; inférieurement elles sont légèrement courbées vers la gauche; la ligne de gauche devient pour ainsi dire tangente à

la ligne médiane à son extrémité supérieure, et il en est de même pour la ligne de droite à son extrémité inférieure; à ces extrémités ces deux lignes sont d'ailleurs élargies. Les autres extrémités présentent un élargissement analogue; en ces endroits les lignes obliques se raccordent avec les composantes 1 et 4, et par là elles se rattachent aux portions extérieures des franges (voir fig. 7) <sup>1)</sup>.

Or, tandis que pour de faibles densités de vapeur ces lignes obliques s'étendent sur toute la distance entre  $a$  et  $b$ , elles deviennent plus courtes quand la densité devient plus grande, en ce sens que celle de gauche se retire vers le haut, celle de droite vers le bas, les extrémités grossies suivant ce mouvement. Le liaison entre les diverses portions reste néanmoins la même. Arrêtons-nous pour un moment à cette phase du phénomène et invoquons l'aide de la théorie pour l'expliquer. Nous allons voir que ces diverses parties correspondent les unes aux autres d'une autre façon.

La courbe théorique que j'ai représentée dans la fig. 6  $b$  se rapporte à une seule frange, mettons  $b$ ; j'en déduis le dessin schématique suivant (fig. 8) pour le phénomène compliqué donné par plusieurs franges. On reconnaît ainsi que la courbe oblique de gauche, entre  $b$  et  $c$ , et celle de droite entre  $a$  et  $b$  sont les parties de la courbe en S entre 2 et 3 et appartiennent donc à la frange déformée  $b$ ; la où la déformation est relativement faible, c. à d. au milieu, cette frange est évidemment plus large. Les autres extrémités grossies doivent être considérées comme les boucles de la figure théorique, la boucle entre 1 et 2 appartenant à la frange  $b$  et celle entre 3 et 4 à la frange  $a$  <sup>2)</sup>. Il n'est guère étonnant que les deux branches, qui se rapprochent asymptotiquement des composantes du triplet, ne sont pas séparées mais sont confondues avec elles, vu leur faible distance. Le dessin suivant (fig. 9), construit d'après les observations, fait voir comment cette manière de voir donne



Fig. 7.

<sup>1)</sup> Dans cette figure et dans les suivantes j'ai aussi dessiné la raie renversée du sodium.

<sup>2)</sup> Des observations faites avec le compensateur de 10', en quelle circonstance je ne voyais qu'une seule frange d'interférence, plaident en faveur de cette explication.

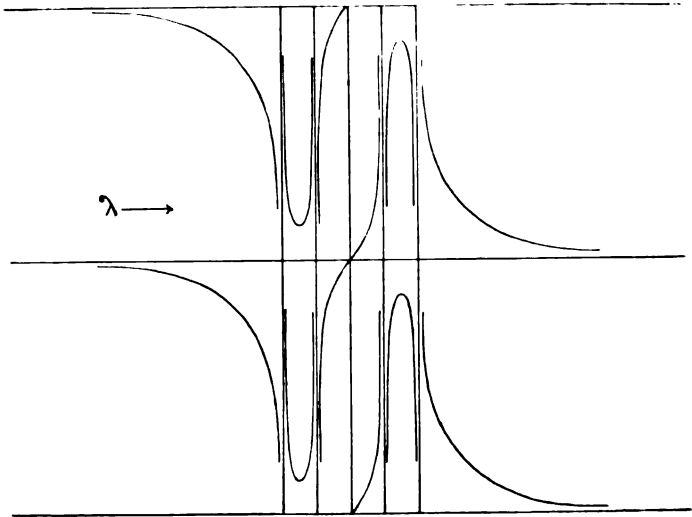


Fig. 8.

un bon accord entre la théorie et l'expérience. Les boucles correspondent aux maxima et minima de biréfringence; à mesure que la densité de vapeur devient plus grande, elles s'éloignent de la frange d'inter-



Fig. 9.



Fig. 10.



Fig. 11.

férence correspondante <sup>1)</sup>. C'est ce qui explique le changement d'allure dont je viens de parler et qui est illustré par la fig. 10.

Pour des densités de vapeur plus grandes encore, la ligne en S a complètement disparu, et il n'y a plus rien à voir des boucles, parce que les composantes sont tellement élargies qu'elles ne sont plus séparées. En dehors des franges extérieures qui s'élèvent d'un côté et s'abaissent de l'autre (plus fortement que d'abord par suite de la densité plus grande), nous ne voyons plus que deux larges bandes d'absorption, situées de part et d'autre de la ligne médiane (voir fig. 11). La disparition de la courbe en S doit probablement être expliquée de la manière suivante: la théorie nous apprend que l'inclinaison de cette ligne augmente avec la densité de vapeur; en d'autres termes, le déplacement vertical vers le haut ou vers le bas que subissent dans ce cas les diverses portions de la frange d'interférence, dans la région considérée, varie très rapidement de zéro à une très grande valeur, et cela doit être accompagné d'une diminution dans la netteté.

Une particularité dont je désire encore faire mention, c'est que dans quelques cas, quand la densité de vapeur était très grande, au point qu'il n'était plus question de structure puisqu'on n'observait plus qu'une seule et large bande (en dehors de la bande le caractère du phénomène n'est évidemment pas modifié), je voyais réapparaître dans la bande les franges d'interférence horizontales, assez larges et abaissées à gauche, relevées à droite <sup>2)</sup>. J'ai idée que cela remplace les portions en S des faibles densités; mais je n'ai pas encore eu le temps d'examiner ce phénomène de plus près.

Je ferai encore remarquer que, dans un champ magnétique assez intense, et surtout en observant à l'aide du compensateur sensible, j'ai nettement reconnu une *asymétrie* consistant en ceci, que la biréfringence est plus forte du côté des grandes longueurs d'onde que de l'autre (voir la représentation graphique au chapitre V). Cela résulte sans

<sup>1)</sup> Cela résulte directement de la formule pour la biréfringence:

$$\Delta = \frac{\epsilon l \omega_0 (c^2 R^2 - d^2 \delta^{02})}{16 v^2 \delta^2},$$

qui nous apprend que  $\Delta$ , donc aussi le max. de  $\Delta$ , est proportionnel à la constante  $\epsilon$ , et cette dernière est d'autant plus grande que la densité de vapeur est plus forte.

<sup>2)</sup> M. HALLO a observé quelque chose d'analogue dans les phénomènes parallèles aux lignes de force; ces *Archives*, (2), 10, 275, 1905.

aucun doute d'une asymétrie dans la courbe de dispersion. Une pareille asymétrie a aussi été constatée dans la rotation magnétique du plan de polarisation <sup>1)</sup>).

*b. Sextet.* Vu la distance excessivement petite des composantes, les observations relatives au sextet présentent évidemment de grandes difficultés. Il est déjà difficile d'observer nettement le sextet lui-même; on comprend donc qu'il doit être bien plus difficile encore d'observer des phénomènes qui se manifestent *entre* ces composantes. Aussi n'ai-je pas réussi à obtenir de bonnes épreuves de ce cas.



Fig. 12.

Quand la densité de vapeur est faible et que le champ magnétique est intense, la raie  $D_2$  nous donne à voir (du moins dans des conditions particulièrement avantageuses) les particularités suivantes, qui ont de nouveau rapport à la portion du champ visuel comprise entre les franges *a* et *b*. A gauche nous voyons les franges s'abaisser, à droite elles se relèvent; au milieu on reconnaît le plus souvent la raie du sodium renversée; puis, outre deux lignes obliques présentant le même caractère que pour  $D_1$  (se raccordant avec la ligne médiane et grossies aux bouts), deux autres lignes obliques encore, l'une à gauche de la première, l'autre à droite de la deuxième des lignes obliques citées en premier lieu. Ce second système de lignes obliques est incliné dans une direction opposée aux premières; à leur extrémité inférieure elles sont légèrement courbées vers la droite. Celle de gauche se raccorde en haut avec la composante 1, celle de droite en bas avec 6. Les autres extrémités sont également épaissies et là elles se confondent avec le premier système de lignes obliques. La fig. 12 en donne l'illustration.

Ici encore on arrive à une interprétation meilleure en cherchant quels rapports il y a entre les formes observées et la figure théorique (fig. 13) que l'on peut déduire de la fig. 6 *c*, relative à une seule frange d'interférence. En principe nous retrouvons ici encore, dans la configuration observée, les diverses parties de la configuration théorique. La ligne en S entre 3 et 4 est complètement représentée: elle est constituée par la deuxième ligne oblique entre *b* et *c* en combinaison avec

<sup>1)</sup> Voir P. ZEEMAN; ces *Archives*, (2), 7, 470, 1902.

la troisième entre  $a$  et  $b$ . Puis, il est clair que la ligne oblique de gauche doit être combinée avec la portion descendante de la frange

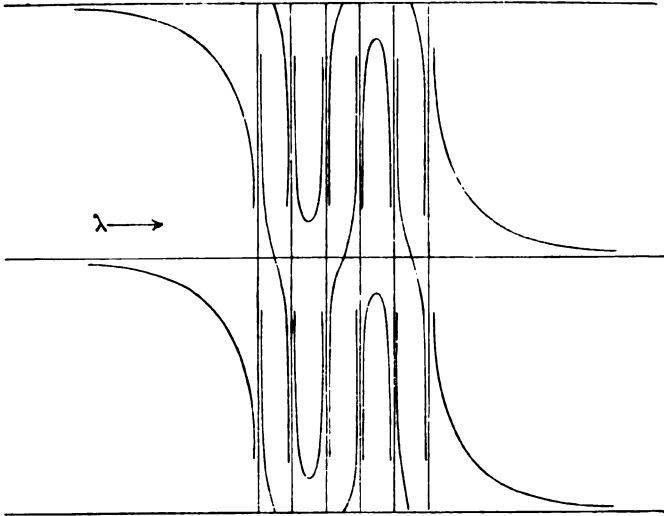


Fig. 13.

d'interférence située plus haut, et de même la ligne oblique de droite doit être combinée avec la partie relevée d'une frange plus basse (il n'y a donc pas moyen de distinguer ces parties l'une de l'autre). Les épaissements répondent encore une fois aux boucles (maxima et minima de biréfringence); la boucle entre 2 et 3 appartient à la frange  $b$  et celle entre 4 et 5 à la frange  $a$ . Mais ce n'est que dans quelques cas que j'ai pu observer le phénomène d'une façon aussi complète.

La figure 14 fait voir le résultat des observations dans un état un plus avancé du phénomène. Les lignes en S entre 1 et 2 et 5 et 6 sont encore visibles dans toute leur étendue. Les boucles sont déjà déplacées (éloignées de la frange d'interférence correspondante comme dans le cas du quadruplet). Mais la portion entre les composantes moyennes a disparu, et à sa place nous voyons une ligne médiane large et sombre, à laquelle se raccordent les boucles. Ici encore nous pouvons donc dire que l'observation est d'accord avec la théorie.



Fig. 14.

Les autres phénomènes que l'on observe dans la raie  $D_2$  s'interprètent le mieux quand on les considère comme provenant, non d'un sextet, mais d'un triplet. Plusieurs observations peuvent notamment être décrites de la façon suivante: outre la raie d'absorption que j'ai appelée ligne médiane on voit, de part et d'autre de cette ligne, à gauche en bas et à droite en haut, des épaisissements comme chez le quadruplet; quand la densité de vapeur est faible ils sont placés tout près des franges d'interférence, mais pour de fortes densités ils sont déplacés vers le milieu entre les franges consécutives (fig. 15). Comparant cette configuration avec la fig. 16 qui fait voir l'allure schématique des franges déformées dans le cas d'un triplet (construite d'après la fig. 4a qui se rapporte à une seule frange), on constate que les épaisissements doivent être considérés comme les boucles entre 1 et 2 et entre 2 et 3; ces boucles se déplacent, comme nous le savons, à mesure que la densité augmente, de la manière qui vient d'être dite. Pour ce dernier cas



Fig. 15.

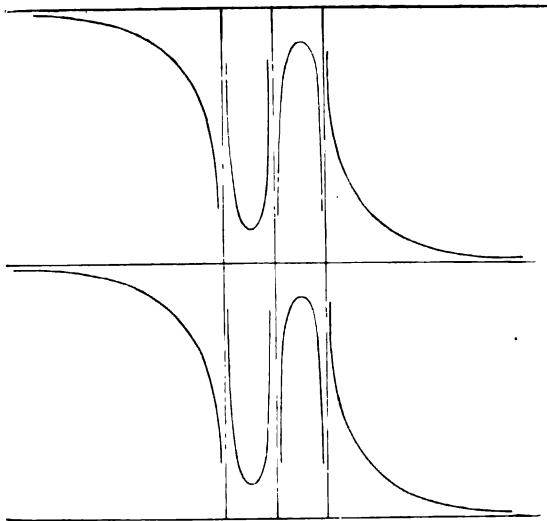


Fig. 16.

j'ai encore dessiné la fig. 17, qui fait voir comment on pourrait parfois décrire le phénomène comme des lignes obliques, coupant la ligne



médiane sous un certain angle. Ces lignes obliques apparentes sont alors formées par la fusion des boucles.

Dans la ligne  $D_2$  aussi on observe, comme transition à l'état dépourvu de structure, une figure comme pour le quadruplet (fig. 11), notamment trois raies d'absorption, à égale distance les unes des autres, auxquelles se raccordent à droite et à gauche les franges d'interférence. Mais cet état sans structure est atteint ici plus vite que pour  $D_1$ ; une différence que l'on a constaté entre les deux raies du sodium dans d'autres circonstances encore.

Deux remarques encore pour finir :

1. Dans mes expériences, j'ai toujours placé le compensateur devant la flamme; au début je croyais que la situation du compensateur devait avoir une influence sur le phénomène, notamment sur l'absorption dans les diverses parties. Mais des recherches, entreprises dans le but d'examiner si une pareille influence existait, m'ont appris qu'il n'en est rien; ainsi qu'on peut d'ailleurs s'en convaincre par un raisonnement bien simple.

2. Comme la densité de vapeur a une grande influence sur certaines portions des courbes et que cette densité est certainement variable dans la flamme, il n'est guère étonnant que certaines parties de la courbe théorique soient moins bien représentées que d'autres.



Fig. 17.

## V.

### RÉSULTATS.

Dans le chapitre précédent, nous venons de voir qu'au point de vue quantitatif les observations sont parfaitement d'accord avec la théorie de VOIGT. Une deuxième question importante est d'examiner si cet accord existe aussi quant aux valeurs numériques de la biréfringence, en d'autres termes si réellement, dans la région extérieure aux bandes d'absorption, la formule

$$\Delta = \frac{k}{\delta^3} \quad \text{ou} \quad \Delta \delta^3 = k,$$

où  $k$  est une constante aussi longtemps que la densité de vapeur et

l'intensité du champ magnétique restent invariables, rend bien les observations. Pour cette partie de mon étude j'ai fait un grand nombre de photographies, dans les cas d'une densité de vapeur médiocre ou assez grande (dans ce dernier cas, il n'y avait presque plus aucune structure dans la bande d'absorption même), et j'en ai fait des agrandissements. La méthode de mesure que j'ai suivie est la même que celle que M. HALLO a appliquée <sup>1)</sup>, avec cette seule différence que je traçais à l'encre, dans la frange d'interférence, une ligne qui rendait aussi parfaitement que possible la forme de la frange; c'est sur cette ligne que j'installais. Ce procédé me paraissait nécessaire, parce que sur mes photographies les franges étaient trop larges et trop diffuses (pour les raisons que j'ai déjà mentionnées plus haut) pour permettre une installation directe sur ces franges.

Ces mesures ne m'ont pas donné le résultat que j'en attendais, et cela principalement pour cette raison que la diminution de la biréfringence est tellement rapide qu'elle s'annule déjà à très courte distance de la bande d'absorption; il s'ensuit notamment que la portion accessible aux mesures n'a qu'une étendue de quelques millimètres. Pour plusieurs raisons d'ailleurs on ne pouvait pas s'attendre à une grande précision; le tracé de la ligne à l'encre rendait déjà la mesure assez incertaine; et comme les mesures étaient effectuées de telle manière que, pour les abscisses aussi bien que pour les ordonnées, j'estimais les dixièmes de millimètre, de sorte qu'une erreur de  $\frac{1}{10}$  mm. était possible, on conçoit que pour une courbe qui s'élève en pente rapide il était difficile de mesurer exactement l'ordonnée correspondant à une abscisse déterminée.

Aussi les nombres communiqués dans les tableaux suivants peuvent-ils servir tout au plus à donner une idée des valeurs que prend le produit  $\Delta \delta^3$  pour diverses valeurs de  $\delta$ ; ces  $\Delta$  et  $\delta$  sont exprimés en une unité arbitraire, qu'il est du reste aisé de réduire à l'unité voulue quand on songe que la distance des deux raies  $D$  équivaut à 6 u. A. et celle de deux franges consécutives à une différence de phase  $2\pi$ . Voilà pourquoi j'ai communiqué dans les tableaux, outre les valeurs de  $\Delta$  et  $\delta$  exprimées dans les unités admises, la distance ( $a$ ) des deux raies  $D_1$  et  $D_2$  et la distance ( $d$ ) de deux franges consécutives. J'y ai ajouté une

<sup>1)</sup> l. c. p. 169.

représentation graphique des valeurs ainsi trouvées (fig. 18, p. 330); elle se rapporte à la photographie n°. 51. L'échelle a été choisie de telle façon que la distance  $a$  (6 u. A.) est représentée par une longueur de 75 mm., la distance  $d$  (correspondant à une différence de phase  $2\pi$ ) par une longueur de 90 mm.

On voit par les tableaux qu'il n'est pas question d'une constance du produit  $\Delta\delta^3$ ; surtout pour la photographie n°. 29 on constate une augmentation de  $\Delta\delta^3$  avec  $\delta$ . On pourrait se demander si par hasard les observations seraient mieux rendues par une formule de la forme:

$$\Delta\delta^x = \text{Cte.},$$

ou bien, ce qui revient au même,

$$\log \Delta + x \log \delta = \text{Cte.},$$

où  $x$  devrait encore être déterminé. L'accord est meilleur, en effet, (l'approximation restant toutefois grossière), quand on prend pour  $x$  un nombre voisin de 2,5.

N°. 9.

$$a = 130; \quad d = 95$$

$\lambda < D_2$			$\lambda > D_2$			$\lambda < D_1$			$\lambda > D_1$				
$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$		$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$		$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$
10			10	35	35000		10	45	45000				
15	22	74250	15	23	77625		15	20	67500				
20	10	80000	20	12	96000	(manque)	20	10	80000				
25	5	78125	25	5	78125		25	3	76875				
30	3	81000	30	3	81000		30						

N<sup>o</sup>. 29.

$$a = 130; \quad d = 60.$$

$\lambda < D_2$			$\lambda > D_2$			$\lambda < D_1$			$\lambda > D_1$		
$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$
10	63	63000	10			10	4	35000	10	60	60000
15	37	124875	15	40	135000	15	7	67500	15	30	101250
20	18	144000	20	30	240000	20	12	96000	20	20	160000
25	10	156250	25	17	265625	25	20	109375	25	14	218750
30	8	216000	30	11	297000	30	35	108000	30	10	270000
35	7	300125	35	10	428750	35			35	8	343000
40	5	320000	40	8	512000	40			40		

N<sup>o</sup>. 50.

$$a = 115; \quad d = 65.$$

$\lambda < D_2$			$\lambda > D_2$			$\lambda < D_1$			$\lambda > D_1$		
$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$
15			15			15	35	118125	15		
20	55	410000	20			20	15	120000	20	56	448000
25	35	546875	25	37	578125	25	9	140625	25	44	687000
30	23	621000	30	25	675000	30	6	162000	30	24	648000
35	15	643125	35	16	686000	35	3	128625	35	14	600000
40	7	448000	40	7	448000				40	8	512000
45	5	455625	45	5	455625				45	5	455625
50			50	4	500000						
55	3	499125	55	3	499125						

N°. 51. (voir aussi la représentation graphique, p. 330).

$$a = 150; \quad d = 90.$$

$\lambda < D_2$			$\lambda > D_2$			$\lambda < D_1$			$\lambda > D_1$		
$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$
25	55	859375	25			25	38	593750	25	50	781250
30	35	945000	30	60	1620000	30	26	702000	30	35	945000
35	25	1071875	35	45	1929375	35	18	771750	35	20	857500
40	16	1024000	40	30	1920000	40	13	832000	40	14	896000
45	14	1275750	45	20	1822500	45	10	911250	45	10	911250
50	7	875000	50	12	1500000	50	8	1000000	50	6	750000
55	6	998250	55	4	665500	55					
60	5	1080000	60	2	432000	60	5	1080000			

N°. 55.

$$a = 140.$$

$\lambda < D_2$			$\lambda > D_2$			$\lambda < D_1$			$\lambda > D_1$		
$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$	$\delta$	$\Delta$	$\Delta\delta^3$
10	40	40000	10	64	64000	10	35	35000	10	38	38000
15	24	81000	15	35	118125	15	18	60750	15	10	33750
20	17	136000	20	12	96000	20	5	40000	20	2	16000
25	10	156250	25	4	62500	25	2	31250			
30	5	135000	30	2	54000						

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer à la page 321, la biréfringence est la plus forte, à égale distance de la raie d'absorption, du côté des grandes longueurs d'onde. Nous voyons en outre que, dans le voisinage de la raie  $D_2$ , la biréfringence est plus forte que près de  $D_1$ ; la

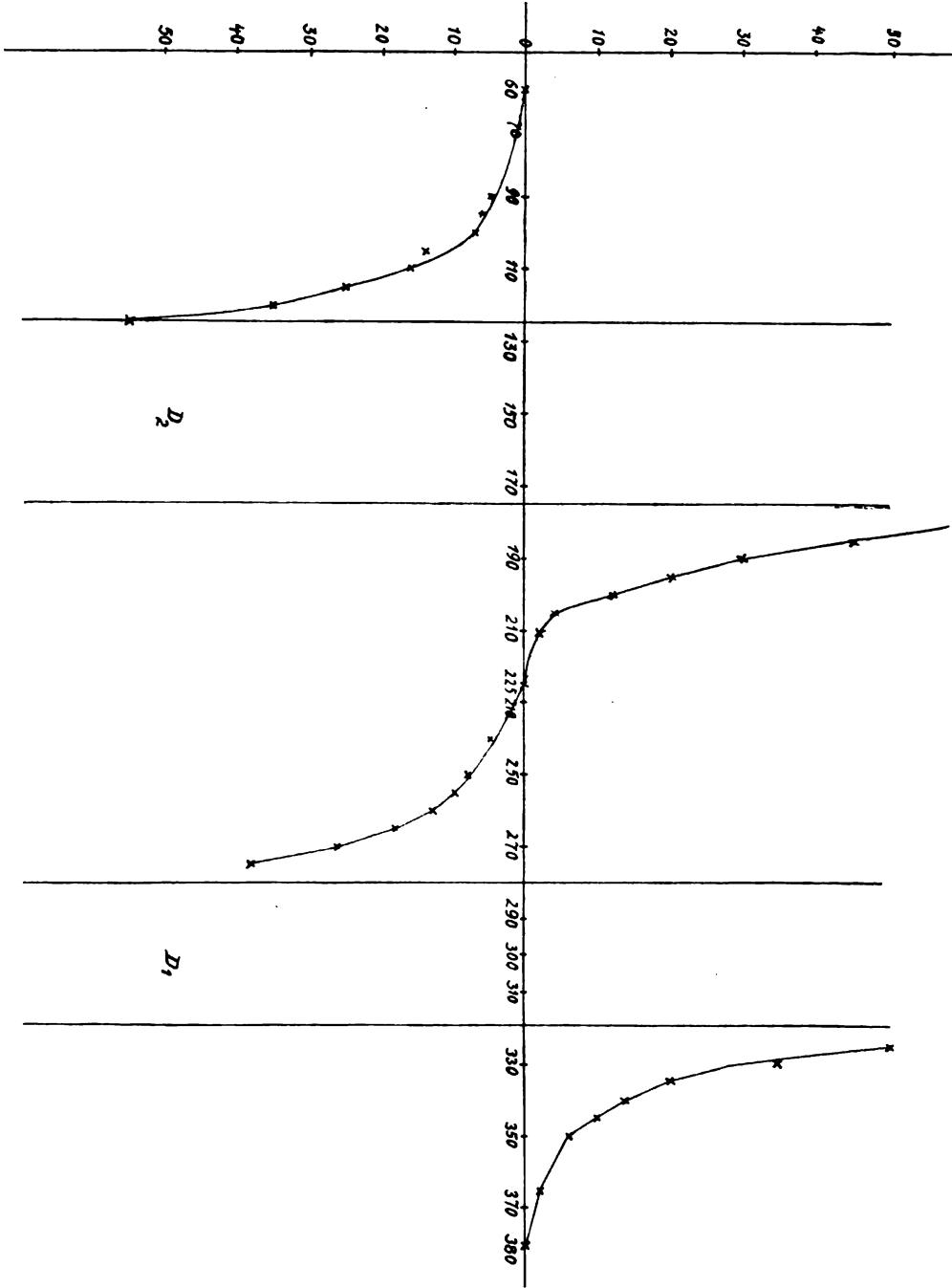


Fig. 18.

même influence devra évidemment se faire sentir dans la région entre les deux raies.

Pour finir, je calculerai encore quelque constantes qui jouent un rôle dans la théorie des phénomènes magnéto-optiques; leur connaissance, même approchée, peut être considérée comme de la plus haute importance pour la théorie, puisque des données à ce sujet font encore complètement défaut. Je commencerai par chercher la relation entre la théorie de VOIGT et celle de LORENTZ <sup>1)</sup>.

Aussi longtemps qu'il n'y a pas de champ magnétique, les formules (26) et (27) du chap. IV nous donnent

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \mathfrak{S}^2}{\mathfrak{S}^2 + i a_h \mathfrak{S} - b_h}, \quad (68)$$

puisque nous devons alors poser  $R = 0$  et  $d_h = d'_h = 0$ . Si nous ne considérons qu'un seul terme de la somme et que nous substituons

$$\frac{1}{o} = \frac{1 - i\kappa}{\omega}, \quad \mathfrak{S}^2 = \frac{1}{n^2}, \quad b_h = \mathfrak{S}_0^2 = \frac{1}{n_0^2}, \quad (69)$$

où  $n$  est donc le nombre des vibrations, la formule devient

$$\left(\frac{v}{\omega}\right)^2 (1 - i\kappa)^2 = 1 + \frac{\varepsilon}{1 + i a n - \frac{n^2}{n_0^2}}. \quad (70)$$

Mise sous cette forme, elle peut être comparée avec la formule suivante, déduite par M. LORENTZ,

$$\frac{(1 - i\kappa)^2}{4 \pi \omega^2} = \frac{1}{4 \pi v^2} + \frac{1}{\xi + i\eta} \quad (71)$$

ou

$$\left(\frac{v}{\omega}\right)^2 (1 - i\kappa)^2 = 1 + \frac{4 \pi v^2}{\xi + i\eta}. \quad (72)$$

Dans cette formule

$$\xi = \frac{f}{e^2 N} - \alpha - \frac{m}{e^2 N} n^2,$$

$$\eta = \frac{ng}{e^2 N^2},$$

<sup>1)</sup> H. A. LORENTZ. Rapports du Congrès de Physique, Paris, 1900, t. III, p. 1.

$f$  étant la force élastique qui ramène l'électron vers l'état d'équilibre quand l'écart = 1,  $e$  la charge,  $m$  la masse d'un électron,  $N$  le nombre de molécules par unité de volume,  $g$  une constante déterminant l'amortissement et  $\alpha$  une constante dont la signification ne nous intéresse pas pour le moment. La comparaison des formules (70) et (72) nous apprend :

$$\frac{\varepsilon}{1 + i a n - \frac{n^2}{n_0^2}} = \frac{4 \pi v^2}{\xi + i \eta}, \quad (73)$$

ou bien, en séparant la partie réelle de la partie imaginaire,

$$\frac{1 - \frac{n^2}{n_0^2}}{\varepsilon} = \frac{\xi}{4 \pi v^2} \quad \text{et} \quad \frac{a n}{\varepsilon} = \frac{\eta}{4 \pi v^2}, \quad (74)$$

de sorte que

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi = \frac{4 \pi v^2}{\varepsilon} \left( 1 - \frac{n^2}{n_0^2} \right) \\ \eta = \frac{4 \pi v^2}{\varepsilon} a n; \end{array} \right. \quad (75)$$

ou bien, quand nous introduisons les valeurs de  $\xi$  et  $\eta$ ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{f}{e^2 N} - \alpha - \frac{m}{e^2 N} n^2 = \frac{4 \pi v^2}{\varepsilon} \left( 1 - \frac{n^2}{n_0^2} \right) \\ \frac{ng}{e^2 N} = \frac{4 \pi v^2}{\varepsilon} a n. \end{array} \right. \quad (76)$$

De la première de ces équations il résulte

$$\frac{m}{e^2 N} = \frac{4 \pi v^2}{\varepsilon} \frac{1}{n_0^2}$$

donc

$$\varepsilon = \frac{4 \pi v^2 e^2 N}{m n_0^2}. \quad (77)$$

<sup>1</sup>) M. PLANCK (*Sitzungsber. Königl. Pr. Academie der Wiss. Berlin*, 1902) introduit une grandeur  $g = \frac{2 \sigma N v^3}{n_0^3}$ , exprimée au moyen des constantes caractéristiques de sa théorie. Cette grandeur est la même que le  $\frac{f}{3}$  de la théorie de VOIGT.



De la deuxième on tire, eu égard à la valeur de  $\epsilon$  trouvée tantôt,

$$g = m n_0^2 a. \quad (78)$$

D'une autre manière on trouve <sup>1)</sup>

$$c = \frac{e}{m n_0^2}. \quad (79)$$

De (77) et (79) il résulte encore

$$e N = \frac{\epsilon}{4 \pi v^2 c}. \quad (80)$$

Prenons maintenant comme exemple la photographie n°. 51 et bornons-nous à considérer la raie  $D_1$ . Pour la largeur de la raie j'ai trouvé 40 et pour la distance des deux raies  $D$  150; il suit de là que la largeur de la raie est  $\frac{40}{150} \times 6 = 1,6$  u. A.; mettons 1,5 u. A. puisque la largeur sera un peu plus petite hors du champ. Dans ce cas l'intensité du champ, mesurée à l'aide d'une spirale en bismuth, était de 21500 C. G. S. et nous pouvons prendre pour distance des composantes extrêmes 0,8 u. A. Comme

$$\delta = \delta \mathcal{G} = \frac{\partial \tau}{2\pi} = \frac{\partial \lambda}{2\pi v},$$

les valeurs correspondantes de  $\delta$  sont respectivement égales à

$$\delta_a = \frac{1,5 \cdot 10^{-8}}{2\pi v} = 8 \cdot 10^{-20}$$

$$\delta_m = \frac{0,8 \cdot 10^{-8}}{2\pi v} = 4,3 \cdot 10^{-20}.$$

Si nous admettons avec M. HALLO (l. c. p. 196) que

$$\delta_a = 6 a,$$

nous trouvons dans le cas que nous considérons

$$a = 1,3 \cdot 10^{-20}.$$

<sup>1)</sup> Voir p. ex. HALLO, l. c., p. 202.

Puis, comme  $\delta_m = cR$ , il vient

$$c = 0,2 \cdot 10^{-23}.$$

Pour la grandeur de la biréfringence nous avons trouvé au chap. III, p. 316,

$$\Delta = \frac{\omega_0 \varepsilon l}{16 v^2} (c^2 R^2 - d^2 \mathcal{D}^2) \frac{1}{\delta^3};$$

posant encore  $\omega_0 = v$  et  $d\mathcal{D}_0 = \frac{1}{2} cR$  (voir la note à la page 312), nous pouvons écrire

$$\Delta = \frac{3}{64} \frac{\varepsilon l (cR)^2}{v^2 \delta^3}.$$

Cette formule nous permet de calculer  $\varepsilon$ , en substituant notamment un système de valeurs de  $\Delta$  et  $\delta$ ; or, le tableau n° 51 nous apprend dans ce cas qu'à une distance = 35, c. à d.  $\frac{35}{150} \times 6$  u. A., la biréfringence est égale à 20, c. à d.  $\frac{20}{90} \times 2\pi$ ; si nous remarquons encore que dans tout ceci  $\delta$  signifie  $\partial\mathcal{D}$ , nous trouvons au moyen de ces valeurs

$$\varepsilon = 0,2 \cdot 10^{-6}.$$

A l'aide des valeurs trouvées tantôt, la formule (80) donne d'autre part:

$$eN = 1 \cdot 10^{-15}.$$

Si l'on prend pour  $e$  la valeur  $3,0 \cdot 10^{-10}$  C. G. S. (=  $1,0 \cdot 10^{-20}$  u. électromagn.), il s'ensuit

$$N = 1,1 \cdot 10^{15},$$

et enfin, quand on pose la masse d'un atome de sodium =  $1,03 \cdot 10^{-23}$  g. (ce que l'on déduit aisément des données de la théorie cinétique des gaz, en prenant pour le nombre des molécules contenues dans 1 cm.<sup>3</sup>  $3,6 \cdot 10^{19}$ ), on trouve

$$MN = d = 1,13 \cdot 10^{-8}$$

où  $d$  représente la densité de la vapeur lumineuse.

Finalement, les équations (78) et (79) nous fournissent encore

$$g = m n_0^2 a = \frac{ae}{c},$$

d'où résulte pour  $g$  (la grandeur qui détermine l'amortissement)

$$g = 6,4 \cdot 10^{-17}.$$

Si l'on compare les résultats que je viens de déduire de mes recherches relatives à la biréfringence avec ceux obtenus par M. HALLO pour la rotation du plan de polarisation, on constate qu'ils s'accordent d'une manière satisfaisante. Le fait que de mon côté j'arrive aussi à une valeur trop petite pour la densité est important, puisqu'il semble confirmer l'opinion qu'à un moment quelconque un petit nombre seulement des molécules vibrantes participe à l'émission de lumière d'une certaine longueur d'onde <sup>1)</sup>. On pourrait donc se figurer p. ex. qu'un groupe déterminé de molécules donne naissance à une série déterminée de raies dans le spectre. En examinant la lumière émise par l'arc voltaïque, M. LÉNARD <sup>2)</sup> est arrivé d'ailleurs à la même conclusion.

Ces recherches ont été faites sous la direction de M. le Prof. P. ZEEMAN, que je tiens à remercier ici pour l'appui qu'il m'a donné.

*Amsterdam, Laboratoire de Physique de l'Université.*

<sup>1)</sup> Voir HALLO, l. c. p. 204.

<sup>2)</sup> P. LÉNARD, *Ann. d. Phys.*, 2, 636, 1903.

## LE MOUVEMENT DES ÉLECTRONS DANS LES MÉTAUX,

PAR

H. A. LORENTZ.

---

Si l'on se figure qu'un métal contient un grand nombre d'électrons participant au mouvement thermique, c. à d. qui sont animés, dans l'espace séparant les atomes, d'un mouvement de va et vient dont la vitesse dépend de la température, on peut donner une explication des conductibilités électrique et calorifique, des courants thermo-électriques, du phénomène de THOMSON, du phénomène de HALL et de quelques autres phénomènes encore. C'est ce que MM. RIECKE <sup>1)</sup>, DRUDE <sup>2)</sup> et J. J. THOMSON <sup>3)</sup> ont fait voir. Les questions devant lesquelles on se trouve placé, dans ce genre de recherches, seront traitées, dans les pages suivantes, d'une manière qui s'écarte quelque peu de la méthode suivie par les physiciens que je viens de citer, et qui, à ce qu'il me semble, présente certains avantages.

1. Nous commencerons par admettre que le métal ne contient qu'une seule espèce d'électrons libres, possédant tous la même charge  $e$  et la même masse  $m$ ; le nombre de ces particules par unité de volume sera

---

<sup>1)</sup> E. RIECKE, Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme, *Ann. Phys. Chem.*, 66, pp. 353, 545 et 1199, 1898; Ueber das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektrizität, *Ann. Phys.*, 2, p. 835, 1900.

<sup>2)</sup> P. DRUDE, Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. Phys.*, 1, p. 566, 1900; 3, p. 369, 1900.

<sup>3)</sup> J. J. THOMSON, Indications relatives à la constitution de la matière fournies par les recherches récentes sur le passage de l'électricité à travers les gaz, Rapports du Congrès de physique de 1900, Paris, 3, p. 138.

désigné par  $N$ , et nous supposons que leur mouvement thermique est tellement rapide, qu'à une température déterminée l'énergie cinétique moyenne d'un électron est égale à celle d'une molécule gazeuse. Si  $T$  est la température absolue, nous écrivons pour cette énergie cinétique  $\alpha T$ ,  $\alpha$  étant une constante.

Considérons maintenant un barreau cylindrique, maintenu à des températures variables d'un endroit à un autre, de sorte que, si nous choisissons l'axe des  $x$  dans le sens de la longueur,  $T$  est une fonction de  $x$ ; il se peut alors qu'il en soit de même de  $N$ . Nous admettons en outre que chaque électron est soumis, dans le sens de l'axe des  $x$ , à une force  $mX$  dont la grandeur est fonction de  $x$ ; cette force peut provenir d'un champ électrique, ou bien encore, quand le métal n'est pas homogène, d'une attraction moléculaire que les atomes métalliques exercent sur les électrons. Nous nous proposons de calculer l'excès  $\nu$  du nombre des particules qui, par unité de temps et par unité de surface, traversent un élément de surface, perpendiculaire à l'axe des  $x$ , dans le sens positif, sur le nombre des particules qui traversent cet élément dans le sens négatif; et de même nous allons calculer combien d'énergie ( $W$ ) est transportée, par unité de temps et par unité de surface, en plus dans le premier sens que dans le deuxième.

C'est là un problème qui présente beaucoup d'analogie avec ceux que l'on rencontre dans la théorie cinétique des gaz; comme ces derniers, il ne peut être traité en toute rigueur que par la méthode statistique bien connue de MAXWELL et BOLTZMANN.

En établissant l'équation fondamentale d'où nous devons partir, nous n'allons pas nous borner à considérer un barreau cylindrique, mais nous envisagerons un cas plus général. Nous introduirons d'ailleurs une simplification qui nous permettra, dans cette théorie du mouvement d'un essaim d'électrons, d'aller plus loin que dans l'examen d'un système de molécules gazeuses. Dans cette théorie aussi la nature des phénomènes est déterminée par le fait qu'une particule ne peut progresser en ligne droite que sur une toute petite étendue, et dans beaucoup des équations on verra figurer la moyenne longueur du chemin libre. Mais, tandis que dans le cas d'un gaz le mouvement moléculaire est limité par les chocs *mutuels*, nous admettrons que dans un métal c'est le choc des électrons *contre les atomes métalliques* qui joue le plus grand rôle; nous supposons donc que les électrons rencontrent beaucoup plus souvent les atomes du métal que d'autres électrons, et cela à un tel degré que

nous pouvons même faire complètement abstraction de leurs rencontres mutuelles. De plus, dans le calcul du nombre des chocs, nous considérerons les atomes métalliques comme des sphères immobiles, parfaitement élastiques. En introduisant ces simplifications, qui nous permettront de trouver une solution rigoureusement exacte de plus d'une question, nous nous écartons, il est vrai, de la réalité; il me semble toutefois que la nature générale des phénomènes n'en sera point modifiée.

2. Soit  $dS$  un élément de volume à l'endroit  $(x, y, z)$ . A l'instant  $t$  il contient un certain nombre (et même un très grand nombre) d'électrons, qui se meuvent de différentes manières.

Imaginons maintenant que dans une unité de volume il existe, au point de vue de l'accumulation des électrons et de la répartition des vitesses entre ces particules, le même état que dans l'élément  $dS$ . Pour représenter la répartition des vitesses entre les  $N$  électrons auxquels nous avons alors affaire, nous dessinerons une figure auxiliaire, que nous appellerons le diagramme des vitesses et dans laquelle nous tracerons, à partir d'un point fixe  $O$ ,  $N$  vecteurs représentant les vitesses en grandeur et en direction. Les extrémités de ces vecteurs peuvent être appelées les points de vitesse des électrons; si nous introduisons dans ce diagramme des vitesses des axes coordonnés, parallèles à ceux que nous avons pris dans le métal même et avec le point  $O$  comme centre, les coordonnées d'un point de vitesse seront les composantes  $\xi, \eta, \zeta$  de la vitesse de l'électron correspondant. Si nous représentons maintenant par

$$f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda$$

le nombre des points de vitesse contenus dans un élément  $d\lambda$ , situé au point  $(\xi, \eta, \zeta)$ , tout revient à déterminer la fonction  $f(\xi, \eta, \zeta)$ . Nous pouvons dire que

$$f(\xi, \eta, \zeta) dS d\lambda \quad (1)$$

est le nombre des électrons qui sont situés dans l'élément de volume considéré  $dS$  et dont les points de vitesse sont situés dans l'élément  $d\lambda$ ; ou bien encore que

$$f(\xi, \eta, \zeta) dS d\xi d\eta d\zeta \quad (2)$$

est le nombre des électrons, situés dans  $dS$ , pour lesquels les trois composantes de la vitesse sont respectivement comprises entre  $\xi$  et  $\xi + d\xi$ ,

$\eta$  et  $\eta + d\eta$ ,  $\zeta$  et  $\zeta + d\zeta$ . Cette dernière expression résulte de (1) par un choix convenable de l'élément  $d\lambda$ .

On conçoit aisément comment on peut déduire de (1) le nombre total des électrons, ainsi que les grandeurs  $\nu$  et  $W$ , dont il a été question au § 1, si l'on se borne du moins, à propos de la dernière grandeur, à considérer l'énergie cinétique des électrons. En intégrant chaque fois sur l'étendue toute entière du diagramme des vitesses, et représentant par  $r$  la vitesse d'un électron, on a,

$$N = \int f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda, \quad (3)$$

$$\nu = \int \xi f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda, \quad (4)$$

$$W = \frac{1}{2} m \int \xi r^2 f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda. \quad (5)$$

Dès que l'état dans le métal dépend du temps et du lieu, la fonction  $f(\xi, \eta, \zeta)$  contient encore  $x, y, z$  et  $t$ ; mais, dans les intégrations précédentes, ces grandeurs peuvent être considérées comme constantes. Au lieu de  $f(\xi, \eta, \zeta)$  nous pouvons donc écrire  $f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)$ . Pour abrégé je me servirai souvent du seul symbole  $f$ .

3. Pour arriver à une équation permettant de déterminer la fonction  $f$ , nous opérerons de la manière suivante. Considérons le groupe des électrons qui, à l'instant  $t$ , sont situés dans l'élément  $dS$  au point  $(x, y, z)$  et dont les points de vitesse sont placés dans l'élément  $d\lambda$ , dont il a été question plus haut. Le nombre de ces particules est

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) dS d\lambda. \quad (6)$$

Nous suivrons les électrons de ce groupe dans leurs mouvements durant le temps  $dt$ . Pour autant qu'ils ne subissent pas de chocs, ils seront situés, au bout de ce temps, dans un élément  $dS'$ , que l'on obtient en déplaçant  $dS$ , dans la direction des axes, sur des distances  $\xi dt, \eta dt, \zeta dt$ . Si les électrons sont soumis à des forces extérieures, leurs vitesses sont en même temps modifiées. Si la force qui s'exerce sur les électrons est la même pour chaque particule:  $(mX, mY, mZ)$ , les

composantes des vitesses ont toutes subi les mêmes accroissements  $Xdt$ ,  $Ydt$ ,  $Zdt$ ; les points de vitesse viennent donc dans un nouvel élément  $d\lambda'$ , qui se déduit de  $d\lambda$  par un déplacement sur ces distances.

Mais, dans l'intervalle, un certain nombre de particules pour lequel nous écrivons

$$a \, dS \, d\lambda \, dt$$

ont subi un choc, par lequel leurs vitesses sont changées, de sorte qu'elles ont quitté le groupe auquel elles appartenaient; et inversement, il y a un certain nombre d'électrons qui primitivement n'appartenaient pas à ce groupe, mais qui ont reçu par des chocs des vitesses telles qu'à présent ils en font partie. Si nous écrivons pour le nombre de ces dernières particules

$$b \, dS \, d\lambda \, dt,$$

nous pouvons dire que :

Si l'on augmente l'expression (6) de  $(b-a) \, dS \, d\lambda \, dt$ , on obtient le nombre des électrons qui, à l'instant  $t + dt$ , sont situés dans l'élément  $dS'$  au point  $(x + \xi \, dt, y + \eta \, dt, z + \zeta \, dt)$  et dont les points de vitesse sont placés dans l'élément  $d\lambda'$ , au point  $(\xi + X \, dt, \eta + Y \, dt, \zeta + Z \, dt)$ . Et comme  $dS' = dS$  et  $d\lambda' = d\lambda$ ,

$$\begin{aligned} & f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) + (b-a) \, dt = \\ & = f(\xi + X \, dt, \eta + Y \, dt, \zeta + Z \, dt, x + \xi \, dt, y + \eta \, dt, z + \zeta \, dt, t + dt), \end{aligned}$$

ce qui peut encore s'écrire

$$b - a = \frac{\partial f}{\partial \xi} X + \frac{\partial f}{\partial \eta} Y + \frac{\partial f}{\partial \zeta} Z + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta + \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (7)$$

C'est là l'équation cherchée <sup>1)</sup>.

Il est aisé de faire voir que, dans le calcul des nombres de chocs  $a$  et  $b$ , il n'est pas nécessaire de tenir compte des variations de l'état du métal d'un point à un autre. En d'autres termes, quand on se figure une masse métallique où l'état est partout le même que dans l'élément  $dS$ ,  $a \, d\lambda \, dt$  sera le nombre, par unité de volume, des électrons qui auront quitté dans l'intervalle de temps  $dt$  le groupe caractérisé par  $d\lambda$ ,

<sup>1)</sup> Voir LORENTZ, Les équations du mouvement des gaz et la propagation du son suivant la théorie cinétique des gaz. Ces *Archives*, 16, p. 1, 1881.



et de même  $b d\lambda dt$  sera le nombre des électrons qui auront été introduits dans ce groupe par les chocs.

4. Grâce à la simplification dont j'ai parlé au § 1, il est possible de trouver pour  $a$  et  $b$  des expressions assez simples. Nous traiterons non seulement les atomes du métal, mais encore les électrons comme des sphères absolument dures et élastiques; nous représenterons par  $R$  la somme des rayons d'un atome et d'un électron, et par  $n$  le nombre des atomes par unité de volume.

Parmi tous les chocs, nous considérerons en premier lieu uniquement ceux pour lesquels, au moment de la rencontre, la ligne des centres est située dans un cône à ouverture infiniment petite  $d\omega$ ; nous nommerons axe de ce cône l'une ou l'autre droite dont il contient la direction et nous entendrons par  $\mathfrak{S}$  l'angle *aigu* que forme avec cet axe la direction du mouvement du groupe d'électrons considéré.

On trouve aisément que le nombre des électrons de ce groupe qui, par unité de temps, subissent un choc dans les conditions déterminées par le cône, est

$$n R^2 f(\xi, \eta, \zeta) r \cos \mathfrak{S} d\lambda d\omega \quad (8)$$

de sorte que

$$a = n \pi R^2 f(\xi, \eta, \zeta) r. \quad (9)$$

Si nous attribuons aux atomes métalliques des masses tellement grandes qu'ils restent en repos malgré le choc d'un électron, nous pouvons facilement trouver la vitesse d'un électron après le choc. En traitant cette question il est permis de supposer qu'au moment du choc la droite qui joint les centres a précisément la direction de l'axe du cône  $d\omega$ ; nous n'avons donc qu'à décomposer la vitesse de l'électron avant le choc en une composante suivant cet axe et en une autre perpendiculaire; tandis que cette dernière composante ne change pas, la direction de la première change de sens. C'est ce qu'on peut exprimer encore de la manière suivante: Si dans le diagramme des vitesses on mène un plan  $V$ , passant par l'origine et perpendiculaire à l'axe du cône  $d\omega$ , au moment du choc le point de vitesse d'un électron passe à son symétrique par rapport à ce plan  $V$ . Il s'ensuit directement que, pour tout électron qui a son point de vitesse dans l'élément  $d\lambda$  avant le choc, le point de vitesse vient par le choc dans un élément  $d\lambda_r$ , symétrique de

$d\lambda$  par rapport au plan  $V$ . Inversement, il se peut qu'il y ait des électrons dont le point de vitesse, situé dans  $d\lambda_r$  avant le choc, tombe dans  $d\lambda$  par une collision de l'espèce considérée; le nombre des cas où cela a lieu s'obtient en remplaçant dans (8)  $\zeta, \eta$  et  $\xi$  respectivement par les coordonnées de l'image du point  $(\xi, \eta, \zeta)$ , coordonnées que nous appellerons  $\xi', \eta', \zeta'$ . Je ferai remarquer que nous n'avons rien à changer à  $r \cos \vartheta d\lambda$ , puisque les droites qui, dans le diagramme des vitesses, joignent l'origine aux points  $(\zeta, \eta, \xi)$  et  $(\xi', \eta', \zeta')$ , ont la même longueur et font des angles égaux avec l'axe du cône; en outre  $d\lambda_r = d\lambda$ . Pour l'augmentation que subit le premier groupe, par unité de temps, à la suite de chocs tels que la ligne des centres tombe dans le cône  $d\omega$ , nous avons donc

$$n R^2 f'(\xi', \eta', \zeta') r \cos \vartheta d\lambda d\omega;$$

on déduit de là la valeur de  $b$  en omettant  $d\lambda$  et en intégrant sur tous les angles solides  $d\omega$  qui entrent en ligne de compte.

Par ce qui précède, l'équation (7) devient

$$\begin{aligned} n R^2 r \int \{ f'(\xi', \eta', \zeta') - f(\xi, \eta, \zeta) \} \cos \vartheta d\omega = \\ = \frac{\partial f}{\partial \xi} X + \frac{\partial f}{\partial \eta} Y + \frac{\partial f}{\partial \zeta} Z + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta + \frac{\partial f}{\partial t}. \end{aligned} \quad (10)$$

Les valeurs de  $\xi', \eta', \zeta'$  sont faciles à trouver. Si l'on représente par  $f, g, h$  les angles que les axes des coordonnées forment avec l'axe du cône  $d\omega$ , cet axe étant tracé de telle manière qu'il forme un angle aigu  $\vartheta$  avec la direction de la vitesse  $(\xi, \eta, \zeta)$ , on a

$$\xi' = \xi - 2r \cos \vartheta \cos f, \quad \eta' = \eta - 2r \cos \vartheta \cos g, \quad \zeta' = \zeta - 2r \cos \vartheta \cos h. \quad (11)$$

Ces formules confirment que la grandeur de la vitesse  $(\xi', \eta', \zeta')$ , que nous nommerons  $r'$ , est la même que la grandeur  $r$  de la vitesse  $(\xi, \eta, \zeta)$ .

Pour ce qui regarde l'intégration dans le premier membre de (10), on peut dire qu'elle s'étend à une demi-sphère. En effet, soient sur une sphère, tracée dans le diagramme des vitesses avec un rayon égal à l'unité et avec l'origine  $O$  comme centre,  $P$  le point qui répond à la direction  $(\xi, \eta, \zeta)$  et  $Q$  celui qui correspond à la direction  $(f, g, h)$ ; nous devons donner à  $Q$  toutes les positions telles que sa distance sphé-

rique à  $P$  soit  $< \frac{1}{2} \pi$ , et pour  $d\omega$  nous pouvons prendre un élément de la surface de la sphère au point  $Q$ .

5. A l'instant considéré  $t$ , il règnera en un point  $(x, y, z)$  du métal une certaine température  $T$ , et le nombre  $N$ , que nous pouvons appeler la concentration du groupe d'électrons considéré, aura une certaine valeur.

Or, il est tout naturel d'admettre que, si  $T$  et  $N$  étaient partout et toujours les mêmes, la répartition des différentes vitesses entre les électrons répondrait à la loi de MAXWELL bien connue, c. à d. que l'on aurait

$$f(\xi, \eta, \zeta) = Ae^{-hr^2}. \quad (12)$$

La constante  $A$  est liée à  $N$  par la relation

$$A = N \sqrt{\frac{\hbar^3}{\pi^3}}, \quad (13)$$

et le moyen carré de la vitesse est déterminé par

$$\overline{r^2} = \frac{3}{2\hbar}.$$

Et comme  $\frac{1}{2} m \overline{r^2} = \alpha T$ , on a

$$\hbar = \frac{3m}{4\alpha T}. \quad (14)$$

La façon dont les phénomènes dépendent de la température sera donc connue, dès que nous savons comment ils dépendent de  $\hbar$ .

6. Mais, du moment que l'état du métal varie de point en point, comme nous devons le supposer,  $A$  et  $\hbar$  sont des fonctions de  $x, y, z$ . Dans ces conditions l'équation (12) n'est plus admissible, mais nous pouvons néanmoins poser encore

$$f(\xi, \eta, \zeta) = Ae^{-hr^2} + \Phi(\xi, \eta, \zeta), \quad (15)$$

où  $\Phi$  est une fonction encore inconnue pour le moment, mais que nous déduirons de l'équation (10). Nous admettrons à cet effet que la valeur de  $\Phi(\xi, \eta, \zeta)$  est très petite par rapport à  $Ae^{-hr^2}$ ; du reste, cela

sera confirmé par le résultat. Dans ces conditions nous pourrions faire abstraction de  $\Phi(\xi, \eta, \zeta)$  dans le second membre de (10), dont la valeur est déjà différente de zéro quand on y remplace  $f$  par  $Ae^{-hr^2}$ . Si nous considérons un état stationnaire, et que nous revenons maintenant au cas d'un barreau (§ 2), ce second membre devient ainsi

$$\left(-2hAX + \frac{dA}{dx} - r^2 A \frac{dh}{dx}\right) \xi e^{-hr^2}. \quad (16)$$

Dans le premier membre de l'équation (10) nous ne pouvons pas négliger la fonction  $\Phi$ , car ce premier membre s'annule quand on donne à  $f$  la valeur (12), de sorte qu'il ne peut devenir égal à (16) qu'en vertu des écarts de la loi de MAXWELL. Or, l'existence du facteur  $\xi$  dans (16) nous conduit à essayer de satisfaire à l'équation en posant

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = \xi \chi(r); \quad (17)$$

on trouve que cela est réellement possible. En effet, si

$$f(\xi, \eta, \zeta) = Ae^{-hr^2} + \xi \chi(r)$$

et de même

$$f(\xi', \eta', \zeta') = Ae^{-hr'^2} + \xi' \chi(r'),$$

on a en vertu de (11), puisque  $r' = r$ ,

$$f(\xi', \eta', \zeta') - f(\xi, \eta, \zeta) = -2r \cos \vartheta \cos f \chi(r),$$

de sorte que le premier membre de (10) se transforme en

$$-2nR^2r^2\chi(r) \int \cos^2 \vartheta \cos f d\omega. \quad (18)$$

Si  $\mu$  est l'angle que la vitesse  $(\xi, \eta, \zeta)$ , c. à d. la ligne  $OP$  de tantôt, fait avec l'axe des  $x$ , et que  $\psi$  est l'angle entre les plans  $QOP$  et  $XOP$ , (18) peut s'écrire

$$\begin{aligned} & -2nR^2r^2\chi(r) \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \vartheta (\cos \vartheta \cos \mu + \sin \vartheta \sin \mu \cos \psi) \sin \vartheta d\vartheta d\psi = \\ & = -\pi nR^2r^2\chi(r) \cos \mu = -\pi nR^2\xi r \chi(r). \end{aligned}$$

Egalant cette expression à (16), on voit que  $\xi$  disparaît, de sorte

que en effet  $\chi(r)$  peut être déterminé comme une fonction de  $r$  seulement. Enfin, si nous posons pour abrégé :

$$\frac{1}{\pi n R^2} = l, \quad (19)$$

il résulte des équations (15) et (17) :

$$f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-hr^2} + l \left( 2 h A X - \frac{dA}{dx} + r^2 A \frac{dh}{dx} \right) \frac{\xi}{r} e^{-hr^2}. \quad (20)$$

Je dois faire remarquer ici que, comme on peut le déduire de (9), la grandeur  $l$  déterminée par (19) peut être appelée le chemin libre moyen des électrons, et que les termes en  $\frac{dA}{dx}$  et  $\frac{dh}{dx}$  de (20) seront très petits en comparaison du terme  $A e^{-hr^2}$ , aussi longtemps que l'état du métal varie fort peu d'un point à un autre, à une distance  $l$  du premier. Car, si l'on divise par  $A e^{-hr^2}$  les termes en question, les résultats sont de l'ordre de grandeur

$$\frac{l \frac{dA}{dx}}{A} \text{ et } l r^2 \frac{dh}{dx};$$

dans la dernière expression on doit tenir compte de ce que  $\overline{r^2}$  est du même ordre que  $\frac{1}{h}$ .

Si l'on divise aussi par  $A e^{-hr^2}$  le terme en  $X$  de l'équation (20), il vient

$$2 h l X.$$

Or,  $2 h l X$  est le carré de la vitesse qu'aurait un électron s'il avait parcouru, sans vitesse initiale, une distance  $l$  sous l'influence de la force  $mX$ ; le terme en  $X$  aussi doit donc être très petit par rapport à  $A e^{-hr^2}$ , si la vitesse en question est beaucoup plus petite que la vitesse moléculaire des électrons.

Il résulte de ces considérations que, dans un grand nombre de cas, on pourra négliger, comme nous l'avons fait plus haut, la fonction  $\Phi(\xi, \eta, \zeta)$  dans le second membre de l'équation (7).

Il ne serait pas permis pourtant d'en faire abstraction si l'on avait affaire à deux métaux nettement séparés par une surface. Voilà pour-

quoi nous supposerons, dans tous les cas où il sera question dans la suite de deux métaux qui se touchent, que ces métaux sont séparés par une couche d'épaisseur finie, où les propriétés des deux corps passent graduellement les unes dans les autres; si nous admettons alors que l'épaisseur de cette couche est très grande par rapport à  $l$ , les termes en  $\frac{dA}{dx}$  et  $\frac{dh}{dx}$  dans (20) sont de nouveau très petits en comparaison du premier terme. Et il en sera de même pour ce qui regarde le terme avec  $X$ , car il est certainement permis de supposer que, pour donner une vitesse quelque peu considérable à un électron (sans vitesse initiale), les forces actives dans la couche de transition doivent agir sur une distance qui est une fraction notable de l'épaisseur de la couche.

Du reste, dans le cas d'une transition brusque entre les deux métaux, certaines grandeurs (différence de potentiel et phénomène de PELTIER) conserveraient les valeurs que nous allons trouver; c'est ce qu'on peut démontrer par des raisonnements thermodynamiques.

7. Maintenant que nous avons trouvé dans l'équation (20) la loi de répartition des vitesses, nous pourrions calculer les grandeurs cherchées  $v$  et  $W$  (§ 1). Si l'on substitue la valeur (20) dans les expressions (4) et (5)<sup>1)</sup>, le terme  $Ae^{-hr^2}$  conduit à une expression qui contient le facteur  $\xi$  sous le signe d'intégration, et qui disparaît donc quand on étend l'intégration à tout le diagramme des vitesses. Les autres termes de (20) donnent des intégrales qui contiennent le facteur  $\xi^2$ ; on les trouve aisément en remplaçant ce facteur par  $\frac{1}{3}r^2$  et l'élément  $d\lambda$  par  $4\pi r^2 dr$ , et en intégrant depuis  $r = 0$  jusqu'à  $r = \infty$ . En introduisant une nouvelle variable  $s = r^2$ , on arrive aux trois intégrales:

$$\int_0^{\infty} s e^{-hs} ds, \quad \int_0^{\infty} s^2 e^{-hs} ds \quad \text{et} \quad \int_0^{\infty} s^3 e^{-hs} ds,$$

dont les valeurs sont:

---

<sup>1)</sup> Il n'est pas sans importance de faire remarquer que la valeur (20) donne  $N$  pour le nombre des électrons par unité de volume et  $\frac{3}{2h}$  pour le moyen carré de la vitesse; c'est là une vérification nécessaire.

$$\frac{1}{h^2}, \frac{2}{h^3}, \text{ et } \frac{6}{h^4}.$$

Enfin, on trouve pour le „courant d'électrons" et pour le flux de chaleur:

$$\nu = \frac{2}{3} \pi l \left[ \frac{1}{h^2} \left( 2 h A X - \frac{dA}{dx} \right) + 2 \frac{A}{h^3} \frac{dh}{dx} \right] \quad (21)$$

$$W = \frac{2}{3} \pi m l \left[ \frac{1}{h^3} \left( 2 h A X - \frac{dA}{dx} \right) + 3 \frac{A}{h^4} \frac{dh}{dx} \right]. \quad (22)$$

C'est de ces expressions que nous allons nous servir dans les considérations suivantes; j'admettrai du reste que, pourvu qu'on attribue à  $l$  une valeur convenable, elles subsistent encore quand on fait d'autres hypothèses relatives aux atomes métalliques et à l'action que ces atomes exercent sur les électrons. Dans cet ordre d'idées nous pouvons admettre que, si nous avons affaire à diverses espèces d'électrons, le chemin libre moyen n'est pas le même pour ces diverses espèces. De plus, il se peut que, pour chaque espèce d'électron,  $l$  dépende de la température.

Pour le moment, nous nous bornerons à considérer le cas où il n'y a qu'une seule espèce d'électrons libres.

8. En premier lieu nous allons déduire de (21) une formule pour la *conductibilité électrique*  $\sigma$  du métal.

A cet effet nous supposons que dans un barreau métallique homogène, maintenu partout à la même température, il y ait une force électrique  $E$  dans le sens de la longueur. Chaque électron étant alors soumis à une force  $e E$ , on a:

$$X = \frac{e E}{m};$$

comme d'ailleurs  $\frac{dA}{dx} = 0$  et  $\frac{dh}{dx} = 0$ , (21) se transforme en

$$\nu = \frac{4 \pi l A e}{3 h m} E.$$

On déduit de là le flux d'électricité par unité de section en mul-

tipliant par  $e$ , et ensuite la conductibilité en divisant par  $E$ . On a donc

$$\sigma = \frac{4 \pi l A e^2}{3 h m}, \quad (23)$$

ou bien, eu égard aux relations (13) et (14), et en représentant par  $u$  une vitesse dont le carré est le moyen carré  $\frac{3}{2h}$  de la vitesse du mouvement thermique,

$$\sigma = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{l N e^2 u}{\alpha T}. \quad (24)$$

La valeur donnée par M. DRUDE dans son travail mentionné plus haut est

$$\sigma = \frac{1}{4} \frac{l N e^2 u}{\alpha T}.$$

9. En second lieu nous considérerons la conductibilité pour la chaleur, que nous allons représenter par  $k$ , exprimant des quantités de chaleur en unités de travail. Dans ce but nous allons nous figurer que le barreau soit maintenu à une température qui varie d'un point à un autre. Si primitivement  $X = 0$ , l'équation (21) nous apprend qu'il doit se produire un courant électrique. Il s'ensuit qu'entre les différentes sections du barreau, que nous supposerons isolé, des différences de potentiel se produiront, et que celles-ci augmenteront jusqu'à ce que les charges électriques ne changent plus, c. à d. jusqu'à ce que  $\nu = 0$ .

A l'état final on a donc

$$2 h A X - \frac{dA}{dx} = - 2 \frac{A}{h} \frac{dh}{dx} \quad (25)$$

et si l'on substitue cette valeur dans (22) on trouve, en faisant de nouveau usage de (14),

$$W = - \frac{8 \pi l A \alpha dT}{9 h^2 dx}. \quad (26)$$

Il en résulte

$$k = \frac{8 \pi l A \alpha}{9 h^2}$$

ou bien



$$k = \frac{8}{9} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} l N \alpha u, \quad (27)$$

tandis que M. DRUDE a trouvé

$$k = \frac{1}{3} l N \alpha u.$$

Nous trouvons ainsi pour le rapport entre les deux conductibilités

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{8}{9} \left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T \quad (28)$$

au lieu de

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T,$$

comme il résulte des formules de M. DRUDE.

Le résultat auquel est arrivé ce physicien, savoir que le rapport  $\frac{k}{\sigma}$  doit être indépendant de la nature du métal et proportionnel à la température absolue, résultat dont l'exactitude approchée a été constatée pour un grand nombre de métaux, se trouve donc confirmé par nos calculs <sup>1)</sup>. Ce n'est qu'au point de vue des valeurs absolues qu'il y a quelque différence.

Il résulte de (28) que

$$\frac{\alpha T}{e} = \sqrt{\frac{9 k}{8 \sigma} T} \quad (29)$$

et, si l'on admet que la charge  $e$  d'un électron est la même que celle d'un ion d'hydrogène dans un électrolyte, on a aussi

$$\frac{\alpha T}{e} = 3p,$$

<sup>1)</sup> Pour arriver à ce résultat, il a été nécessaire d'admettre que ce sont les chocs contre des atomes métalliques qui jouent le plus grand rôle. En effet, les collisions entre électrons ont bien une influence sur la conductibilité calorifique, mais elles n'en ont pas sur la conductibilité électrique (puisque ici tous les électrons se meuvent dans le même sens) Les chocs des électrons les uns contre les autres pourraient donc troubler la constance du rapport entre les deux conductibilités (voir THOMSON, l. c., p. 146).

quand  $p$  représente la pression exercée, à la température  $T$ , par une masse d'hydrogène dont la densité est telle que l'unité de volume en contient une quantité égale à l'équivalent électrochimique. Dans ce cas, en effet, le nombre d'atomes est  $\frac{1}{e}$  et le nombre de molécules  $\frac{1}{2e}$ . Or, comme  $\alpha T$  est la force vive moyenne d'une molécule gazeuse, l'énergie cinétique totale par unité de volume est  $\frac{\alpha T}{2e}$ , et l'on sait que la valeur numérique de la pression par unité de surface est égale aux deux tiers de ce nombre.

Exprimé dans les unités électromagnétiques ordinaires du système C. G. S., l'équivalent électrochimique de l'hydrogène est 0,000104; il suit de là que, pour  $T = 273^\circ + 18^\circ$ ,

$$3p = 38 \times 10^5.$$

D'un autre côté, les mesures de MM. JAEGER et DIESSELHORST ont fourni pour l'argent, à la température en question,

$$\frac{k}{\sigma} = 6,85 \times 10^{10},$$

ce qui, substitué dans (29), donne

$$\frac{\alpha T}{e} = 47 \times 10^5.$$

L'accord qui existe entre ces deux nombres, qui ont été obtenus en faisant usage de données fournies par des phénomènes de nature très différente, est bien propre à nous donner confiance dans cette théorie que M. DRUDE a développée et que nous venons de mettre sous une autre forme. <sup>1)</sup>

10. Si nous représentons le potentiel par  $\phi$ , nous devons poser dans (25)

$$X = - \frac{e}{m} \frac{d\phi}{dx},$$

<sup>1)</sup> L'accord devient meilleur encore quand on fait usage de la formule de M. DRUDE au lieu de (28). Au sujet de la valeur absolue de  $\frac{k}{\sigma}$ , voir aussi REINGANUM, Theoretische Bestimmung des Verhältnisses von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle aus der DRUDE'schen Elektronentheorie, *Ann. Phys.*, 2, p. 398, 1900.

et l'équation nous permet alors de déterminer la chute de potentiel en chaque point du barreau, et la différence de potentiel entre ses extrémités, du moment que nous connaissons  $N$  comme fonction de  $T$ , ou  $A$  comme fonction de  $\lambda$ .

Nous allons effectuer le calcul d'une pareille différence de potentiel, pour un cas un peu plus général. Remarquons tout d'abord que les équations (21) et (22) s'appliquent aussi à un fil, — ou une tige —, mince et courbe, où nous pouvons même supposer que la section normale  $\Sigma$  varie lentement d'un point à un autre. La ligne qui passe par les centres de gravité des sections normales peut être prise pour l'axe du conducteur, et nous nommerons  $x$  la distance mesurée suivant cet axe, à partir d'un point fixe. Nous admettrons d'ailleurs qu'en tous les points d'une même section normale les propriétés du métal et sa température sont les mêmes, mais qu'elles varient d'une section à une autre, de sorte qu'elles dépendent de  $x$ . En faisant diverses suppositions à ce sujet, nous obtiendrons divers *circuits*, composés d'un seul métal ou de métaux différents, et présentant une répartition quelconque de la température.

Pour rendre le problème encore plus général nous supposerons en outre que, partout où le métal n'est pas homogène, les électrons sont mis en mouvement, dans un sens ou dans l'autre, par certaines forces „moléculaires” auxquelles ils sont soumis de la part des atomes métalliques, ainsi que HELMHOLTZ l'a admis, il y a longtemps déjà, pour expliquer les phénomènes d'électrisation par contact. Le moyen le plus simple de tenir compte de ces forces, c'est d'introduire l'énergie potentielle  $V$  correspondante d'un électron par rapport aux atomes métalliques; partout où le métal n'est pas homogène cette grandeur varie avec  $x$ , mais dans tout métal homogène c'est une constante. Nous supposerons qu'il en est ainsi, même quand la température du métal n'est pas partout la même. Si nous représentons encore une fois le potentiel par  $\Phi$ ,  $X$  peut être décomposé en deux parties

$$\left. \begin{aligned} X &= X_m + X_c, \\ X_m &= -\frac{1}{m} \frac{dV}{dx}, \quad X_c = -\frac{e}{m} \frac{d\Phi}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Considérons maintenant un circuit *ouvert*; soient  $P$  et  $Q$  les extrémités et comptons les  $x$  à partir de la première extrémité vers la seconde.

En posant  $\nu = 0$  et tenant compte de (30), on déduit de (21), pour l'état stationnaire,

$$\frac{d\Phi}{dx} = -\frac{1}{e} \frac{dV}{dx} - \frac{m}{e} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) - \frac{m}{2eh} \frac{d \log A}{dx} \quad (31)$$

done, par intégration,

$$\begin{aligned} \Phi_Q - \Phi_P = \frac{1}{e} (V_P - V_Q) + \frac{m}{e} \left( \frac{1}{h_P} - \frac{1}{h_Q} \right) - \\ - \frac{m}{2e} \int_P^Q \frac{1}{h} \frac{d \log A}{dx} dx. \end{aligned} \quad (32)$$

De cette équation on peut déduire la différence de potentiel dans divers cas.

a. Dans le cas où la température et par conséquent  $h$  ont partout la même valeur, l'équation devient

$$\Phi_Q - \Phi_P = \frac{1}{e} (V_P - V_Q) + \frac{m}{2eh} (\log A_P - \log A_Q). \quad (33)$$

La différence de potentiel est donc différente de 0 quand les extrémités du circuit sont constituées par des métaux différents. On voit que la différence de potentiel qui existe dans ce cas s'explique tout aussi bien par l'inégalité de  $V_P$  et  $V_Q$ , c. à d. par les forces „moléculaires” (HELMHOLTZ), que par l'inégalité de  $A_P$  et  $A_Q$ , c. à d. des concentrations des électrons dans les deux métaux (DRUDE).

On voit immédiatement que l'expression (33) s'annule quand les extrémités du circuit sont constituées par le même métal et que par conséquent cette équation implique la loi de la série électromotrice.

b. Quand le circuit est constitué partout par le même métal et que  $A$  est donc une fonction de  $h$ , (32) prend toujours la valeur 0 dès que les extrémités du circuit sont maintenues à la même température, quelle que soit la variation de la température entre les extrémités.

c. Nous pouvons calculer de la manière suivante la différence de potentiel entre les extrémités d'un circuit thermo-électrique ouvert, que nous pouvons considérer comme donnant la mesure de la force électro-

motrice  $F$  de ce circuit. Figurons-nous que nous ayons, en allant de  $P$  vers  $Q$ , 1°. de  $P$  jusqu'à une section  $R'$  le métal  $I$  avec une température variant de  $T_P$  à  $T'$ ; 2°. de  $R'$  à  $S'$  un passage graduel du métal  $I$  au métal  $II$  (§ 6), dans une couche où la température est partout  $T'$ ; 3°. de  $S'$  à  $S''$  le métal  $II$  avec une température variant de  $T'$  à  $T''$ ; 4°. de  $S''$  à  $R''$  encore une fois un passage graduel du métal  $II$  au métal  $I$ , la température restant  $T''$  dans la couche de transition, et enfin 5°. de  $R''$  à  $Q$  le métal  $I$  avec une température qui passe de  $T''$  à  $T_Q = T_P$ . On voit que les extrémités du circuit sont constituées par le même métal et qu'elles sont à la même température. Dans l'équation (32) il ne reste alors que le dernier terme et nous trouvons, en intégrant par parties,

$$F = \frac{m}{2e} \int_P^Q \log A \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) dx. \quad (34)$$

Cette intégrale peut être décomposée en cinq parties, correspondant aux cinq parties dans lesquelles nous venons de décomposer le circuit.

Si nous distinguons par des indices convenables les diverses valeurs de  $h$  et  $A$ , auxquelles nous aurons affaire, et si nous remarquons que dans la deuxième partie, de même que dans la quatrième,  $h$  a partout la même valeur, nous obtenons :

$$\int_{R'}^{S'} \log A \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) dx = 0, \quad \int_{S'}^{R''} \log A \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) dx = 0,$$

$$\int_P^{R'} \log A \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) dx + \int_{R''}^Q \log A \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) dx = \int_{h'}^{h''} \log A_I \frac{d}{dh} \left( \frac{1}{h} \right) dh,$$

où  $h'$  et  $h''$  sont les valeurs qui se rapportent aux températures  $T'$  et  $T''$  en  $R'$  et  $R''$ ; de même

$$\int_{S'}^{S''} \log A \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) dx = \int_{h'}^{h''} \log A_{II} \frac{d}{dh} \left( \frac{1}{h} \right) dh.$$

Résumant les résultats obtenus, nous déduisons de (34), pour la force électromotrice cherchée

$$F' = \frac{m}{2e} \int_h^{h'} \log \frac{A_I}{A_{II}} \frac{1}{h^2} dh,$$

ou enfin, en vertu de (13) et (14),

$$F' = \frac{2\alpha}{3e} \int_{T'}^{T''} \log \frac{N_{II}}{N_I} dT'. \quad (35)$$

11. Après ce qui vient d'être dit en dernier lieu, il est facile de trouver une expression pour l'intensité  $i$  du courant dans un circuit thermo-électrique fermé. Pour y arriver, nous nous figurons que les extrémités  $P$  et  $Q$  qui, comme nous le supposons, étaient du même métal et avaient la même température, soient mises en contact l'une avec l'autre; par là les deux potentiels  $\Phi_P$  et  $\Phi_Q$  deviennent égaux entre eux et le flux d'électrons  $\nu$  cesse d'être nul. Si  $\Sigma$  est la section normale, qui, comme nous l'avons fait observer tantôt, peut varier graduellement d'un point à un autre, on a maintenant

$$i = e\nu\Sigma. \quad (36)$$

D'après cette équation on trouve, en faisant usage de (21) et (30) ainsi que de (23),

$$\frac{d\Phi}{dx} = -\frac{1}{e} \frac{dV}{dx} - \frac{m}{e} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) - \frac{m}{2eh} \frac{d \log A}{dx} - \frac{1}{\sigma \Sigma} i.$$

Intégrant pour toute l'étendue du circuit, de  $P$  à  $Q$ , en remarquant que  $i$  a partout la même valeur et que

$$\Phi_P = \Phi_Q, \quad V_P = V_Q \quad \text{et} \quad h_P = h_Q,$$

on obtient

$$-\frac{m}{2e} \int_P^Q \frac{1}{h} \frac{d \log A}{dx} dx - i \int \frac{dx}{\sigma \Sigma} = 0,$$

ou bien encore, quand on intègre par parties le premier terme, que l'on tient compte de la formule (34) et que l'on pose

$$\int \frac{dx}{\sigma \Sigma} = R,$$

$$F = i R, \quad i = \frac{F}{R},$$

un résultat auquel on pouvait s'attendre,  $R$  représentant évidemment la résistance du circuit, puisque  $\sigma$  est le pouvoir conducteur.

12. Nous allons calculer à présent les développements de chaleur dans un circuit où il y a un courant électrique  $i$ . Nous nous figurons que chaque élément du circuit est maintenu à une température constante par un réservoir de chaleur; la chaleur „développée” est alors la quantité de chaleur cédée à ce réservoir. Pour déterminer cette quantité pour la partie du circuit qui est comprise entre les deux sections dont les situations sont indiquées par  $x$  et  $x + dx$ , nous entendrons par  $w dt$  le travail effectué pendant le temps  $dt$  par les forces qui agissent sur les électrons dans cet élément. Nous songerons en outre que par unité de temps la quantité de chaleur  $W \Sigma$  traverse la section, de sorte que l'élément considéré perd, par la section  $x + dx$ , une quantité de chaleur plus grande de

$$\frac{d}{dx} (W \Sigma) dx$$

que celle qui y pénètre par la section  $x$ . Il s'ensuit que le développement de chaleur cherché est

$$q = w - \frac{d}{dx} (W \Sigma) dx. \quad (37)$$

Or, pour déterminer  $w$ , nous remarquerons que pendant l'intervalle de temps  $dt$  le travail effectué par la force qui agit sur un seul électron est

$$m X \xi dt.$$

Si nous considérons le groupe des électrons dont les points de vitesse sont situés dans l'élément  $d\lambda$  du diagramme des vitesses, et dont le nombre contenu dans l'élément  $\Sigma dx$  est

$$f(\xi, \eta, \zeta) \Sigma dx d\lambda$$

suivant (1), nous trouvons que le travail total de toutes les forces qui agissent sur les particules de ce groupe est

$$m X \Sigma dx dt. \xi f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda.$$

Il en résulte que le travail total des forces qui agissent sur tous les électrons contenus dans notre élément de volume est, eu égard à l'équ. (4),

$$m X v \Sigma dx dt,$$

de sorte que, en vertu de (36),

$$w = \frac{m i X}{e} dx.$$

Nous y substituerons la valeur de  $X$  qui résulte de (21) quand on y pose

$$v = \frac{i}{e \Sigma}$$

et quand on fait encore usage de (23). Cette valeur est

$$X = \frac{1}{2h} \frac{d \log A}{dx} + \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) + \frac{e i}{m \sigma \Sigma}; \quad (38)$$

de sorte que l'on peut écrire

$$w = w_1 + w_2,$$

où

$$w_1 = \frac{m i}{e} \left[ \frac{1}{2h} \frac{d \log A}{dx} + \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right) \right] dx. \quad (39)$$

et

$$w_2 = \frac{i^2}{\sigma \Sigma} dx.$$

Dans l'expression (22) aussi nous introduisons la valeur (38), ou bien, ce qui est plus simple, la valeur de

$$2 h A X = \frac{dA}{dx},$$

qui résulte de (21). Nous trouvons ainsi

$$W = W_1 + W_2,$$

quand



$$W_1 = \frac{2\pi m l A}{3 h^4} \frac{dh}{dx} \quad (40)$$

et

$$W_2 = \frac{m}{h} v = \frac{m i}{e \Sigma h} \quad (41)$$

13. On peut maintenant décomposer en *trois* parties l'expression (37) pour le dégagement de chaleur dans l'élément considéré du conducteur.

La première

$$w_2 = \frac{i^2}{\sigma \Sigma} dx$$

est la quantité de chaleur qui correspond à la loi de JOULE; en effet,  $\frac{dx}{\sigma \Sigma}$  est la résistance de l'élément entre les sections  $x$  et  $x + dx$ .

La seconde partie est

$$- \frac{d}{dx} (W_1 \Sigma) dx.$$

Puisqu'elle est indépendante de  $i$ , en vertu de (40), c'est la quantité de chaleur introduite dans l'élément par conductibilité; on peut d'ailleurs s'en assurer aisément en comparant avec ce qui a été dit au § 9.

Il reste maintenant encore à considérer le développement de chaleur

$$q' = w_1 - \frac{d}{dx} (W_2 \Sigma) dx,$$

qui peut s'écrire encore, eu égard à (39) et (41),

$$q' = \frac{m i}{2 e h} \frac{d \log A}{dx} dx.$$

Cette expression, qui est proportionnelle à l'intensité  $i$  du courant et qui change de signe quand le courant change de direction, nous conduira à des formules pour les phénomènes de PELTIER et de THOMSON. Par unité d'intensité de courant, cette quantité de chaleur est

$$q'_{i=1} = \frac{m}{2 e h} \frac{d \log A}{dx} dx. \quad (42)$$

a. Supposons d'abord qu'entre les deux sections nous ayons une transition graduelle du métal  $I$  au métal  $II$ . Admettons d'ailleurs que dans cette portion du circuit la température, donc aussi  $h$ , ont partout la même valeur, et comptons les  $x$  à partir du métal  $I$  vers le métal  $II$ . Par intégration de (42) nous trouvons, pour le dégagement de chaleur au „contact”, quand un courant d'intensité 1 circule de  $I$  vers  $II$ ,

$$\frac{m}{2eh} \log \left( \frac{A_{II}}{A_I} \right) = \frac{2\alpha T}{3e} \log \left( \frac{A_{II}}{A_I} \right).$$

Il en résulte que, si nous caractérisons le phénomène de Peltier par l'absorption de chaleur  $\Pi_{I,II}$  qui se produit dans ce cas,

$$\Pi_{I,II} = \frac{2\alpha T}{3e} \log \left( \frac{A_I}{A_{II}} \right) = \frac{2\alpha T}{3e} \log \left( \frac{N_I}{N_{II}} \right). \quad (43)$$

b. En second lieu nous allons appliquer l'équation (42) à un métal homogène. Alors  $\log A$  est une fonction de la température  $T$  et, tenant compte de (14), nous pouvons écrire

$$q'_{i=1} = \frac{2\alpha T}{3e} \frac{d \log A}{dT} dT,$$

si  $dT$  est la variation de température qui correspond à l'augmentation  $dx$ .

Comme cette expression nous apprend quelle est la quantité de chaleur développée entre deux sections qui sont maintenues aux températures  $T$  et  $T + dT$ , quand on y fait passer un courant ayant l'unité d'intensité, de la section ayant la température  $T$  vers la section à température  $T + dT$ , l'expression

$$\mu = - \frac{2\alpha T}{3e} \frac{d \log A}{dT} \quad (44)$$

est ce que Lord KELVIN appelle la „chaleur spécifique” de l'électricité (phénomène de THOMSON).

14. Ce qui mérite surtout d'être remarqué ici, c'est que les résultats auxquels nous venons d'arriver sont d'accord avec la théorie thermodynamique bien connue des courants thermo-électriques. Cette théorie conduit en effet aux relations

$$\mu_{II} - \mu_I = T \frac{d}{dT} \left( \frac{\Pi_{I, II}}{T} \right) \quad (45)$$

et

$$F = - \int_{T'}^{T''} \frac{\Pi_{I, II}}{T} dT, \quad (46)$$

où  $\mu_I$  et  $\mu_{II}$  représentent, de la manière indiquée tantôt, l'effet THOMSON à la température  $T$  dans les métaux  $I$  et  $II$ ;  $F$  est la force électromotrice dans un circuit formé par les deux métaux, et dont les contacts sont maintenus aux températures  $T'$  et  $T''$ , en ce sens que cette force est considérée comme positive quand elle produit un courant dirigé de  $I$  vers  $II$  à travers le premier contact.  $F$  est donc précisément ce que nous avons calculé au § 10.

On reconnaît aisément que les valeurs (44), (43) et (35) satisfont réellement à (45) et (46).

Du reste, on peut déduire directement de (42) que nos résultats sont d'accord avec ceux de la théorie thermodynamique. La première loi de la thermodynamique conduit à la relation

$$\sum q'_{i=1} = - F'$$

et la seconde à

$$\sum \frac{q'_{i=1}}{T} = 0;$$

dans ces formules les sommations s'étendent à tous les éléments du circuit fermé considéré au § 11. Or, en vertu de (42), ces équations peuvent s'écrire

$$F' = - \frac{m}{2e} \int_P^Q \frac{1}{h} \frac{d \log A}{dx} dx$$

et

$$\int_P^Q \frac{1}{h T} \frac{d \log A}{dx} dx = 0.$$

La première de ces équations est identique avec (34), et la seconde se vérifie parce que  $hT$  a partout la même valeur.

Il mérite encore d'être mentionné que la formule (35) implique l'existence d'une *série thermo-électrique* et de la loi qui s'y rapporte. Cela

résulte directement de cette circonstance, que l'on peut considérer (35) comme la différence de deux intégrales dont la première, pour des températures données des contacts, est déterminée par la nature du premier métal, et l'autre par la nature du deuxième. Indiquons un troisième métal par *III*, et soient  $F_{I, II}$ ,  $F_{II, III}$ ,  $F_{III, I}$  les forces électromotrices qui agissent dans des circuits constitués par les métaux indiqués par les indices, et où les contacts sont maintenus aux températures  $T'$  et  $T''$  (nous choisissons comme direction positive celle qui, au point de contact à la température  $T'$ , va du métal indiqué en premier lieu vers l'autre); nous trouvons alors facilement que

$$F_{I, II} + F_{II, III} + F_{III, I} = 0. \quad (47)$$

A proprement parler la démonstration de cette règle était superflue, puisqu'elle résulte de la théorie thermodynamique et que nous venons de faire voir que nos résultats concordent avec ceux de cette théorie.

15. Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que les métaux ne contenaient qu'une seule espèce d'électrons libres. Et en effet la conclusion, tirée de nombreuses observations faites dans un autre domaine de recherches, que les électrons à charge négative possèdent un degré de mobilité beaucoup plus grand que les positifs, nous engage à examiner en premier lieu ce qu'on peut faire avec une théorie qui admet l'existence exclusive d'électrons *négatifs* libres.

A cet égard, la grandeur absolue de la force électromotrice  $F$  attire tout d'abord l'attention. Si nous supposons que  $T'$  et  $T''$  diffèrent de un degré et que nous faisons abstraction de la variabilité de  $N_I$  et  $N_{II}$  dans un intervalle de températures aussi petit, nous pouvons mettre (35) sous la forme

$$F_{1^\circ} = \frac{2\alpha}{3e} \log \frac{N_{II}}{N_I},$$

$$\log \frac{N_{II}}{N_I} = \frac{3e}{2\alpha} F_{1^\circ}.$$

La valeur du coefficient dans le second membre peut être calculée à l'aide de ce que nous avons déduit au § 9 de l'équivalent électro-

chimique de l'hydrogène. Nous avons trouvé, en effet, que pour  $T = 291^\circ$

$$\frac{\alpha T}{e} = 38 \times 10^5,$$

de sorte que

$$\log \frac{N_{II}}{N_I} = 0,00011 F_1.$$

Or, pour deux métaux aussi différents au point de vue thermo-électrique que le bismuth et l'antimoine,  $F_1$  est environ 12000, d'où l'on déduit

$$\log \frac{N_{II}}{N_I} = 1,32; \quad \frac{N_{II}}{N_I} = 3,7.$$

Pour des métaux plus rapprochés  $N_I$  différera moins de  $N_{II}$ . Il me semble que de pareilles valeurs pour le rapport entre les nombres des électrons libres dans des métaux différents sont parfaitement possibles <sup>1)</sup>.

Il suffira de faire des hypothèses convenables au sujet du nombre des électrons libres dans les métaux pour expliquer toutes les observations relatives aux forces électromotrices qui produisent les thermocourants; si l'on se borne à ces forces, il est même permis de prendre pour le nombre  $N$  de ces électrons dans un „métal étalon” une fonction arbitraire de la température. En effet, pour *tout autre* métal on pourra alors prendre pour  $N$  une fonction de la température telle que la force électromotrice  $F$ , déterminée par (35), dans une combinaison de ce métal avec le métal étalon soit égale à la force électromotrice observée pour toutes les valeurs de  $T'$  et  $T''$ . Ces hypothèses relatives au nombre des électrons libres permettraient en même temps de rendre compte

---

<sup>1)</sup> Si nous représentons par  $n$  la valeur moyenne du nombre  $\log \frac{N_{II}}{N_I}$ , entre les températures  $T'$  et  $T''$ , nous pouvons mettre la formule (35) sous la forme

$$F e = \frac{2}{3} n \alpha (T'' - T').$$

Cela peut s'exprimer en toutes lettres comme suit: Le travail qu'effectue la force électromotrice quand un électron parcourt tout le circuit est égal à l'augmentation de l'énergie cinétique moyenne d'une molécule gazeuse, correspondant à une élévation de température de  $T'$  à  $T''$ , multipliée par  $\frac{2}{3} n$ .

des forces électromotrices dans des combinaisons quelconques, puisque ces forces peuvent être déduites, d'après la loi exprimée par (47), des forces électromotrices dans des combinaisons où entre le métal étalon.

Enfin, les valeurs obtenues de la manière indiquée pour les nombres  $N$  s'accorderaient aussi avec les observations relatives aux phénomènes de PELTIER et de THOMSON. Cela résulte de ce que, dans la théorie que nous venons de développer, l'intensité de ces phénomènes est liée à la grandeur des forces électromotrices par la même relation que celle qui est exigée par la théorie thermodynamique et que les observations ont confirmée.

Les mesures de l'effet THOMSON dans le métal étalon pourraient d'ailleurs servir à déterminer comment, dans ce métal,  $N$  varie avec la température.

La seule difficulté à laquelle on pourrait se heurter dans toutes ces considérations, c'est que les hypothèses que l'on devrait faire au sujet de  $N$  à diverses températures fussent en contradiction avec l'une ou l'autre conception de la cause qui régit le nombre des électrons libres.

Quant à la conductibilité pour l'électricité et pour la chaleur, on peut toujours rendre compte des résultats expérimentaux en faisant des hypothèses convenables relativement à la longueur  $l$  du chemin libre entre deux chocs consécutifs <sup>1)</sup>; on peut s'en convaincre en considérant les formules (24) et (27).

Mais nous devons remarquer que la théorie exige dans tous les cas que le rapport  $\frac{k}{\sigma}$  soit indépendant de la nature du métal, c. à. d. que la loi de WIEDEMANN et FRANZ se vérifie. Or, il existe des écarts notables à cette loi et c'est là la raison pour laquelle M. DRUDE a admis l'existence de plus d'une espèce d'électrons libres, hypothèse à laquelle on est également conduit par le fait que le phénomène de HALL n'a pas la même direction dans tous les métaux.

16. Passons maintenant à l'examen des conséquences qu'on déduit de

---

<sup>1)</sup> Si la conductibilité électrique est inversement proportionnelle à la température absolue, comme c'est à peu près le cas pour quelques métaux, il faut, en vertu de (24), si l'on fait abstraction de la variabilité de  $N$ , que  $l$  soit inversement proportionnel à  $\sqrt{T}$ . Mais il m'est impossible de rendre compte d'une variation pareille de cette longueur.

cette hypothèse en nous bornant toutefois à deux espèces d'électrons libres, des électrons positifs et des électrons négatifs. Nous distinguerons par les indices 1 et 2 les quantités qui s'y rapportent; c. à d. que  $N_1$  et  $N_2$  seront les nombres d'électrons par unité de volume,  $m_1$  et  $m_2$  leurs masses,  $\frac{3}{2h_1}$  et  $\frac{3}{2h_2}$  les moyens carrés de leurs vitesses. Pour plus de simplicité, nous supposerons que les électrons de même charge soient tous égaux entr'eux, même quand ils appartiennent à des métaux différents. Quant aux charges, nous admettrons qu'elles ont la même valeur absolue pour toutes les particules, de sorte que

$$e_2 = -e_1. \quad (48)$$

Notre nouvelle hypothèse n'introduit qu'une légère modification dans la formule pour la conductibilité électrique; nous n'avons en effet qu'à appliquer aux deux espèces d'électrons les considérations qui nous ont conduit à l'équation (21). Si nous supposons que dans un barreau métallique, où règne partout la même température, il y ait une force électrique  $E$  dans le sens de sa longueur, alors nous avons pour chaque espèce d'électrons, tout comme au § 8,

$$v = \frac{4\pi l A e}{3 h m} E.$$

Le courant électrique traversant l'unité de surface de la section normale est la somme des courants dus aux particules positives et négatives. Nous pouvons donc le représenter par

$$\left( \frac{4\pi l_1 A_1 e_1^2}{3 h_1 m_1} + \frac{4\pi l_2 A_2 e_2^2}{3 h_2 m_2} \right) E$$

et nous pouvons écrire pour le pouvoir conducteur

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad (49)$$

si

$$\sigma_1 = \frac{4\pi l_1 A_1 e_1^2}{3 h_1 m_1}, \quad \sigma_2 = \frac{4\pi l_2 A_2 e_2^2}{3 h_2 m_2},$$

ou bien (voir § 8)

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{l_1 N_1 e_1^2}{\alpha T} u_1, \quad \sigma_2 = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{l_2 N_2 e_2^2}{\alpha T} u_2. \quad (50)$$

Ces dernières quantités peuvent être appelées les *conductibilités partielles* dues aux deux espèces d'électrons.

17. Mais, dans tous les autres problèmes que nous avons traités dans ce qui précède, nous rencontrons maintenant une difficulté sérieuse. Il est vrai qu'on peut toujours se figurer un état de choses tel qu'il n'existe nulle part une augmentation continue d'une charge électrique, positive ou négative; il suffit pour cela que le courant électrique *total* soit nul pour chaque section d'un circuit ouvert, et qu'il ait la même intensité pour chaque section d'un circuit fermé. Mais, à moins d'introduire des hypothèses assez artificielles, il sera en général impossible, dans les cas où la nature du métal ou la température varient d'un point à un autre, de faire en sorte que chaque courant partiel, c. à d. le courant dû à chaque espèce d'électrons prise séparément, ait cette même propriété. Il en résultera nécessairement que le nombre des électrons, tant positifs que négatifs, augmentera à certains endroits et diminuera en d'autres, le changement étant le même pour les deux espèces, ce qui nous permettra de parler d'une accumulation d'„électricité neutre" en certains points et d'une diminution de la quantité d'électricité neutre en d'autres. Pourtant, si nous supposons que toutes les propriétés accessibles à l'observation restent stationnaires, ce qui peut réellement avoir lieu, nous devons nécessairement admettre qu'un élément de volume quelconque du métal contient à chaque instant le même nombre d'électrons vraiment libres. Cela peut se réaliser de deux manières. Nous pouvons imaginer en premier lieu que tous les électrons, en sus du nombre normal, qui sont introduits dans l'élément de volume considéré, sont immédiatement saisis et fixés par les atomes métalliques, tandis que d'autre part la perte d'électrons libres, en ces endroits dont ils sont emportés par les courants, est réparée par la production de nouveaux électrons libres. Dans cette manière de voir, il y a la difficulté que l'état du circuit ne serait pas, à proprement parler, stationnaire; il pourrait tout au plus être nommé „quasi-stationnaire". De plus, nous serions obligés d'admettre que la production d'électrons libres, ou leur accumulation dans les atomes métalliques, est un phénomène qui peut continuer pendant très longtemps sans devenir manifeste d'une manière ou d'une autre.

En second lieu nous pouvons nous figurer que chaque élément de volume ne contient pas seulement des électrons libres positifs et



négatifs, mais encore un certain nombre de particules formées par la combinaison de deux électrons, l'un positif et l'autre négatif. Dans ces circonstances, le nombre des électrons libres pourrait rester constant par une décomposition ou une recombinaison de pareilles particules, et nous pourrions arriver à un état réellement stationnaire en imaginant une diffusion de ces particules composées entre diverses parties du circuit.

18. Le traitement mathématique de nos problèmes se simplifie considérablement par l'introduction de deux quantités auxiliaires.

En général, dans une portion non-homogène du circuit, l'accélération  $X$  se composera de la portion  $X_m$ , représentée par (30), et de la partie  $\frac{e}{m} E$ , correspondant à la force électrique  $E$ . La formule (21), exprimant le flux des électrons, peut donc être remplacée par

$$\nu = \frac{2}{3} \pi l \left[ \frac{1}{h^2} \left( -\frac{2 h A}{m} \frac{dV}{dx} + \frac{2 h e A}{m} E - \frac{dA}{dx} \right) + 2 \frac{A}{h^3} \frac{dh}{dx} \right]. \quad (51)$$

Cette expression devient 0 quand la force électrique prend une valeur particulière, que je nommerai  $E$  et qui est donnée par

$$E = \frac{1}{e} \frac{dV}{dx} + \frac{m}{2 h e} \frac{d \log A}{dx} + \frac{m}{e} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{h} \right). \quad (52)$$

Pour toute autre valeur de la force électrique le flux des électrons sera

$$\nu = \frac{4}{3} \pi l \frac{e A}{h m} (E - E),$$

et si, pour obtenir le courant électrique correspondant, nous multiplions cette expression par  $e$ , nous trouvons le produit de  $E - E$  par la conductibilité, pour autant qu'elle dépend de l'espèce d'électrons considérée.

Substituant dans (52) la valeur (14) et appliquant le résultat séparément aux électrons positifs et négatifs, nous trouvons:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{e_1} \frac{dV_1}{dx} + \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_1} \frac{d \log A_1}{dx} + \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e_1} \frac{dT}{dx} \\ E_2 &= \frac{1}{e_2} \frac{dV_2}{dx} + \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_2} \frac{d \log A_2}{dx} + \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e_2} \frac{dT}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Si nous représentons de nouveau par  $\Sigma$  l'aire d'une section normale les intensités des courants partiels sont données par

$$i_1 = \sigma_1 (H - E_1) \Sigma, \quad i_2 = \sigma_2 (H - E_2) \Sigma, \quad (54)$$

et celle du courant total est, eu égard à (49),

$$i = i_1 + i_2 = (\sigma H - \sigma_1 E_1 - \sigma_2 E_2) \Sigma. \quad (55)$$

Posant

$$j_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma} i, \quad j_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma} i,$$

nous pouvons encore écrire

$$i_1 = j_1 + \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma} (E_2 - E_1) \Sigma, \quad i_2 = j_2 + \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma} (E_1 - E_2) \Sigma.$$

Ces deux formules nous apprennent que, si  $E_1$  diffère de  $E_2$ , les courants partiels  $i_1$  et  $i_2$  ne sont pas proportionnels aux conductibilités  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ .

19. Les résultats auxquels nous venons d'arriver nous conduisent immédiatement à une équation déterminant la force électromotrice  $F$ , dans un circuit ouvert composé de différents métaux entre lesquels il y a une transition graduelle (§ 6), et dont toutes les parties sont maintenues à la même température. Soient  $P$  et  $Q$  les extrémités du circuit et comptons les  $x$  le long du circuit dans la direction de  $P$  vers  $Q$ .

La condition pour que l'état soit stationnaire ou quasi-stationnaire s'obtient en posant  $i = 0$  dans (55). Si nous représentons le potentiel par  $\Phi$ , de sorte que

$$E = - \frac{d\Phi}{dx},$$

nous obtenons

$$\frac{d\Phi}{dx} = - \frac{\sigma_1}{\sigma} E_1 - \frac{\sigma_2}{\sigma} E_2, \quad (56)$$

et finalement, si nous tenons compte des valeurs (53), où l'on a maintenant  $\frac{dT}{dx} = 0$ , et intégrant de  $P$  à  $Q$ ,

$$\begin{aligned} \Phi_Q - \Phi_P = & -\frac{1}{e_1} \int_P^Q \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{dV_1}{dx} dx - \frac{1}{e_2} \int_P^Q \frac{\sigma_2}{\sigma} \frac{dV_2}{dx} dx - \\ & -\frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_1} \int_P^Q \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{d \log A_1}{dx} dx - \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_2} \int_P^Q \frac{\sigma_2}{\sigma} \frac{d \log A_2}{dx} dx. \end{aligned} \quad (57)$$

En même temps les intensités des courants partiels sont données par

$$i_1 = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma} (E_2 - E_1) \Sigma, \quad i_2 = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma} (E_1 - E_2) \Sigma.$$

Ces valeurs, qui sont égales mais de signes contraires, varieront en général le long du circuit, de sorte qu'il n'est pas possible, même dans ce cas simple, d'éviter les complications que j'ai indiquées au § 17. Et la difficulté ne se laisse pas facilement surmonter. En effet, on ne voudra guère admettre que l'état de deux morceaux de métaux différents, en contact l'un avec l'autre, et maintenus à une température uniforme, ne soit pas réellement stationnaire. Si, pour échapper à cette hypothèse, nous recourons aux considérations que j'ai présentées à la fin du § 17, nous devons supposer que l'électricité neutre est décomposée continuellement en certaines parties du système et reproduite en d'autres. Or, le premier phénomène doit être accompagné d'une absorption, le second d'une production de chaleur. Mais, en vertu de la deuxième loi de la thermodynamique, il est impossible que ces derniers phénomènes se produisent dans un système dont l'état est stationnaire et où il n'y a pas de différences de température.

Le seul moyen de sortir de cette difficulté, si nous ne voulons pas nous contenter d'une seule espèce d'électrons libres, paraît être d'admettre qu'il ne se produit pas du tout d'accumulation d'électricité neutre, c. à d. que  $i_1$  et  $i_2$  s'annulent à la fois. Or cette condition exigerait  $E_1 = E_2$ , ou bien, en vertu de (53),

$$\frac{1}{e_1} \frac{dV_1}{dx} + \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_1} \frac{d \log A_1}{dx} = \frac{1}{e_2} \frac{dV_2}{dx} + \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_2} \frac{d \log A_2}{dx}. \quad (58)$$

Mais, comme  $e_2 = -e_1$ , nous pourrions en conclure encore que

$$\frac{2}{3} \alpha T \frac{d \log (A_1 A_2)}{dx} + \frac{d(V_1 + V_2)}{dx} = 0,$$

ce qui signifie que l'expression

$$\log(A_1 A_2) + \frac{3}{2\alpha T}(V_1 + V_2) = \psi(T)$$

doit avoir la même valeur en tous les points du circuit. Nous devrions donc considérer cette expression comme une fonction de la température, indépendante de la nature du métal <sup>1)</sup>.

Si nous admettons que le contact de deux métaux n'a pas d'influence sur le nombre des électrons libres à l'intérieur de chacun d'eux, nous devons entendre par  $A_1$  et  $A_2$ , dans l'équation précédente, des quantités caractéristiques pour chaque métal, et qui ont, à une température donnée, des valeurs déterminées, que le métal soit oui ou non en contact avec un autre.

Par l'hypothèse  $E_1 = E_2$ , (56) se réduit à

$$\frac{d\Phi}{dx} = -E_1 = -E_2$$

et (57) devient

$$\begin{aligned} \Phi_Q - \Phi_P &= \frac{1}{e_1}(V_{1P} - V_{1Q}) + \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_1} \log\left(\frac{A_{1P}}{A_{1Q}}\right) = \\ &= \frac{1}{e_2}(V_{2P} - V_{2Q}) + \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_2} \log\left(\frac{A_{2P}}{A_{2Q}}\right), \end{aligned} \quad (59)$$

une formule dans laquelle on retrouve aisément la loi de la série électromotrice.

20. Maintenant se pose la question s'il est permis, en vue de simplifier la théorie du courant thermo-électrique, de considérer  $E_1$  et  $E_2$  comme égaux, non seulement aux contacts, mais encore dans les parties homogènes du circuit, où les différences de température entrent en jeu.

- Cela me paraît fort peu probable. En effet, supposons pour simplifier que, pour un métal donné,  $V_1$  et  $V_2$  soient indépendants de  $T$ , de sorte que dans un conducteur homogène  $\frac{dV_1}{dx} = 0$  et  $\frac{dV_2}{dx} = 0$ ; nous déduisons alors de (53), en posant  $E_1 = E_2$ ,

$$\frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_1} \frac{d \log A_1}{dx} + \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e_1} \frac{dT}{dx} = \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{e_2} \frac{d \log A_2}{dx} + \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e_2} \frac{dT}{dx},$$

ou bien, comme  $e_2 = -e_1$ ,

<sup>1)</sup> Voir DRUDE, *Ann. d. Phys.*, 1, p. 591, 1900.

$$T \frac{d \log (A_1 A_2)}{dx} = - 4 \frac{dT}{dx},$$

ce qui n'est pas bien admissible. Il en résulterait, en effet, que le produit  $A_1 A_2$  serait inversement proportionnel à la quatrième puissance de la température absolue, et ceci exigerait à son tour, comme on s'en convaincrait aisément par les relations (13) et (14), que le produit  $N_1 N_2$  fût inversement proportionnel à  $T$  même.

Nous sommes donc bien forcés d'admettre l'inégalité de  $E_1$  et  $E_2$ . Dans ces conditions, quelles que soient les difficultés qui se présentent dans d'autres questions, la théorie de la *force électromotrice* reste presque aussi simple que d'abord. Pour un circuit ouvert nous devons de nouveau poser  $i = 0$ ; la formule (56) subsistera donc, comme on peut le déduire de (55), si l'on remplace  $E$  par  $-\frac{d\Phi}{dx}$ . Nous trouvons ainsi pour l'équation qui détermine la force électromotrice

$$F = \Phi_Q - \Phi_P = - \int_P^Q \frac{1}{\sigma} (\sigma_1 E_1 + \sigma_2 E_2) dx. \quad (60)$$

Dans le cas d'un circuit fermé, que nous obtenons en faisant coïncider les points  $P$  et  $Q$ , nous allons intégrer (55) pour tout le contour du circuit, après avoir multiplié cette équation par  $\frac{dx}{\sigma\Sigma}$  et remplacé  $E$  par  $-\frac{d\Phi}{dx}$ . Puisque l'intensité  $i$  est partout la même, le résultat prend la forme

$$i \int \frac{dx}{\sigma\Sigma} = F. \quad (61)$$

C'est l'expression mathématique de la loi de OHM.

21. Remarquons d'ailleurs que l'équation (60) est conforme à la loi de la série thermo-électrique. C'est ce qu'on peut reconnaître de la façon suivante. Si nous supposons que la température est la même en tous les points d'une couche de transition, il est aisé de déduire de ce qui a été dit au § 19 que la partie de l'intégrale qui se rapporte à une pareille portion du circuit peut être représentée comme une différence

de deux quantités, toutes deux fonctions de la température, mais dont l'une dépend exclusivement de la nature du premier métal, l'autre uniquement de celle du second. Considérant ensuite une portion homogène du circuit entre deux contacts, on peut remarquer que  $E_1$  et  $E_2$  y ont la forme  $f(T) \frac{dT}{dx}$  et que les rapports  $\frac{\sigma_1}{\sigma}$  et  $\frac{\sigma_2}{\sigma}$  sont des fonctions de la température. C'est pourquoi on peut écrire pour la portion correspondante de (60)

$$\int_{T'}^{T''} \chi(T) dT.$$

Cette intégrale, qui est prise entre les températures  $T'$  et  $T''$  des contacts, peut être considérée comme la différence des valeurs, pour  $T = T'$  et  $T = T''$ , d'une certaine quantité dépendant de la nature du métal.

En combinant ces résultats, nous voyons que la force électromotrice dans un circuit donné est complètement déterminée par les températures des contacts, et que, s'il y a deux contacts entre les métaux  $I$  et  $II$ , la force électromotrice  $F_{I, II}$  que nous avons examinée au § 10c peut encore être représentée par une équation de la forme

$$F_{I, II} = \zeta_I(T') - \zeta_I(T'') - \zeta_{II}(T') + \zeta_{II}(T''),$$

où la fonction  $\zeta_I(T)$  se rapporte au premier, la fonction  $\zeta_{II}(T)$  au second métal. La loi de la série thermo-électrique peut être déduite immédiatement de cette formule. Cependant, pour arriver à ce résultat, il a été nécessaire d'admettre l'hypothèse exprimée par (58).

Je terminerai cette discussion en indiquant la façon dont devront être modifiées nos formules, dans le cas où les électrons sont mis en mouvement, dans la direction du circuit, non seulement par la force électrique résultant des différences de potentiel, mais encore par quelque autre force proportionnelle à leur charge et dont l'intégrale le long du circuit n'est pas nulle. Nommons cette force, par unité de charge,  $E_c$  et écrivons pour son intégrale

$$\int E_c dx = F_c.$$

Cette dernière quantité, on pourrait l'appeler la „force électromo-

trice externe" agissant sur le circuit. Dans ces conditions, nous devons remplacer  $E$  par  $E + E_e$  dans les formules (54); alors (55) devient

$$i = \sigma (E + E_e) - \sigma_1 E_1 - \sigma_2 E_2,$$

et, si nous traitons cette équation de la même manière que l'équation (55), nous trouvons au lieu de (61)

$$i \int \frac{dx}{\sigma \Sigma} = F + F_e.$$

22. Je ne m'engagerai pas dans une discussion de la conductibilité pour la chaleur, de l'effet Peltier ou du phénomène de Thomson.

Dans une théorie qui admet deux espèces d'électrons libres, toutes les questions qui se rapportent à ces phénomènes deviennent tellement compliquées qu'il sera utile, à mon avis, d'examiner d'abord de plus près le phénomène de Hall et les phénomènes connexes. Il n'est pas impossible que nous reconnaissons, après tout, qu'il vaut mieux n'admettre qu'une seule espèce d'électrons libres. En faveur de cette manière de voir j'invoquerai les résultats obtenus au sujet des masses des électrons. Ces résultats semblent prouver que les charges positives sont toujours fixées aux atomes pondérables, les négatives seules se déplaçant librement dans les espaces intra-moléculaires. Mais si l'étude du phénomène de Hall prouvait la nécessité de considérer des électrons libres positifs et négatifs, nous serions bien obligés d'envisager toutes les difficultés inhérentes à cette hypothèse.









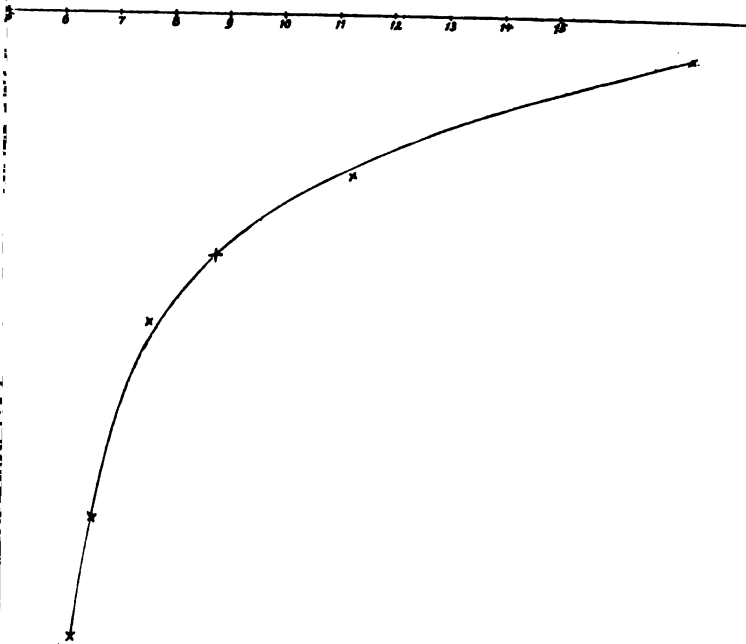


Fig. 3a.

e sodium.







Série II, Tome X.

5<sup>e</sup> Livraison.

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

## SCIENCES

# EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

### J. BOSSCHA,

SECRETARE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

---

LA HAYE  
MARTINUS NIJHOFF.

1905.

Digitized by Google





SUR L'ALLURE  
DES COURBES SPINODALES ET DES COURBES DE PLISSEMENT

PAR

J. J. VAN LAAR.

I.

UNE EXPRESSION EXACTE DE L'ALLURE DES COURBES SPINODALES  
ET DES COURBES DE PLISSEMENT POUR TOUTES LES TEMPÉRATURES, DANS  
LE CAS DE MÉLANGES DE SUBSTANCES NORMALES.

1. On sait que les points de la surface  $\zeta$ , qui correspondent à des points de la courbe spinodale sur la surface  $\psi$ , sont donnés par la relation bien simple

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T} = 0.$$

qui équivaut à la condition  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0$  <sup>1)</sup>, quand on remplace le potentiel thermodynamique par l'énergie libre, et que l'on considère comme variables indépendantes, non  $x, p$  et  $T$ , mais  $x, v$  et  $T$ .

Dans le cas où les composantes du mélange sont normales on a p. ex.

$$\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial n_1} = \zeta - x \frac{\partial \zeta}{\partial x},$$

de sorte que  $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = -x \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ , et la condition précédente peut être remplacée par

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0.$$

<sup>1)</sup> Voir e. a. VAN DER WAALS, Cont. II, p. 137.  
ARCHIVES NÉERLANDAISES, SÉRIE II, TOME X.

Or,

$$\mu_1 = C_1 - \left( \omega - x \frac{\partial \omega}{\partial x} \right) + RT \log (1 - x),$$

où  $C_1$  est purement fonction de la température et  $\omega$  est donné par

$$\omega = \int p dv - pv.$$

La condition  $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$  revient donc à

$$x \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} - \frac{RT}{1-x} = 0,$$

ou

$$\underline{RT = x(1-x) \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}}, \quad (1)$$

une relation d'où je suis également parti dans un travail antérieur. <sup>1)</sup>

Il se présente maintenant cette difficulté, que le calcul exact de  $\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}$  conduit à des résultats assez compliqués, et c'est là la raison pour laquelle M. VAN DER WAALS s'est contenté le plus souvent d'approximations. Celles-ci consistaient en ceci que, pour l'état liquide et à des températures suffisamment basses,  $1^\circ$ .  $p$  était négligé par rapport à  $\frac{a}{v^2}$ ,  $2^\circ$ . les termes de l'ordre  $v - b$  étaient négligés par rapport à ceux d'ordre  $v$ .

Si l'on part notamment de l'équation d'état de VAN DER WAALS

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT,$$

où  $b$  est considéré comme indépendant de  $v$  et  $T$ , on trouve pour  $\omega$  :

$$\underline{\omega = RT \log (v - b) + \frac{a}{v} - pv}. \quad (2)$$

Si l'on remplace maintenant  $v - b$  par  $\frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}}$ , et que l'on néglige  $p$ , on trouve:

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = -RT \frac{\partial}{\partial x} \log \frac{a}{v^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{a}{v} \right),$$

<sup>1)</sup> *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 28 janv. 1905, p. 575.

où M. VAN DER WAAALS remplace encore  $v$  par  $b$  et met encore  $\frac{a}{b}$  en rapport avec  $T_x$  et  $\frac{a}{b^2}$  avec  $p_x$ , pour mieux faire comprendre diverses propriétés.

Voilà donc tout un système d'approximations, et ce n'est pas sans raison que M. LORENTZ m'a fait remarquer qu'en pareilles circonstances on fait bien d'examiner si ces approximations ne sont pas en contradiction les unes avec les autres, et jusqu'à quelles températures les résultats, déduits de la formule précédente pour  $\frac{\partial\omega}{\partial x}$ , restent applicables. Aussi M. VAN DER WAAALS ne considère-t-il lui-même sa formule que comme une approximation plus ou moins grossière, meilleure toutefois que l'expression antérieure  $\frac{\partial\omega}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{a}{v} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{a}{b} \right)$  où le terme  $\frac{\partial}{\partial x} \log \frac{a}{v^2}$  avait été omis.

Dans mon travail précédent j'ai fait voir que le terme ainsi négligé a généralement une valeur très faible, à des températures basses et pour des substances normales, dont les pressions critiques sont rarement fort différentes, et est tout à fait du même ordre que  $\frac{v-b}{b}$ , ce que l'on néglige.

Ce n'est qu'à des températures relativement élevées que ce terme logarithmique a une grande influence, mais alors l'expression employée pour  $\frac{\partial\omega}{\partial x}$  est loin d'être suffisamment précise; dans ces conditions, en effet, on ne peut plus négliger  $p$  vis à vis de  $\frac{a}{v^2}$ , ni omettre les termes de l'ordre  $\frac{v-b}{b}$ .

Voici donc ce qui en est: à des températures suffisamment basses on peut continuer à se servir en toute sécurité de la formule plus simple  $\frac{\partial\omega}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{a}{b} \right)$ , du moins pour des substances normales; mais à des températures relativement élevées la nouvelle expression avec le terme  $\frac{\partial}{\partial x} \log \frac{a}{v^2}$  ne suffit même pas.

Le besoin d'une expression plus précise pour  $\frac{\partial\omega}{\partial x}$  et  $\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2}$  se fait sentir

encore plus fortement quand — en vue de l'allure de la courbe de plissement — on veut connaître l'allure de la courbe spinodale, depuis les températures les plus basses jusqu'à la température critique la plus élevée.

Voilà pourquoi j'ai tâché de trouver la solution du problème; ce qui m'encouragea surtout dans cette tentative, c'est que je reconnus bientôt que les résultats, absolument exacts, ne sont pas du tout aussi compliqués que je m'y attendais. Il se présente au contraire cette circonstance, maintes fois observée, que l'expression précise est relativement plus simple que la formule approximative.

2. Si l'on met l'équation (2) sous la forme

$$\omega = \frac{a}{v} + RT \log(v - b) - p(v - b) - pb,$$

on trouve:

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{a}{v} \right) + \left( \frac{RT}{v-b} - p \right) \frac{\partial (v-b)}{\partial x} - p \frac{db}{dx}.$$

Et comme  $\frac{RT}{v-b} - p = \frac{a}{v^2}$ , on obtient encore:

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{1}{v} \frac{da}{dx} - \frac{a}{v^2} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{a}{v^2} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{a}{v^2} \frac{db}{dx} - p \frac{db}{dx},$$

ou bien

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{1}{v} \frac{da}{dx} - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \frac{db}{dx}, \quad (3)$$

où  $\frac{\partial v}{\partial x}$  n'intervient plus.

Si nous posons maintenant

$$a = (1-x)^2 a_1 + 2x(1-x) a_{12} + x^2 a_2,$$

et que nous admettons la relation  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ , par laquelle les calculs et les résultats sont simplifiés sans que leur exactitude en soit fortement atteinte <sup>1)</sup>, il vient

<sup>1)</sup> Je suis convaincu, pour ma part, que l'expression  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$  est exacte pour des substances normales. Dans tous les cas l'inexactitude qu'introduirait cette hypothèse, si elle n'était pas tout à fait exacte, ne serait pas plus grande que celle qui résulte de l'équation d'état elle-même.

$$a = \frac{((1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2})^2}{}$$

Pour  $b$  nous prendrons la relation linéaire d'usage

$$b = (1-x)b_1 + xb_2.$$

Les hypothèses sur lesquelles les calculs suivants sont basés sont donc les suivantes:

1°. l'exactitude de l'équation d'état de VAN DER WAALS, où  $b$  est indépendant de  $v$  et  $T$ ;

2°. les hypothèses ordinaires relatives à  $a$  et  $b$ ;

3°. l'hypothèse spéciale  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ .

Des relations admises pour  $a$  et  $b$  il résulte:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{da}{dx} = 2 \left( (1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2} \right) (\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}) = 2\sqrt{a} \cdot (\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}) \\ \frac{d^2a}{dx^2} = 2(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1})^2 \\ \frac{db}{dx} = b_2 - b_1 \quad ; \quad \frac{d^2b}{dx^2} = 0. \end{array} \right.$$

Si nous n'avions pas posé  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ , nous aurions eu

$$\frac{d^2a}{dx^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{12}),$$

ce qui eût été un peu moins simple.

3. Passons maintenant au calcul de  $\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}$ .

L'équation (3) peut s'écrire

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{2\sqrt{a}}{v} (\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}) - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (b_2 - b_1),$$

de sorte que nous obtenons, en posant pour abrégé  $\alpha = \sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}$  et  $\beta = b_2 - b_1$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} &= \frac{2}{v} (\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1})^2 - \frac{2\sqrt{a}}{v^2} (\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}) \frac{\partial v}{\partial x} - \\ &- (b_2 - b_1) \left\{ \frac{2\sqrt{a}}{v^2} (\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}) - \frac{2a}{v^3} \frac{\partial v}{\partial x} \right\} = \\ &= \frac{2\alpha^2}{v} - \frac{2\alpha\beta\sqrt{a}}{v^2} + \left( \frac{2a\beta}{v^3} - \frac{2x\sqrt{a}}{v^2} \right) \frac{\partial v}{\partial x} \\ &= \frac{2}{v} \left\{ \alpha^2 - \alpha\beta \frac{\sqrt{a}}{v} + \frac{\sqrt{a}}{v} \left( \beta \frac{\sqrt{a}}{v} - \alpha \right) \frac{\partial v}{\partial x} \right\}. \end{aligned}$$

Il nous reste encore à calculer  $\frac{\partial v}{\partial x}$ .

De l'équation d'état  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$  il résulte :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{db}{dx}\right) + (v - b) \left(\frac{1}{v^2} \frac{da}{dx} - \frac{2a}{v^3} \frac{\partial v}{\partial x}\right) = 0,$$

donc

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \frac{db}{dx} - \frac{v - b}{v^2} \frac{da}{dx}}{p + \frac{a}{v^2} - \frac{2a(v - b)}{v^3}},$$

ou encore

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\frac{db}{dx} - \frac{1}{RT} \frac{(v - b)^2}{v^2} \frac{da}{dx}}{1 - \frac{2a/v}{RT} \frac{(v - b)^2}{v^2}}. \quad (4)$$

Substituant cette valeur dans la dernière expression de  $\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}$ , il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} &= \frac{2}{v} \left[ \left( \alpha^2 - \alpha\beta \frac{\sqrt{a}}{v} \right) \left\{ 1 - \frac{2a/v}{RT} \frac{(v - b)^2}{v^2} \right\} + \right. \\ &+ \left. \frac{\sqrt{a}}{v} \left( \beta \frac{\sqrt{a}}{v} - \alpha \right) \left( \beta - \frac{2x\sqrt{a}}{RT} \frac{(v - b)^2}{v^2} \right) : \left( 1 - \frac{2a/v}{RT} \frac{(v - b)^2}{v^2} \right) \right], \end{aligned}$$

puisque  $\frac{da}{dx} = 2x\sqrt{a}$  et  $\frac{db}{dx} = \beta$ . Effectuant les calculs on trouve, après des simplifications considérables :

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} = \frac{2}{v} \frac{\left(x - \beta \frac{\sqrt{a}}{v}\right)^2}{1 - \frac{2a/v}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2}} \tag{5}$$

Si l'on compare cette expression absolument exacte avec celle que j'ai déduite dans mon travail antérieur, où  $p$  et  $\frac{v-b}{v}$  avaient été négligés, on voit que l'expression précise (5) est déjà plus simple que l'expression approchée, qui peut être établie aisément à l'aide des valeurs de  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{a}{v}\right)$  et  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \log \frac{a}{v^2}$  que j'avais alors déduites.

4. L'équation (1) se transforme donc en

$$RT = \frac{2x(1-x)}{v^3} \frac{(xv - \beta\sqrt{a})^2}{1 - \frac{2a/v}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2}}$$

c. à d. en

$$RT - 2 \frac{a}{v} \frac{(v-b)^2}{v^2} = \frac{2x(1-x)}{v^3} (xv - \beta\sqrt{a})^2,$$

ou bien encore

$$RT = \frac{2}{v^3} \left[ x(1-x)(xv - \beta\sqrt{a})^2 + a(v-b)^2 \right].$$

Or,

$$\begin{aligned} xv - \beta\sqrt{a} &= x(v-b) + xb - \beta\sqrt{a} \\ &= x(v-b) + x(b_1 + x\beta) - \beta(v a_1 + x\alpha) \\ &= x(v-b) + (xb_1 - \beta\sqrt{a_1}) = x(v-b) + (b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1}). \end{aligned}$$

Il s'ensuit que (voir aussi VAN DER WAALS, Cont. II, p. 45)

$$RT = \frac{2}{v^3} \left[ x(1-x) \{ (b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1}) + x(v-b) \}^2 + a(v-b)^2 \right] \tag{6}$$

est l'expression cherchée de  $T = f(v, x)$ , absolument générale moyennant les hypothèses admises plus haut, par laquelle est déterminée, à une température quelconque, la projection  $v, x$  de la courbe spinodale. On pourrait donc construire une „surface spinodale”  $T = f(v, x)$  et déduire des sections successives  $T = Cte$  les formes des courbes spino-

dales des plis longitudinaux et transversaux, et cela dans la même représentation  $v, x$  que celle que M. VAN DER WAALS emploie pour la projection des courbes spinodales des surfaces  $\psi = f(T, v, x)$  relatives à diverses valeurs de  $T$ .

5. L'équation (6) permet de tirer immédiatement quelques conclusions, sans qu'il soit nécessaire de faire de nouveaux calculs.

1°. Si  $v = b$ , ce qui veut dire que pour un mélange quelconque le volume limite  $b_x$  est atteint, l'équation (6) se réduit à la courbe limite située dans le plan limite  $v, x$ :

$$RT = \frac{2}{b^3} x(1-x)(b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1})^2. \quad (6a)$$

Cette expression est la même que celle qui avait été trouvée, pour de petites valeurs de  $v$ , par la méthode approximative.

Nous reconnaissons ainsi que cette expression n'est strictement rigoureuse que dans le *seul* cas où  $v = b$ . Dans tous les autres cas interviennent des termes en  $v - b$ . Mais il résulte aussi de l'expression (6) qu'*aussi longtemps* qu'on peut négliger les termes en  $v - b$  la formule (6a) donne approximativement la projection de la courbe spinodale sur le plan  $T, x$ , sans qu'il soit nécessaire de tenir compte du terme correctif  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \log \frac{a}{b^2}$ , introduit par M. VAN DER WAALS. Dans un travail précédent j'ai déjà fait voir que, pour des substances *normales*, ce terme de correction est petit, à peu près de l'ordre  $v - b$ .

Comme le second membre de l'expression limite (6a) est toujours *positif*, même dans le cas où  $a_{12} < \sqrt{a_1 a_2}$ , le *pli longitudinal* sur la surface  $\psi$  (il est évident que dans le voisinage de  $v = b$  la courbe spinodale appartient au pli longitudinal, que l'on peut considérer comme une saillie du pli transversal) sera *toujours* fermé du côté des petits volumes, au-dessus d'une certaine température  $T_0$ .

La température  $T_0$  est la température de plissement, appartenant à (6a); elle est donnée par la formule (6a), mise en rapport avec la relation  $\frac{dT}{dx} = 0$  que l'on en déduit; après élimination de  $T$ , on obtient pour le point de plissement la valeur

$$x_c = \frac{1}{r} \left[ (r+1) - \sqrt{r^2 + r + 1} \right],$$



où  $r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}$  (voir VAN DER WAALS, Cont. II, ainsi que mon travail antérieur, p. 579). Ce n'est que pour  $b_2 = b_1$  ( $r = 0$ ) que  $x_c = 1/2$ ; dans tout autre cas  $x_c$  est déplacé du côté du plus petit volume moléculaire.

A la température  $T_0$  même, le pli se ferme au volume limite  $v = b$  ( $x = x_c$ ); pour des valeurs  $T < T_0$  le pli longitudinal *reste ouvert* jusqu'aux plus petits volumes. En effet (voyez la représentation dans l'espace), une section  $T = \text{Cte}$  coupera suivant une droite la courbe limite  $6a$ , qui est située dans le plan limite  $v = b$ .

A un certain point de vue on peut donc considérer la température  $T_0$  comme une *troisième* température critique. Car *au-dessus* de cette température il ne pourra *jamaïs se produire une séparation en deux liquides*, pour des valeurs de  $v$  voisines de  $b$ , c. à d. pour de très hautes pressions, de même qu'une séparation en une phase liquide et une phase gazeuse est impossible, pour des substances simples, *au-dessus* de la température critique ordinaire.

2°. Si  $v = \infty$ ,  $T = 0$  pour chaque valeur de  $x$ ; ce qui veut dire qu'il est impossible de satisfaire à (6). Le pli ne s'étend donc jamais jusqu'à  $v = \infty$ .

3°. Si  $x = 0$  ou 1, l'équation (6) passe dans celles des deux courbes limites situées dans les deux plans limites  $T, v$ , savoir

$$RT = \frac{2a_1}{v^3} (v - b_1)^2 \text{ et } RT = \frac{2a_2}{v^3} (v - b_2)^2.$$

Pour  $v = 3b_1$  (ou  $3b_2$ ) ces deux courbes fournissent, comme il convient,

$$RT_1 = \frac{8}{27} \frac{a_1}{b_1} \text{ et } RT_2 = \frac{8}{27} \frac{a_2}{b_2}, \tag{6b}$$

ce qui est un nouveau contrôle pour l'exactitude de la formule que nous venons de déduire.

Ces deux points critiques sont en même temps des points de plissement du pli (transversal), car il est aisé de faire voir qu'en ces points

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_x = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_v = 0.$$

Avant d'établir maintenant l'équation de la courbe de plissement, je ferai encore remarquer que le second membre de (6) est *toujours positif*,

puisqu'il est égal à la somme de deux termes essentiellement positifs; nulle part la surface  $T$ ,  $v$ ,  $x$  n'a donc des points au-dessous du plan  $v$ ,  $x$ ; de pareils points ne sauraient évidemment satisfaire, puisque  $T$  ne peut pas devenir négatif. Il résulte ensuite de (6a) et (6b) que, pour ce qui regarde la courbe limite 6a, pour  $x=0$  et  $x=1$  on trouve  $T=0$ , et, pour ce qui regarde les courbes limites 6b,  $T$  prend encore la valeur 0 aussi bien pour  $v = b_1$  (ou  $b_2$ ) que pour  $v = \infty$  (fig. 1).

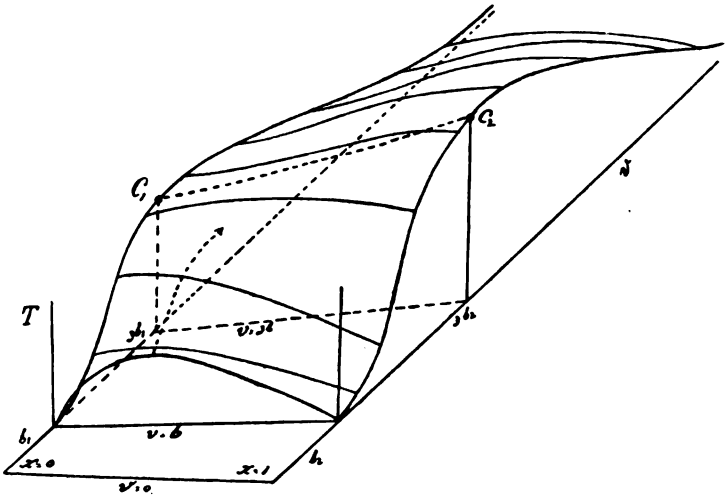


Fig. 1.

Puisque les rapports  $T_2/T_1$  et  $b_2/b_1$  peuvent varier considérablement d'une substance à une autre, la surface (6) peut prendre des formes très diverses. Le plus souvent une valeur plus grande de  $b$  correspond à une valeur plus grande de  $T_c$ , et la surface prend la forme indiquée par la figure. On voit déjà du premier coup d'oeil que cette forme sera assez compliquée.

6. Déduisons maintenant en premier lieu de (6) le lieu géométrique des points de plissement. On y arrive en combinant les deux conditions

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{p, T} = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right)_{p, T} = 0,$$

qui conduisent à

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p, T} = 0, \quad (7)$$

où  $f$  représente le second membre de (6). Ce second membre a notamment la même valeur en tous les points de la courbe spinodale sur la surface  $\psi$ , de sorte que l'on a, le long d'un élément de cette courbe,

$$\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial v} dv = 0.$$

Mais au point de plissement même un élément de la courbe spinodale peut également être considéré comme un élément de la connodale, notamment comme la droite qui joint les deux points de contact d'un plan bitangent, au moment où ces points de contact sont venus à une distance infiniment petite l'un de l'autre. Comme la pression est d'ailleurs la même en ces deux points, elle ne varie pas quand on se déplace, près du point de plissement, le long de l'élément considéré de la spinodale. On a donc :

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p, T} dx,$$

ce qui fournit évidemment l'équation (7).

Pour abrégér j'écrirai dorénavant :  $b_1 \sqrt{a_2} - b_2 \sqrt{a_1} = \pi$ , de sorte que le second membre de (6) se transforme en :

$$f = \frac{2}{v^3} \left[ x(1-x) \left\{ \pi + \alpha(v-b) \right\}^2 + a(v-b)^2 \right].$$

La valeur de  $\left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p, T}$  est déterminée par (4); on trouve notamment :

$$\left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p, T} = \frac{\beta - \frac{2x\sqrt{a}(v-b)^2}{RTv^2}}{1 - \frac{2^a/v(v-b)^2}{RTv^2}}.$$

Comme le dénominateur de cette expression ne saurait devenir égal à  $\infty$ , (7) se transforme en

$$\left( 1 - \frac{2^a/v(v-b)^2}{RTv^2} \right) \frac{\partial f}{\partial x} + \left( \beta - \frac{2x\sqrt{a}(v-b)^2}{RTv^2} \right) \frac{\partial f}{\partial v} = 0 \quad (7a)$$

Or

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} v^3 \frac{\partial f}{\partial x} &= \theta^2 (1 - 2x) - 2x(1-x) \theta x \beta - 2a(v-b) \beta + \\ &\quad + 2x \sqrt{a(v-b)^2} \\ \frac{1}{2} v^3 \frac{\partial f}{\partial v} &= 2x(1-x) \theta x + 2a(v-b) - \frac{3\Phi}{v} \end{aligned} \right\},$$

quand on pose pour abrégé  $\theta = \pi + x(v-b)$  et que l'on représente  $\frac{1}{2} v^3 f$  par  $\Phi$ .

La formule (7a) devient ainsi :

$$\begin{aligned} &\left\{ 1 - \frac{2a/v}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2} \right\} \left\{ \theta^2 (1 - 2x) + 2x \sqrt{a(v-b)^2} \right\} - \\ &\quad - \left\{ \beta - \frac{2x \sqrt{a(v-b)^2}}{RT} \frac{1}{v^2} \right\} \frac{3\Phi}{v} + 2 \left\{ x(1-x) \theta x + a(v-b) \right\} \\ &\quad \left[ \left\{ \beta - \frac{2x \sqrt{a(v-b)^2}}{RT} \frac{1}{v^2} \right\} - \beta \left\{ 1 - \frac{2a/v}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2} \right\} \right] = 0. \end{aligned}$$

L'expression entre crochets est égale à

$$-\frac{2\sqrt{a}}{RT} \frac{v}{v^2} \frac{(v-b)^2}{v^2} (xv - \beta \sqrt{a}) = -\frac{2\sqrt{a}}{RT} \frac{1}{v} \frac{(v-b)^2}{v^2} \theta,$$

puisque  $xv - \beta \sqrt{a} = \pi + x(v-b) = \theta$ . Comme d'ailleurs, d'après (6),  $RT = \frac{2\Phi}{v^3}$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} &\left\{ 1 - \frac{a(v-b)^2}{\Phi} \right\} \left\{ \theta^2 (1 - 2x) + 2x \sqrt{a(v-b)^2} \right\} - \left\{ \beta - \frac{x \sqrt{a} v (v-b)^2}{\Phi} \right\} \frac{3\Phi}{v} - \\ &\quad - \frac{2\theta \sqrt{a} (v-b)^2}{\Phi} \left\{ x(1-x) \theta x + a(v-b) \right\} = 0. \end{aligned}$$

Et, comme  $\Phi - a(v-b)^2 = x(1-x)\theta^2$ , nous obtenons encore, après multiplication par  $\Phi$  :

$$\begin{aligned} &x(1-x)\theta^2 \left[ \theta^2 (1 - 2x) + \frac{2x \sqrt{a} (v-b)^2}{\Phi} \right] - 3 \frac{x(1-x)\theta^2 + a(v-b)^2}{v} \\ &\quad \left\{ \beta \Phi - x \sqrt{a} v (v-b)^2 \right\} - 2\theta \sqrt{a} (v-b)^2 \left[ \frac{x(1-x)\theta x + a(v-b)}{\Phi} \right] = 0. \end{aligned}$$

Dans cette équation les termes soulignés disparaissent. Pour  $\beta\phi - \alpha\sqrt{a} \cdot v(v-b)^2$  on peut écrire :

$$\beta x(1-x)\theta^2 - \sqrt{a}(v-b)^2(\alpha v - \beta\sqrt{a}) = \beta x(1-x)\theta^2 - \sqrt{a}(v-b)^2\theta,$$

de sorte qu'on obtient, après division par  $\theta$  et multiplication par  $v$  :

$$x(1-x)\theta^3 \left[ (1-2x)v - 3x(1-x)\beta \right] + \sqrt{a}(v-b)^2 \left[ -2av(v-b) + 3x(1-x)\theta^2 - 3\sqrt{a}\beta x(1-x)\theta + 3a(v-b)^2 \right] = 0,$$

ou enfin

$$\underline{x(1-x)\theta^3[(1-2x)v - 3x(1-x)\beta] + \sqrt{a}(v-b)^2[3x(1-x)\theta(\theta - \beta\sqrt{a}) + a(v-b)(v-3b)] = 0, \quad (8)}$$

où l'on peut encore remplacer  $\theta - \beta\sqrt{a}$  par  $\alpha v - 2\beta\sqrt{a}$ .

Telle est donc l'équation cherchée de la projection  $v, x$  du lieu géométrique de tous les points de plissement que peuvent présenter les surfaces  $\psi$  aux diverses températures. En combinant avec (6), on trouve les points de la surface représentée par (6) qui satisfont aux conditions de plissement, c. à d. l'équation de la courbe de plissement comme courbe dans l'espace. Cette équation (6) peut s'écrire :

$$\underline{RT = \frac{2}{v^3} \left[ x(1-x)\theta^2 + a(v-b)^2 \right]}, \quad (9)$$

où nous avons de nouveau posé  $\theta = \pi + \alpha(v-b)$  et  $\pi = b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1}$ .

Pour  $v = b$  l'équation (8) se transforme en

$$(1-2x)b - 3x(1-x)\beta = 0,$$

et cette équation donne  $x_c = \frac{1}{r} \left[ (r+1) - \sqrt{r^2+r+1} \right]$ , ainsi que nous l'avons déjà déduit plus haut (§ 5) pour ce cas limite.

Pour finir je ferai remarquer que les sections  $v = \text{Cte}$  de la surface représentée par (6) ne s'étendent jusqu'à  $T = 0$  ( $x = 0$  et 1) que pour  $v = b$ . Pour tous les volumes plus grands que  $b$ ,  $T$  prend, pour  $x = 0$

ou 1, une valeur finie, savoir  $\frac{2a(v-b)^2}{v^3}$ , ainsi qu'il résulte immédiatement de (6). Pour  $x = 0$  ou 1 la courbe limite  $T$ ,  $x$  s'arrête alors brusquement sur l'axe des  $T$ , à la valeur mentionnée de  $T$  (voir la représentation dans l'espace).

Je réserverai pour un second chapitre la véritable discussion des équations (6) et (8). Nous y verrons que les diverses formes de courbes spinodales et de plissement, que l'on rencontre spécialement quand il s'agit de substances anormales, sont déjà possibles avec des substances normales, pourvu que le rapport des deux températures critiques  $T_2/T_1$  soit suffisamment grand. On verra aussi qu'il est aisé de calculer pour diverses températures les lignes spinodales données par (6); quant à l'allure des lignes de plissement (il y en a deux, indépendantes l'une de l'autre), nous déduirons d'une manière bien simple quelques-unes de leurs particularités.

Nous verrons enfin, comme il résulte d'ailleurs de la nature même de l'équation (6), que le pli longitudinal et le pli transversal, — du moins pour ce qui regarde les courbes *spinodales* (voir aussi VAN DER WAAALS, Cont. II, p. 175) —, ne sont pas des plis séparés, mais ne constituent qu'un seul pli, dont le point de plissement est situé, suivant les circonstances, tantôt du côté des petits volumes, tantôt ailleurs.

## II.

### I. ALLURE DES COURBES DE PLIEMENT POUR DES MÉLANGES DE SUBSTANCES NORMALES.

Dans la première partie de ce travail je suis parti de l'équation d'état de VAN DER WAAALS, où j'ai supposé  $b$  indépendant de  $v$  et de  $T$ , et j'ai trouvé pour l'équation des courbes *spinodales* aux diverses températures (voir pp. 379 et 385):

$$RT = \frac{2}{v^3} [x(1-x)\theta^2 + a(v-b)^2], \quad (9)$$

et pour celle de la courbe de plissement en projection  $v, x$  (p. 385):

$$\frac{x(1-x)\theta^3 [(1-2x)v - 3x(1-x)\beta] + \sqrt{a(v-b)^2 [3x(1-x)\theta(\theta - \beta\sqrt{a}) + a(v-b)(v-3b)]}{v^3} = 0. \quad (8)$$

Dans ces formules  $\theta = \pi + \alpha (v - b)$ ,  $\pi = b_1 \sqrt{a_2} - b_2 \sqrt{a_1}$ ,  $\alpha = \sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}$  et  $\beta = b_2 - b_1$ .

Les équations (8) et (9) ne conviennent que dans le cas, appelé *symétrique*, où l'on suppose non seulement que  $b_{12} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ , mais encore que  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ . Ces hypothèses conduisent à

$$b = (1-x)b_1 + xb_2; \quad a = [(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}]^2.$$

L'équation (9) a déjà été donnée par M. VAN DER WAALS <sup>1)</sup> sous forme implicite, car son équation générale se transforme en mon équation (9) moyennant substitution des valeurs de  $\frac{da}{dx}$ ,  $\frac{db}{dx}$ ,  $\frac{d^2a}{dx^2}$  et  $\frac{d^2b}{dx^2}$ , qui correspondent à ces hypothèses, et après quelques réductions.

Quant à l'équation (8), c'est la première fois qu'elle est mise sous cette forme simple. Il est vrai que M. VAN DER WAALS a trouvé l'équation différentielle de cette courbe <sup>2)</sup> et qu'il a donné une règle *approchée* pour son allure <sup>3)</sup>, mais il n'aboutit pas à une formule générale. Dans ses mémoires importants: „Sur les points de plissement” et „La théorie générale des plis etc. <sup>4)</sup>”, M. KORTEWEG n'y arriva pas davantage. Son équation finale (73) (l. c. p. 361) contient, à côté de  $T$ , diverses fonctions  $\varphi(v)$ ,  $\zeta(v)$ ,  $\psi(v)$  et  $\chi(v)$ , déterminées respectivement par les équations (37), (38), (40) et (74) (l. c. pp. 350 et 361). L'équation de M. KORTEWEG est du 9<sup>e</sup> degré par rapport à  $v$ , mais il est aisé de voir qu'elle est réductible au 8<sup>me</sup> (l. c. p. 361). Par notre raisonnement on voit même qu'on peut la ramener à une équation du quatrième degré. Dans un mémoire plus récent <sup>5)</sup>, M. KORTEWEG s'est borné à considérer en détail les points de plissement dans le voisinage du bord de la surface  $\psi$ .

Or, une des raisons pour lesquelles ces auteurs n'ont pas réussi à trouver une solution générale de l'équation différentielle de la ligne de plissement est, à mon avis, la forme compliquée que prend cette équation quand on se sert de la fonction  $\psi$ . La fonction  $\zeta$  conduit à des expressions

<sup>1)</sup> Cont. II, p. 45; ces *Archives*, 24, 52, 1891.

<sup>2)</sup> Ces *Archives*, 30, 266—277 et 278—290, 1896.

<sup>3)</sup> *Ibidem*, (2), 2, 79—102, 1898.

<sup>4)</sup> *Ibidem*, 24, 57—98 et 295—368, 1891.

<sup>5)</sup> *Ibidem*, (2), 8, 235—259, 1903.

plus simples. Quand on fait usage de cette dernière fonction, l'équation différentielle de la ligne spinodale, relative à une température donnée, savoir  $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p, T} = 0$  ou  $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{p, T} = 0$ , est déjà bien plus simple que l'expression correspondante en  $\psi$ . Et, pour ce qui regarde la courbe de plissement, on n'a qu'à combiner  $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{p, T} = 0$  avec  $\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right)_{p, T} = 0$ .

2. Nous passons maintenant à l'examen de l'allure des courbes exprimées par (8) et (9), dans le cas où  $\beta = 0$ , c. à d.  $b_1 = b_2 = b$ . Dans ce cas les calculs deviennent très simples, et on reconnaît aisément aux figg. 2-5 (pl. IX.) que, si  $b_1$  n'est pas égal à  $b_2$ , donc  $\beta$  différent de 0, les résultats ne sont pas modifiés d'une façon qualitative, mais seulement d'une manière quantitative. J'y reviendrai à une autre occasion.

Puisque  $\theta = \pi + \alpha(v - b) = \alpha v - \beta \sqrt{a}$  se réduit à  $\alpha v$  quand  $\beta = 0$ , l'équation (9) peut s'écrire :

$$RT = \frac{2}{v^3} [x(1-x)\alpha^2 v^2 + a(v-b)^2], \quad (9a)$$

et (8) se transforme en

$$x(1-x)\alpha^3 v^3 [(1-2x)v] + \sqrt{a}(v-b)^2 [3x(1-x)\alpha^2 v^2 + a(v-b)(v-3b)] = 0. \quad (8a)$$

Mettons ces équations sous une forme plus homogène.

Puisque  $a = [\sqrt{a_1} + x(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1})]^2 = (\sqrt{a_1} + xx)^2$ , nous pouvons écrire pour (9a) :

$$\begin{aligned} RT &= \frac{2}{v} \left[ x(1-x)\alpha^2 + (\sqrt{a_1} + xx)^2 \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \right] \\ &= \frac{2\alpha^2}{v} \left[ x(1-x) + \left(\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha} + x\right)^2 \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Or, si l'on pose

$$\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha} = \phi \quad \text{et} \quad \frac{b}{v} = \omega,$$

cette dernière équation devient :

$$RT = \frac{2\alpha^2}{b} \omega [x(1-x) + (\phi + x)^2 (1 - \omega)^2].$$



Introduisons maintenant la „troisième” température critique  $T_0$ . Cette température est la température de plissement qui correspond à  $v = b$ , c. à d. celle à laquelle la courbe limite située dans le plan limite  $v = b$  (voir fig. 1, p. 382) atteint son maximum; elle est déterminée par ( $\omega = 1$ )

$$RT_0 = x_c(1 - x_c) \frac{2\alpha^2}{b}.$$

Mais, comme dans le cas  $b_1 = b_2$  nous avons trouvé pour  $x_c$  la valeur  $\frac{1}{2}$  (le maximum de la courbe qui est maintenant parabolique), il vient

$$RT_0 = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{b}.$$

Notre équation pour  $RT$  devient ainsi :

$$RT = 4 RT_0 \omega [x(1 - x) + (\Phi + x)^2 (1 - \omega)^2].$$

Si nous exprimons à partir de ce moment toutes les températures comme des multiples de  $T_0$ , et que nous posons en conséquence

$$\frac{T}{T_0} = \tau,$$

il vient enfin:

$$\tau = 4\omega [x(1 - x) + (\Phi + x)^2 (1 - \omega)^2]. \tag{9b}$$

Mise sous cette forme, l'équation se prête fort bien au calcul des courbes spinodales successives. Elle est du *second* degré par rapport à  $x$ , du *troisième* par rapport à  $\omega$ . Pour une valeur déterminée de  $\tau$ , il suffit donc de donner à  $\omega$  successivement les valeurs 1, 0,9, 0,8 etc. jusqu'à 0, pour trouver les valeurs correspondantes de  $x$  par la résolution d'équations quadratiques.

Par division par  $x(1 - x)\alpha^3 v^4$  l'équation (8a) se transforme en

$$(1 - 2x) + \frac{\sqrt{a}}{\alpha} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \left[3 + \frac{\alpha^2 (1 - b/v)(1 - 3b/v)}{x(1 - x)}\right] = 0,$$

c. à d., comme  $\frac{\sqrt{a}}{\alpha} = \frac{\sqrt{a_1}}{\alpha} + x = \Phi + x$ , en

$$(1 - 2x) + (\Phi + x)(1 - \omega)^2 \left[3 + \frac{(\Phi + x)^2}{x(1 - x)}(1 - \omega)(1 - 3\omega)\right] = 0. \tag{8b}$$

Cette équation de la courbe de plissement est du *troisième* degré par rapport à  $x$ , et du *quatrième* par rapport à  $\omega$ .

3. Avant de soumettre les équations (8*b*) et (9*b*) à une discussion approfondie, nous allons encore déduire une couple de relations entre  $T_0$ ,  $T_1$  et  $T_2$ .

Comme  $RT_0 = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{b}$  (voir plus haut) et  $RT_1 = \frac{8}{27} \frac{a_1}{b}$ , on obtient immédiatement:

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{16 a_1}{27 \alpha^2} = \frac{16}{27} \Phi^2.$$

Il s'ensuit que, pour des valeurs de  $\Phi < \frac{3}{4} \sqrt{3} (= 1,30)$ ,  $T_1 < T_0$ ; ce qui veut dire que la température critique la plus basse des deux composantes est plus basse que la température critique du mélange des deux phases liquides, pour  $v = b$ .

Comme  $\Phi = \frac{\sqrt{a_1}}{\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}}$ , c. à d.  $\frac{1}{\Phi} = \frac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} - 1$ , on a évidemment:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(1 + \frac{1}{\Phi}\right)^2.$$

Pour  $\Phi = 0$ ,  $T_2 = \infty \times T_1$ ; pour  $\Phi = \infty$ ,  $T_2 = T_1$ . Pour  $\Phi = \frac{3}{4} \sqrt{3}$  (voir plus haut),

$$T_2/T_1 = \left(1 + \frac{4}{3} \sqrt{3}\right)^2 = \frac{1}{27} (43 + 24 \sqrt{3}) = 3,13.$$

Comme il sera important dans la suite de connaître la grandeur de la pression en tous les points des courbes spinodales, nous allons mettre l'équation

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

sous la forme

$$p = \frac{RT}{v(1-\omega/v)} - \frac{(\sqrt{a_1} + x\alpha)^2}{v^2} = \frac{RT}{v(1-\omega)} - \frac{\alpha^2}{v^2} (\Phi + x)^2.$$

Puisque  $\alpha^2 = 2bRT_0$  (voir plus haut) et que  $T/T_0 = \tau$ , cela peut s'écrire:

$$p = \frac{RT_0}{b} \omega \left\{ \frac{\tau}{1-\omega} - 2\omega (\Phi + x)^2 \right\}.$$

Exprimons  $p$  au moyen de la pression critique  $p_1$ . (Puisque la pression  $p_0$  qui correspond à  $T_0$  ( $v = b$ ) est  $= \infty$ , il n'est évidemment pas possible d'exprimer  $p$  au moyen de  $p_0$ ). Comme  $p_1 = \frac{1}{8} \frac{RT_1}{b}$  et  $\frac{T_1}{T_0} = \frac{16}{27} \Phi^2$ , on a  $p_1 = \frac{2}{27} \frac{RT_0}{b} \Phi^2$ ; si l'on pose donc

$$\frac{p}{p_1} = \pi,$$

on aura: 
$$\pi = \frac{27}{2} \frac{\omega}{\Phi^2} \left[ \frac{\tau}{1-\omega} - 2\omega(\Phi + x)^2 \right]. \quad (10)$$

Pour pouvoir faire usage de cette équation, il faut que  $\tau$  soit déterminé au moyen de (9b). Introduisant cette valeur de  $\tau$ , on obtient:

$$\pi = \frac{27}{\Phi^2} \frac{\omega^2}{1-\omega} [2x(1-x) + 2(\Phi + x)^2(1-\omega)^2 - (\Phi + x)^2(1-\omega)];$$

c. à d.

$$\pi = \frac{27}{\Phi^2} \frac{\omega^2}{1-\omega} [2x(1-x) + (\Phi + x)^2(1-\omega)(1-2\omega)]. \quad (10a)$$

4. Les figures 2 à 5 de la planche IX font voir, mieux que ne le feraient de longues descriptions et de longs calculs, les diverses circonstances qui se présentent dans la discussion des équations (8b) et (9b), en combinaison avec (10) et (10a). Dans les descriptions suivantes je me bornerai donc à mentionner le strict nécessaire.

Il se présente deux types fondamentaux, suivant que  $\Phi < 1,43$  ou  $> 1,43$ . La fig. 2, où  $\Phi = 1$ , est un représentant du premier type, la fig. 3, avec  $\Phi = 2$  un représentant de l'autre. Le cas de transition  $\Phi = 1,43$  est représenté fig. 5.

a. Description du cas  $\Phi = 1$  (figg. 2 et 2a).

Il y a deux courbes de plissement, dont l'une s'étend de  $C_0$  à  $C_2$ , l'autre de  $C_1$  à  $A$ . La dernière n'est toutefois réalisable que jusqu'en un point situé entre  $C_1$  et  $R_1$ , où elle est touchée par la courbe spinodale  $\tau = 0,63$  <sup>1)</sup>.

Au delà du point  $R_1$  la température et avec elle aussi la pression

<sup>1)</sup> Voir KORTEWEG, (l. c. p. 305, fig. 12, et planches  $F_1$  à  $F_5$ . Dans notre figure le point de plissement  $\alpha$  de la courbe limite  $v = b$  a déjà disparu).  $R_1$  est ce que M. KORTEWEG appelle un point de plissement double hétérogène. Voir aussi VAN DER WAALS, ces Archives, (2), 8, 112, 1903.

s'abaissent de nouveau, ainsi qu'on le reconnaît à la succession des diverses lignes spinodales; il s'ensuit que dans la représentation  $p, T$  (fig. 2a) la courbe de plissement  $C_1 R_1 A$  présente en  $R_1$  un *point de rebroussement*.

On se rappellera que ce cas est réalisé pour des mélanges de  $C^2H^6$  et  $CH^3OH$ , d'éther et d'eau (KUENEN), etc. C'est le *type fondamental I*, tel que je l'ai décrit dans un mémoire antérieur. <sup>1)</sup>

Nous trouvons donc ce résultat remarquable, et tout à fait inattendu, que ce type peut être réalisé par des mélanges de substances *normales*. On croyait jusqu'ici que de pareilles courbes de plissement extraordinaires ne se rencontraient que dans des cas où une au moins des deux composantes était anormale. On voit qu'il n'en est pas nécessairement ainsi, et je suis de plus en plus convaincu que l'anomalie d'une ou des deux composantes ne fait qu'*accentuer* les phénomènes, ou les déplacer dans un domaine de températures où l'observation est *plus commode*.

Dans la figure 2a il est remarquable aussi que la courbe  $C_0 C_2$  présente la même allure que la courbe typique, observée par M. KUENEN dans le cas  $C^2H^6 + CH^3OH$ , notamment avec une inflexion au milieu (voir la fig. 1 du mémoire cité tantôt). Toutefois, il n'est pas encore question d'un maximum ou d'un minimum, comme c'est le cas pour les mélanges de  $C^2H^6$  avec  $CH^3OH$ , une substance fortement anormale.

Le type de la fig. 2 se présente pour des valeurs relativement faibles de  $\Phi$ . D'après les relations données au § 3 il correspond à  $\Phi = 1$  le rapport  $T_2/T_1 = 4$ . Il faut donc que les températures critiques des deux composantes soient fort éloignées l'une de l'autre.

Puisque  $T_2/T_1 = \frac{16}{27}$ , la température  $T_0$  est notablement plus élevée que  $T_1$ . Si nous posons  $T_0 = 1$ , comme c'est le cas dans la figure, nous avons  $T_1 = 0,59$  et  $T_2 = 2,37$ .

*b. Quelques détails mathématiques et numériques.*

La ligne de plissement  $C_0 C_2$  touche en  $C_0$  la droite  $x = \frac{1}{2}$ ; la courbe  $AC_1$  touche en  $A$  la droite  $x = 0$ . En outre, la ligne  $C_0 C_2$  touche une seconde fois la droite  $x = \frac{1}{2}$  au point  $D$ ; en ce point  $\omega = \frac{2}{3}$  ( $v = 1,5b$ ). En  $C_1$  et  $C_2$  il n'y a pas de contact.

<sup>1)</sup> Versl. Kon. Akad. Amsterdam, 25 mars 1905, pp. 660—663.

Lorsque  $\phi$  devient plus petit que 1 et se rapproche de 0 ( $T_2/T_1$  augmente alors et tend vers  $\infty$ ), la courbe  $C_1A$  se rapproche de plus en plus de la droite  $x = 0$ , et la courbe  $C_0C_2$  de la courbe pointillée, qui conserve jusqu'à la fin un point d'inflexion nettement accusé <sup>1)</sup>. Pour des valeurs de  $\omega$  plus grandes que 1, la courbe  $C_0C_2$  vient se placer en partie à la gauche de la droite  $x = 1/2$ , et le point de contact en  $D$  est remplacé par deux points d'intersection.

En résolvant (8b) par approximations successives et substituant les valeurs ainsi trouvées dans (9b) et (10), j'ai déterminé les points suivants des deux courbes de plissement. (Les autres valeurs de  $\omega$  ou  $x$  sont imaginaires ou ne satisfont pas).

$$\phi = 1$$

Courbe  $C_0C_2$

$x = 0,5$	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\omega = 1$	0,49	0,43	0,39	0,36	0,33
$\tau = 1$	1,78	1,98	2,13	2,26	2,37
$\pi = \infty$	6,44	5,75	5,05	4,51	4

Courbe  $C_1A$

$\omega = 0,33$	0,4	0,5 <sup>2)</sup>	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$x = 0$	0,021	0,041	0,042	0,023	0,010	0,0017	0
$\tau = 0,59$	0,63	0,62	0,51	0,33	0,16	0,042	0
$\pi = 1$	1,15	1,08	0	-3,09	-8,64	-16,9	-27

On voit que la pression devient *négative* en un point voisin de  $A$ . Il n'y a là rien de particulier puisque, pour des substances simples aussi, les points d'inflexion des isothermes idéales peuvent pénétrer dans le domaine des pressions négatives. Si la pression est négative en certains points de la ligne *spinodale*, il ne résulte pas nécessairement de là qu'il en soit de même pour la courbe *connodale*.

<sup>1)</sup> Pour cette courbe de plissement  $\phi = 0$ , on calcule aisément les points suivants:

$\omega = 0,9$	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
$x = 0,507$	0,528	0,567	0,623	0,712	0,853

L'équation (8b) se réduit alors à l'équation suivante, du second degré en  $x\omega$ :  
 $x^2\omega^2(9 - 10\omega + 3\omega^2) - 3x\omega(2 - \omega) + 1 = 0.$

L'autre valeur de  $x$  est toujours  $> 1$ .

<sup>2)</sup> Le maximum est atteint pour  $\omega = 0,54$ ;  $x$  est alors égal à 0,043 environ.

La région des pressions négatives sur les courbes spinodales est facile à délimiter (voir les lignes pointillées de la fig. 2); on n'a qu'à résoudre (voir 10a) l'équation

$$2x(1-x) = (\Phi + x)^2(1-\omega)(2\omega-1).$$

Si l'on y pose  $(1-\omega)(2\omega-1) = \theta$ , on trouve

$$x = \frac{(1-\Phi\theta) \pm \sqrt{1-2\Phi(\Phi+1)\theta}}{2+\theta}.$$

On calcule ainsi pour  $\Phi = 1$ :

$$\begin{array}{cccccc} \omega = 1 & 0,9 & 0,8 & 0,7 & 0,6 & 0,5 \\ x = \begin{cases} 0 & 0,04^5 & 0,07 & 0,07 & 0,04^5 & 0 \\ 1 & 0,84 & 0,75^5 & 0,75^5 & 0,84 & 1. \end{cases} \end{array}$$

Il résulte immédiatement de (10) que  $\pi = -27$  pour  $x = 0$ ,  $\omega = 1$ ,  $\tau = 0$ . En effet, comme nous le démontrerons tantôt, l'expression  $\frac{\tau}{1-\omega}$  tend vers 0 dans ces circonstances, de sorte que  $\pi = \frac{27}{2} \frac{1}{\Phi^2} (-2\Phi^2) = -27$ , indépendamment de la valeur de  $\Phi$ .

Il faut remarquer ici que, dans le voisinage immédiat du point *A* et au moment où on franchit la ligne limite dont il vient d'être question,  $\pi$  augmente très rapidement de  $-27$  à  $+\infty$ ; au point *A* même ce passage a évidemment lieu brusquement. En effet, pour  $\omega = 1$ ,  $\pi$  tend vers  $\frac{27}{\Phi^2} \frac{2x(1-x)}{1-\omega} = \infty$  suivant (10a), sauf dans le cas où l'on a précisément  $x = 0$ , car alors (voir plus loin)  $\frac{2x(1-x)}{1-\omega} = 0$  tandis que le terme suivant prend la valeur finie  $-27$ . Cela résulte d'ailleurs de la figure, car la ligne limite, qui sépare les pressions positives des négatives, passe par le point *A*.

Il résulte de (8b) que, sur la courbe de plissement, les expressions  $\frac{x}{1-\omega}$  et  $\frac{\tau}{1-\omega}$  s'annulent pour  $x = 0$ ,  $\omega = 1$ ,  $\tau = 0$ . Car cette équation (8b) devient alors, quand on pose  $x = \Delta$  et  $1-\omega = \delta$ :

$$1 + \Phi\delta^2 \left( 3 - 2 \frac{\Phi^2}{\Delta} \delta \right) = 0;$$

or, comme on peut négliger  $3\phi\delta^2$  vis à vis de 1, cela se réduit à  $1 - 2\phi^3 \frac{\delta^3}{\Delta} = 0$ , d'où il suit que près du point  $A$   $\frac{\Delta}{\delta^3} = 2\phi^3$ , ce qui est une valeur finie.  $\Delta$  est donc de l'ordre  $\delta^3$ , de sorte que  $\frac{x}{1-\omega} = \frac{\Delta}{\delta}$  tend réellement vers zéro au point  $A$ . Le contact en est une conséquence. Et comme, d'après (9b),  $\tau$  tend vers  $4(\Delta + \phi^2\delta^2) = 4\phi^2\delta^2$  pour  $x=0$  et  $\omega=1$  ( $\Delta$  est notamment de l'ordre  $\delta^3$ ),  $\frac{\tau}{1-\omega}$  tend aussi vers zéro au point  $A$ .

De même la courbe de plissement  $C_0C_2$  touche la droite  $x = 1/2$  au point  $x = 1/2$ ,  $\omega = 1$ . En effet, pour  $x = 1/2(1 + \Delta)$  et  $\omega = 1 - \delta$  l'équation (8b) devient :

$$-\Delta + (\phi + 1/2)\delta^2 [3 - 8(\phi + 1/2)^2\delta] = 0,$$

ce qui se rapproche de  $-\Delta + 3(\phi + 1/2)\delta^2 = 0$  et donne  $\frac{\Delta}{\delta^2} = 3(\phi + 1/2)$ , encore une fois une expression finie.  $\Delta$  est donc de l'ordre  $\delta^2$  et par conséquent  $\frac{\Delta}{\delta} = 0$ , ce qui prouve le contact en  $C_0$ .

Je ferai remarquer que, eu égard aux petites valeurs de  $\Delta$ , il y a moyen de calculer avec grande précision une portion étendue de la courbe  $C_0C_2$ , depuis  $C_0$  jusqu'au-delà du point  $D$ , en remplaçant (8b) par ( $\phi = 1$ ):

$$-\Delta + 3/2(1-\omega)^2 [3 - 9(1-\omega)(3\omega-1)],$$

de sorte que

$$\Delta = 9/2(1-\omega)^2 [1 - 3(1-\omega)(3\omega-1)].$$

Il résulte de là p. ex. pour  $\omega = 0,9, 0,8, 0,7, 0,6$  les valeurs de  $\Delta$  suivantes: 0,022, 0,029, 0,004, 0,029.

Voyons maintenant le contact en  $D$ . Si l'on pose dans (8b)  $x = 1/2$ ,  $1 - 2x$  s'annule et

$$(\phi + 1/2)(1-\omega)^2 [3 + 4(\phi + 1/2)^2(1-\omega)(1-3\omega)] = 0.$$

Ceci donne, outre  $\omega = 1$  (point  $C_0$ ),

$$(1-\omega)(3\omega-1) = \frac{3}{(2\phi + 1)^2},$$

d'où

$$\omega = \frac{2}{3} \pm \frac{1}{3} \sqrt{1 - \frac{9}{(2\phi + 1)^2}}$$

Pour  $\phi = 1$  ces deux racines sont égales à  $\frac{2}{3}$ , ce qui démontre qu'il y a contact en  $D$ . Pour  $\phi < 1$  les deux racines deviennent imaginaires, de sorte que  $C_0 C_2$  ne coupe plus la droite  $x = \frac{1}{2}$  dans ces conditions, mais reste constamment à sa droite; pour  $\phi > 1$  on trouve toujours deux points d'intersection. Ainsi p. ex., pour  $\phi = 2$  on a  $\omega = \frac{1}{15}$  (tout près de  $C_0$ ) et  $\omega = \frac{2}{5}$  (sur l'autre branche entre  $C_1$  et  $C_2$ ; voir fig. 3).

Pour faciliter la construction des diverses courbes *spinodales* il est recommandable d'établir les valeurs de  $\tau$  au bord, pour  $x = 0$ ,  $x = 1$ ,  $\omega = 1$ ,  $\omega = \frac{1}{3}$ . Pour  $x = \frac{1}{2}$  aussi  $\tau$  est facile à calculer. C'est ainsi qu'il résulte de (9b), pour  $x = 0$  et  $\phi = 1$ :

$$\tau = 4\omega(1 - \omega)^2.$$

Il s'ensuit

$\omega = 1$	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,333	0,3	0,2	0,1
$\tau = 0$	0,036	0,128	0,252	0,384	0,50	0,576	0,593	0,588	0,512	0,324

Pour  $x = 1$  ces valeurs sont tout simplement quadruplées, puisqu'alors  $(\phi + x)^2 = 4$ .

Pour  $x = \frac{1}{2}$  il vient

$$\tau = \omega \{ 1 + 9(1 - \omega)^2 \},$$

ce qui donne

$\omega = 1$	0,95	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,33	0,3
$\tau = 1$	0,971	0,981	1,09	1,27	1,46	1,62 <sup>5</sup>	1,70	1,67	1,62.

Pour  $\omega = 1$  il vient simplement

$$\tau = 4x(1 - x),$$

d'où il suit

$x = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\tau = 0$	0,36	0,64	0,84	0,96	1	0,96	0,84	0,64	0,36	0.

Enfin, pour  $\omega = \frac{1}{3}$ ,

$$\tau = \frac{1}{3} [x(1 - x) + \frac{1}{9}(x + 1)^2],$$

ce qui donne

$x = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\tau = 0,593$	0,837	1,07	1,28	1,48	1,67	1,84	1,99	2,13	2,26	2,37.



Il résulte de la figure (voir aussi plus haut à propos de  $x = 1/2$ ) que de  $C_0$  à  $C_2$  la température ne s'élève pas continuellement : elle passe notamment par un *minimum* tout près de  $C_0$ . Il s'ensuit que la courbe spinodale  $\tau = 1$  ne passe *pas* par le point  $C_0$ , mais reste au-dessous de ce point. Le point  $C_0$ , où pourtant  $\tau = 1$ , est un point singulier appartenant à cette courbe. Un peu au-delà de  $C_0$  les deux branches d'une même courbe spinodale s'entrecoupent en un point double; au-delà de ce point l'allure est normale; entre  $C_0$  et ce point d'intersection la ligne spinodale se compose de deux branches séparées, dont l'une enveloppe le point  $C_0$ . On pourrait se demander si tel est le cas pour toute valeur de  $\phi$ . Si l'on tire de (9b) la valeur de  $x$  on trouve :

$$x^2(2\omega - \omega^2) - x(1 + 2\phi(1 - \omega)^2) + \left(\frac{\tau}{4\omega} - \phi^2(1 - \omega)^2\right) = 0.$$

Pour un système donné de valeurs de  $\tau$  et  $\omega$ , cette équation donne pour  $x$  deux racines égales lorsque

$$4\phi(\phi + 1)(1 - \omega)^2 + 1 - \tau(2 - \omega) = 0.$$

Cette racine double est alors

$$x = \frac{1/2 + \phi(1 - \omega)^2}{\omega(2 - \omega)}.$$

Or, il résulte de la valeur du discriminant que nous venons d'écrire, qu'il s'annule pour *deux* valeurs de  $\omega$ . Les deux branches d'une spinodale s'entrecoupent donc quand ces valeurs de  $\omega$  deviennent égales entr'elles. Et de

$$4\phi(\phi + 1)\omega^2 - \omega(8\phi(\phi + 1) - \tau) + (4\phi(\phi + 1) + 1 - 2\tau) = 0$$

il résulte que les deux racines  $\omega$  sont égales lorsque

$$\frac{\tau^2}{1 - \tau} = 16\phi(\phi + 1); \quad \omega = 1 - \frac{1}{8} \frac{\tau}{\phi(\phi + 1)}.$$

Comme d'ailleurs  $\tau = 1$  en  $C_0$ , le minimum ne disparaît que lorsque  $\tau$  devient égal à l'unité dans l'expression précédente. On constate qu'il n'en peut être ainsi que pour  $\phi = \infty$ , c. à d. dans le cas tout particulier où les températures  $T_1$  et  $T_2$  seraient égales entr'elles. On voit ainsi qu'en général ce minimum dans le voisinage de  $C_0$  existe toujours. Si

$\Phi = 1$  on trouve  $\tau = 0,970$ ,  $\omega = 0,94$ ,  $x = 0,506$ ; pour  $\Phi = 2$  on a  $\tau = 0,990$ ,  $\omega = 0,98$ ,  $x = 0,501$ ; etc. etc.

Il est facile de démontrer que dans notre cas un pareil minimum ne se présente jamais au voisinage de  $C_1$ . En effet, comme  $\tau = \frac{T_1}{T_0} = \frac{16}{27} \Phi^2$ , l'équation (9b) donne:

$$\frac{16}{27} \Phi^2 = 4\omega [x(1-x) + (\Phi + x)^2(1-\omega)^2].$$

Par substitution de  $x = \Delta$  et  $\omega = \frac{1}{3}(1 + \delta)$  elle devient, quand on néglige  $\Delta^2$ , ce que le résultat justifie:

$$(1 + \delta) \left[ \frac{9}{4} \frac{\Delta}{\Phi^2} + \left( 1 + \frac{2\Delta}{\Phi} \right) (1 - \frac{1}{2}\delta)^2 \right] = 1,$$

ou bien, comme  $\frac{1}{1 + \delta} = 1 - \delta + \delta^2 - \dots$ , de sorte que

$$\frac{1}{1 + \delta} - (1 - \frac{1}{2}\delta)^2 = \frac{3}{4}\delta^2.$$

$$\frac{9\Delta}{4\Phi^2} + \frac{2\Delta}{\Phi} (1 - \frac{1}{2}\delta)^2 = \frac{3}{4}\delta^2,$$

d'où

$$\Delta = \frac{3}{4}\delta^2 : \left( \frac{9}{4\Phi^2} + \frac{2}{\Phi} \right) = 3\delta^2 : \left( \frac{9}{\Phi^2} + \frac{8}{\Phi} \right).$$

La courbe spinodale  $T = T_1$  touche donc l'axe  $x = 0$  pour toute valeur de  $\Phi$ , et jamais on n'observera pour des substances normales, du moins conformément à nos hypothèses relatives à  $a$  et  $b$ , un minimum dans le voisinage  $C_1$ , qui ferait que les courbes spinodales dans le voisinage immédiat de  $C_1$  pourraient envelopper ce point.

Je donnerai enfin quelques valeurs correspondantes de  $x$  et  $\omega$ , qui déterminent l'allure de la courbe spinodale  $\tau = 1$  ( $T = T_0$ ). En résolvant l'équation quadratique

$$4\omega [x(1-x) + (1+x)^2(1-\omega)^2] = 1,$$

on trouve immédiatement:

$\omega = 1$	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,33	0,3	0,2	0,1
$x = 0,5$	0,403	0,292	0,227	0,184	0,164	0,182	0,182	0,306	0,679
	0,743	1,004							

Cette courbe coupe donc l'axe  $x = 1$  en un point où  $\omega = 0,7$ ; à partir de ce point une seule des solutions satisfait à la question.  $x$  devient  $= 1$  pour  $\omega(1 - \omega)^2 = 1/16$ , ce qui donne  $x = 0,07$  environ.

De l'équation  $4\phi(\phi + 1)(1 - \omega)^2 + 1 - \tau(2 - \omega) = 0$ , que nous avons déduite plus haut et qui exprime la condition pour que les deux valeurs de  $x$  deviennent égales entr'elles, on trouve, pour  $\phi = 1$  et  $\tau = 1$ :

$$8\omega^2 - 15\omega + 7 = 0,$$

d'où résulte  $\omega = 1$  et  $\omega = 7/8$ . La valeur de  $x$  correspondante est  $1/21 = 0,524$ .

Entre  $\omega = 1$  et  $\omega = 0,875$  le tableau précédent ne donne que des valeurs imaginaires pour  $x$ .

Quant à la ligne spinodale  $T' = T_1$  ( $\tau = 0,59$ ), on trouve qu'à  $\omega = 0,30$  correspond  $x = 0,0019$  et à  $\omega = 0,40$   $x = 0,006$ .

Enfin, pour ce qui regarde l'allure des courbes spinodales aux grandes valeurs de  $v$  (branche vapeur), c. à d. quand  $\tau$  et  $\omega$  tendent vers zéro, il résulte immédiatement de (9b):

$$\tau = 4\omega[x(1 - x) + (\phi + x)^2] = 4\omega[\phi^2 + (2\phi + 1)x].$$

Quand on y remplace  $\tau$  par  $\frac{T'}{T_0} = T: \frac{1/2 \alpha^2}{Rb}$  et  $\omega$  par  $\frac{b}{v}$ , il vient

$$RT' = \frac{2\alpha^2}{v} [\phi^2 + (2\phi + 1)x].$$

Ceci devient, par substitution de  $\phi = \frac{V a_1}{x}$ :

$$v = \frac{2}{RT'} [a_1 + (a_2 - a_1)x].$$

Il résulte de là qu'à mesure que  $v$  augmente les branches vapeur des lignes spinodales se rapprochent de plus en plus, dans leur projection  $v, x$ , de lignes droites, qui coupent les axes  $x = 0$  et  $x = 1$  à des distances proportionnelles aux grandeurs  $a_1$  et  $a_2$ .

5. Considérons à présent le deuxième type, que l'on obtient quand  $\phi = 2$ .

*a. Description du cas  $\phi = 2$  (figg. 3 et 3a).*

Les deux courbes de plissement de la fig. 1, savoir  $C_0 C_2$  et  $C_1 A$ , se sont rencontrées pour une valeur de  $\phi$  voisine de 1,43 (voir fig. 5);

au-dessus de cette valeur nous retrouvons de nouveau deux courbes, savoir  $C_1 C_2$  et  $C_0 A$ . Ce cas, qui se présente donc pour des valeurs relativement grandes de  $\phi$ , où le rapport  $\frac{T_2}{T_1}$  se rapproche de plus en plus de l'unité, est le cas ordinaire ou normal. C'est le *type fondamental III*, tel que je l'ai décrit dans le mémoire antérieur déjà cité, pp. 667 à 669.

La région des pressions négatives sur les lignes spinodales s'étend maintenant sur toute une bande de la représentation  $v, x$ , depuis  $x = 0$  jusqu'à  $x = 1$ ; elle est bornée en haut et en bas par les deux lignes pointillées (fig. 3).

La ligne spinodale qui appartient à  $\tau = 1,35$  touche maintenant la courbe  $C_0 A$  au point  $R_2$ . Encore une fois les points de plissement ne sont pas réalisables à partir d'un point compris entre  $R_2$  et  $C_0$  jusqu'en  $A$  (voir la note p. 391).

Passé  $R_2$ , la température et la pression s'abaissent de nouveau, ce qui fait que la courbe  $C_0 R_2 A$ , dans la représentation  $p, T'$  (fig. 3a), *rebrousse* à partir de  $R_2$ . En  $R_2$  la pression est déjà négative, et en  $A$  elle redevient  $= -27 p_1$  (voir § 4 sous b).

Quand  $\phi = 2$ , on déduit aisément des relations trouvées au § 3 que  $T_2/T_1 = 2^{1/4}$  et  $T_1/T_0 = 6^{3/27}$ . Si l'on pose donc de nouveau  $T_0 = 1$ , il vient  $T_1 = 2,37$  et  $T_2 = 5,33$ . A présent  $T_1$  est plus élevé que  $T_0$ .

#### b. Quelques détails mathématiques et numériques.

Comme nous avons déjà déduit beaucoup de particularités au § 4, il suffira d'y ajouter encore quelques données.

Des deux courbes de plissement j'ai calculé les points suivants :

$\phi = 2$										
Courbe $C_1 C_2$										
$x = 0$	0,15	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\omega = 0,33^2$	0,39 <sup>5</sup>	0,40 <sup>3</sup>	0,41 <sup>+</sup>	0,41 <sup>-</sup>	0,40	0,39 <sup>+</sup>	0,37 <sup>*</sup>	0,35 <sup>°</sup>	0,34 <sup>7</sup>	0,33 <sup>*</sup>
$\tau = 1,37$	2,87	3,04	3,38	3,70	4,00	4,28	4,60	4,87	5,10	5,33
$\pi = 1$	1,46	1,62	1,90	2,11	2,25	2,32	2,37	2,36	2,33	2,25
Courbe $C_0 A$										
$x =$	0	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5			
$\omega =$	1	0,91	0,81	0,78	0,80	0,85	0,933	et 1		
$\tau =$	0	0,15 <sup>*</sup>	0,81	1,23	1,35	1,26	1,04	et 1		
$\pi =$	-27	-17,3	-7,90	-5,16	-4,62	-3,98	49	et $\infty$		

Sur les lignes spinodales la séparation entre les pressions négatives et positives est donnée par

$\omega = 1$	0,9	0,894	0,606	0,6	0,5
$x = \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 1 \end{array} \right.$	0,31	0,40	0,40	0,31	0
	0,50	0,40	0,40	0,50	1

Les endroits où les deux valeurs de  $x$  deviennent égales entr'elles, on les trouve aisément au moyen de la valeur de  $x$  donnée au § 4. On a alors  $\theta = (1 - \omega)(2\omega - 1) = \frac{1}{12}$ ; ce qui donne  $\omega = 0,894$  et  $0,606 (= \frac{1}{4}(3 \pm \frac{1}{3}\sqrt{3}))$ . Pour  $\phi = 1$  on aurait  $\theta = \frac{1}{4}$ , mais alors on ne trouve pas de valeurs réelles pour  $\omega$ .

Pour le calcul des diverses lignes spinodales, la connaissance des valeurs de  $\tau$  au bord est de nouveau avantageuse. On trouve pour  $x = 0$ :

$\tau/b = \tau/\omega = 1$	1,25	1,50	1,75	2	2,25	2,50	2,75	3
$\tau = 0$	0,51	1,19	1,68	2	2,20	2,30	2,36	2,37

Pour  $x = 1$  toutes les valeurs deviennent  $2\frac{1}{4}$  fois plus grandes.

Pour  $x = \frac{1}{2}$  on trouve, pour les mêmes valeurs de  $\omega$ :

$\tau = 1$	1,60	2,53	3,20	3,63	3,88	3,99	4,04	4,04
------------	------	------	------	------	------	------	------	------

$\omega = 1$  donne les mêmes valeurs qu'au § 4 pour  $\phi = 1$ .

$\omega = \frac{1}{3}$  donne:

$x = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\tau = 2,37$	2,73	3,08	3,41	3,73	4,03	4,33	4,59	4,86	5,10	5,33

6. Examinons à présent où s'opère le passage représenté fig. 5. (La situation du point  $P$  est représentée aussi sur les figg. 2 et 3) <sup>1)</sup>.

Posons  $1 - \omega = y$  dans l'équation (8b) de la ligne de plissement; il vient alors

$$(1 - 2x) + (x + \phi)y^2 \left( 3 + (x + \phi)^2 \frac{y(3y - 2)}{x(1 - x)} \right) = 0. \quad (a)$$

Au point double cherché on a  $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$  et  $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ , si  $f$  représente le premier membre de (a). Cela donne:

$$-2x(1 - x) + (1 - 2x)^2 + 3y^2 \{ (1 - 2x)(x + \phi) + x(1 - x) \} + 3(x + \phi)^2 y^3 (3y - 2) = 0, \quad (b)$$

ou, après division par  $6y(x + \phi)$ :

<sup>1)</sup> Ce point devrait être déplacé vers la gauche. Dans la figure 5 il n'y a pas contact mais intersection au point double  $P$ .

$$x(1-x) + (x+\Phi)^2 y(2y-1) = 0. \quad (c)$$

En substituant dans (a) la valeur de  $x(1-x)$  tirée de (c), on trouve:

$$(1-2x) + (x+\Phi)y^2 \left(3 + \frac{3y-2}{1-2y}\right) = 0,$$

ou bien

$$(1-2x) + (x+\Phi)y^2 \frac{1-3y}{1-2y} = 0. \quad (a')$$

Nous avons donc à tirer  $y$ ,  $x$  et  $\Phi$  des équations (a'), (b) et (c). En substituant dans (b) la valeur de  $1-2x$  tirée de (a') et celle de  $x(1-x)$  tirée de (c), il vient, après division par  $(x+\Phi)^2 y$ :

$$\begin{aligned} & -2(1-2y) + y^3 \left(\frac{1-3y}{1-2y}\right)^2 + \\ & + 3y^2 \left\{ -y \frac{1-3y}{1-2y} + (1-2y) \right\} + 3y^2(3y-2) = 0, \end{aligned}$$

c. à d., après multiplication par  $(1-2y)^2$

$$\begin{aligned} & -2(1-2y)^3 + y^3(1-3y)^2 + \\ & + 3y^2(1-2y) \left\{ -y(1-3y) + (1-2y)^2 \right\} + 3y^2(3y-2)(1-2y)^2 = 0. \end{aligned}$$

On peut résoudre cette équation; elle donne notamment

$$-2(1-2y)^3 + y^3(1-3y)^2 + 3y^2(1-2y)(y^2+2y-1) = 0,$$

ou

$$3y^5 - 15y^4 + 29y^3 - 27y^2 + 12y - 2 = 0,$$

c. à d. après division par  $(y-1)^3$ :

$$3y^2 - 6y + 2 = 0,$$

ce qui donne

$$y = 1 \pm \frac{1}{3} \sqrt{3}.$$

Comme  $y$  ne saurait être plus grand que l'unité, la seule valeur de  $y$  qui convient est

$$\underline{y = 1 - \frac{1}{3} \sqrt{3} = 0,4226.}$$

Si l'on substitue dans (c) la valeur de  $x+\Phi$  tirée de (a'), il vient

$$x(1-x) - (1-2x)^2 \frac{(1-2y)^3}{y^3(1-3y)^2} = 0.$$

Par substitution de  $y = 1 - \frac{1}{3}\sqrt{3}$  la dernière fraction se transforme en  $\frac{1}{4}(1 + \sqrt{3})$ , de sorte que nous obtenons pour  $x$ :

$$x(1-x) - \frac{1}{4}(1 + \sqrt{3}) \{1 - 4x(1-x)\} = 0,$$

d'où

$$x(1-x) = \frac{1}{4}(-1 + \sqrt{3}),$$

ce qui donne

$$x = \frac{1}{2} \{1 \pm \frac{1}{2}(\sqrt{6} - \sqrt{2})\} = 0,2412 \text{ ou } 0,7588.$$

On reconnaît immédiatement à la figure que la première valeur convient seule, savoir

$$x = \frac{1}{2} \{1 - \frac{1}{2}(\sqrt{6} - \sqrt{2})\} = 0,2412.$$

Enfin, de (c) on déduit

$$(x + \phi)^2 = \frac{x(1-x)}{y(1-2y)} = \frac{3}{4}(2 + \sqrt{3}),$$

ce qui donne  $x + \phi = \frac{1}{4}(3\sqrt{2} + \sqrt{6})$ , donc

$$\phi = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{2} + \sqrt{6}) = 1,435.$$

Comme  $y = 1 - \frac{1}{3}\sqrt{3}$ , on a  $\omega = \frac{1}{3}\sqrt{3}$ , ce qui veut dire que l'intersection a lieu pour  $v = b\sqrt{3} = 1,732b$ .

Rappelons que (voir § 3), pour  $\phi = 1,30$ ,  $T_0 = T_1$ . Or, pour  $\phi = 1,43$  on a déjà  $T_0 < T_1$ . Pour  $T_0/T_1 = \frac{16}{27}\phi^2$  nous trouvons aisément la valeur 1,215, tandis que pour  $T_2/T_1 = (1 + 1/\phi)^2$  on trouve 2,887.

7. Outre les cas représentés dans les figg. 2 et 3, constituant les types fondamentaux I et III, il y a encore un type fondamental (n<sup>o</sup>. II) important, dont j'ai également donné la description antérieurement (l. c. pp. 663—667). La représentation  $p$ ,  $T$  de ce cas est donnée par la fig. 4a. M. KUENEN l'a rencontré e. a. dans ses mélanges de  $C^2H^6$  avec l'alcool éthylique et quelques alcools plus élevés. La triéthylamine mélangée à l'eau en est un autre exemple bien connu.

Ce cas doit se présenter chaque fois que la courbe de plissement  $C_1C_2$  de la fig. 3 prend la forme dessinée dans la fig. 4. On peut se figurer

notamment qu'à mesure que les deux courbes  $C_1C_2$  et  $CA$  se rapprochent l'une de l'autre il se produit une dépression du côté gauche de  $C_1C_2$ , surtout si  $b_1$  n'est pas égal à  $b_2$  et que le point  $C_0$  est donc déplacé vers la gauche, du côté des petits volumes. Dans tous les cas, comme je l'ai fait voir antérieurement, l'anomalie d'une des composantes peut favoriser l'apparition de ce deuxième cas fondamental.

On reconnaît nettement à l'allure des diverses courbes spinodales qu'à partir de  $C_1$  les températures commencent par s'élever, notamment jusqu'au contact en  $R_1$ . La température (voir fig. 4a) est alors  $T'$ . Mais entre  $R_1$  et  $R'_2$ , où la courbe de plissement est de nouveau touchée par une des lignes spinodales, la température et par conséquent aussi la pression s'abaissent de nouveau, de sorte que la courbe  $R_1R'_2$  de la représentation  $p, T'$  (fig. 4a) *rebrousse* chemin, tout comme les courbes  $R_1A$  de la fig. 2a et  $R_2A$  de 3a; mais ici il y a deux points de *rebroussement*, l'un en  $R_1$ , l'autre en  $R'_2$ .

Les points entre  $R_1$  et  $R'_2$  ne sont pas réalisables, pas plus que ceux qui, sur  $C_1R_1$  et  $C_2R'_2$ , sont voisins de  $R_1$  et  $R'_2$ . Il en résulte l'apparition d'un équilibre entre trois phases <sup>1)</sup>.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer antérieurement (l. c. p. 671), il faut ici aussi qu'après la coïncidence des deux phases liquides 1 et 2, dans le voisinage de  $R'_2$ , un abaissement suffisant de la température reproduise la séparation des deux phases, notamment dans le voisinage du point  $R_2$  où une des lignes spinodales touche la courbe de plissement  $C_0A$ . C'est ce qui est d'ailleurs exprimé dans la représentation  $p, T'$  (fig. 4a).

En comparant maintenant entr'elles les figg. 2, 3 et 4, on reconnaît clairement la relation entre les trois types fondamentaux et la façon dont ils passent l'un dans l'autre. La relation est donnée par l'allure différente des deux courbes de plissement des figg. 2 et 3, qui peuvent passer *continûment* l'une dans l'autre (fig. 4), quand on fait varier les éléments critiques.

---

<sup>1)</sup> Comparez VAN DER WAAALS, Cont. II, p. 187 et ces *Archives*, (2), 8, 109 et suivv., 1903.



III.

L'ÉLEVATION MOLECULAIRE DE LA TEMPÉRATURE CRITIQUE LA PLUS BASSE  
D'UN MÉLANGE BINAIRE DE COMPOSANTES NORMALES.

D'après M. VAN 'T HOFF <sup>1)</sup> l'élévation moléculaire de la température critique (la plus basse) d'un mélange binaire serait une *constante*; on aurait notamment

$$\Delta = \frac{1}{T_1} \left( \frac{dT_x}{dx} \right)_0 = 3$$

environ. Ce résultat a été confirmé jusqu'à un certain point par les expériences de M. CENTNERSZWER <sup>2)</sup>, et celles de M. BÜCHNER <sup>3)</sup> ont fourni un résultat qui n'est pas en contradiction avec cette formule.

Dans les pages suivantes je me propose de faire voir que cet accord est purement fortuit et que la grandeur  $\Delta$ , bien loin d'être une constante, dépend d'une manière assez compliquée des températures et pressions critiques des substances mélangées. Ce n'est que dans le cas où le rapport des températures critiques des composantes du mélange est voisin de 2,3, les pressions critiques étant peu différentes, que l'on trouve pour  $\Delta$  à peu près 3. Or, le hasard a voulu que tel était assez bien le cas dans les expériences de M. CENTNERSZWER, aussi bien que dans celles de M. BÜCHNER. Mais dans tous les autres cas, la valeur de  $\Delta$  est autre.

M. KEESOM a déjà trouvé <sup>4)</sup> une formule générale pour l'élévation moléculaire  $\frac{1}{T_1} \left( \frac{dT_x}{dx} \right)_0$ ; mais, comme il a fait usage de la loi des états correspondants et que sa formule

$$\frac{1}{T_1} \left( \frac{dT_x}{dx} \right)_0 = \alpha - \frac{\left\{ \beta - \alpha \left( \frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right) \right\}^2}{C_1 \frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega \partial \tau}}$$

<sup>1)</sup> *Chem. Weekbl.*, 21 nov. 1903 (I, n°. 8).

<sup>2)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 46, 427—501, 1903.

<sup>3)</sup> Dissertation, Amsterdam 1905, pp. 125 à 130.

<sup>4)</sup> *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, décembre 1901, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n°. 75, p. 6. Voir aussi VERSCHAFFELT, *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, sept. 1902, *Comm.* n°. 81, p. 27.

contient diverses grandeurs que l'expérience doit faire connaître ou que l'on doit calculer au moyen d'une équation d'état. j'ai cru bien faire en déduisant immédiatement la relation cherchée de la formule générale que j'ai établie pour l'allure de la courbe de plissement, pour des mélanges de substances normales.

2. Cette formule est la suivante :

$$\frac{x(1-x)\theta^3[(1-2x)v - 3x(1-x)\beta] + \sqrt{a}(v-b)^2[3x(1-x)\theta(\theta - \beta\sqrt{a}) + a(r-b)(v-3b)]}{\phantom{}} = 0, \quad (8)$$

où  $\theta = xr - \beta\sqrt{a} = (b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1}) + x(r-b)$ ;  $x = \sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}$  et  $\beta = b_2 - b_1$ .

Pour la trouver j'ai simplement supposé que l'on pouvait poser  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ , de sorte que  $a = \{(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}\}^2$ . C'était là d'ailleurs la seule hypothèse simplificatrice.

Je vais maintenant rendre cette formule homogène, de la façon dont j'ai procédé au chap. II, p. 388. Là l'expression était notablement simplifiée parce que je me bornais à considérer le cas  $b_1 = b_2$  (ce qui était suffisant pour notre but); mais maintenant nous ne poserons plus  $\beta = 0$ , de sorte qu'il nous faudra introduire une nouvelle variable.

Posons comme plus haut :

$$\frac{\sqrt{a_1}}{x} = \phi; \quad \frac{b_1}{v} = \omega,$$

et en outre

$$\frac{b_2 - b_1}{r} = \frac{\beta}{v} = n\omega;$$

nous avons alors :

$$\frac{\sqrt{a}}{x} = \phi + x; \quad \frac{b}{v} = \omega(1 + nx),$$

de sorte que l'équation (8) devient, après division par  $x(1-x)\alpha^3v^4$ , successivement :

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{\beta \sqrt{a}}{v x}\right)^3 \left[ (1 - 2x) - 3x(1-x) \frac{\beta}{v} \right] + \\ & + \frac{\sqrt{a}}{\alpha} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \left[ 3 \left(1 - \frac{\beta \sqrt{a}}{v \alpha}\right) \left(1 - 2 \frac{\beta \sqrt{a}}{v \alpha}\right) + \right. \\ & \left. + \frac{a}{\alpha^2} \left(1 - \frac{b}{v}\right) \left(1 - 3 \frac{b}{v}\right) \right] = 0, \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} & (1 - n\omega(\Phi + x))^3 [(1 - 2x) - 3x(1-x)n\omega] + \\ & + (\Phi + x)(1 - \omega(1 + nx))^2 \left[ 3(1 - n\omega(\Phi + x))(1 - 2n\omega(\Phi + x)) + \right. \\ & \left. + \frac{(\Phi + x)^2(1 - \omega(1 + nx))(1 - 3\omega(1 + nx))}{x(1-x)} \right] = 0. \end{aligned}$$

Pour de petites valeurs de  $x$  cela se réduit à

$$\begin{aligned} & (1 - n\omega\Phi)^3 + \Phi(1 - \omega)^2 \left[ 3(1 - n\omega\Phi)(1 - 2n\omega\Phi) + \right. \\ & \left. + \frac{\Phi^2(1 - \omega)(1 - 3\omega(1 + nx))}{x} \right] = 0. \end{aligned}$$

Comme  $\omega$  tend alors vers  $\frac{1}{3}$ , j'ai remplacé  $1 - \omega(1 + nx)$  par  $1 - \omega$ , mais j'ai conservé  $1 - 3\omega(1 + nx)$ . Introduisant maintenant  $\omega = \frac{1}{3}$  j'obtiens :

$$\begin{aligned} & (1 - \frac{1}{3}n\Phi)^3 + \frac{4}{9}\Phi \left[ 3(1 - \frac{1}{3}n\Phi)(1 - \frac{2}{3}n\Phi) + \right. \\ & \left. + \frac{\frac{2}{3}\Phi^2(1 - 3\omega(1 + nx))}{x} \right] = 0, \end{aligned}$$

d'où il suit :

$$\frac{\frac{2}{3}\Phi^2(1 - 3\omega(1 + nx))}{x} = -\frac{(1 - \frac{1}{3}n\Phi)^3}{\frac{4}{9}\Phi} - 3(1 - \frac{1}{3}n\Phi)(1 - \frac{2}{3}n\Phi),$$

ou encore, après division par  $-\frac{2}{3}\Phi^2$ ,

$$\frac{3\omega - 1}{x} + 3\omega n = \frac{(1 - \frac{1}{3}n\Phi)^3}{\frac{8}{27}\Phi^3} + \frac{3}{\frac{2}{3}\Phi^2}(1 - \frac{1}{3}n\Phi)(1 - \frac{2}{3}n\Phi).$$

Si l'on pose  $\omega = \frac{1}{3}(1 + \delta)$ , il vient :

$$\frac{\delta}{x} = \frac{(1 - \frac{1}{3} n \Phi)^3}{\frac{8}{27} \Phi^3} + \frac{9}{2 \Phi^2} (1 - \frac{1}{3} n \Phi)(1 - \frac{2}{3} n \Phi) - n, \quad (8c)$$

puisque l'on peut poser  $3 \omega n = n$ . De cette manière nous avons isolé dans le premier membre le seul terme dont le numérateur et le dénominateur tendent vers 0, tandis que dans le second membre tous les termes infiniment petits ont été négligés vis à vis des termes d'ordre fini.

La formule (8c) apprend de quelle façon, au voisinage de  $x = 0$ , le volume  $v$  dépend de la valeur de  $x$ , quand la température varie de telle façon qu'on reste en un point de plissement.

### 3. Introduisons maintenant la température.

Nous avons la relation (voir Chap. I, p. 385)

$$RT = \frac{2}{v^3} [x(1-x)\theta^2 + a(v-b)^2], \quad (9)$$

où de nouveau  $\theta = \alpha v - \beta \sqrt{a}$ . Des réductions successives donnent :

$$RT = \frac{2x^2}{v} \left[ x(1-x) \left( 1 - \frac{\beta \sqrt{a}}{v \alpha} \right)^2 + \frac{\alpha}{x^2} \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2 \right]$$

et

$$RT = \frac{2x^2}{b_1} \omega [x(1-x)(1 - n\omega(\Phi - x))^2 + (\Phi + x)^2(1 - \omega(1 + nx))^2],$$

puisque l'on a  $\frac{1}{v} = \frac{\omega}{b_1}$ , et si l'on remplace  $\frac{\beta}{v}$  et  $\frac{1}{\alpha}$  par leurs valeurs (voir § 2).

Comme

$$RT_1 = \frac{8}{27} \frac{a_1}{b_1} = \frac{8}{27} \frac{x^2 \Phi^2}{b_1},$$

il vient

$$T = \frac{27}{4} T_1 \frac{\omega}{\Phi^2} [x(1-x)(1 - n\omega(\Phi + x))^2 + (\Phi + x)^2(1 - \omega(1 + nx))^2].$$

Posant maintenant  $T = T_1(1 + \tau)$ ,  $\omega = \frac{1}{3}(1 + \delta)$ , cela se réduit, pour de petites valeurs de  $x$ , à

$$1 + \tau = \frac{9}{4} \frac{1 + \delta}{\Phi^2} \left[ x(1 - \frac{1}{3} n \Phi)^2 + \Phi^2 \left( 1 + 2 \frac{x}{\Phi} \right) (1 - \omega)^2 \left( 1 - 2 \frac{\omega n x}{1 - \omega} \right) \right],$$

où je n'ai conservé dans le second membre que les termes finis et ceux d'ordre  $x$ . Je rappellerai d'ailleurs que, d'après (8c),  $\delta$  est du même ordre que  $x$ . Introduisant encore  $\omega = \frac{1}{3}(1 + \delta)$ , il vient :

$$1 + \tau = \frac{1}{4} \frac{1 + \delta}{\Phi^2} \left[ x(1 - \frac{1}{3}n\Phi)^2 + \frac{4}{9}\Phi^2 \left( 1 + 2\frac{x}{\Phi} \right) (1 - \delta)(1 - nx) \right],$$

puisque  $1 - \omega = \frac{2}{3} - \frac{1}{3}\delta = \frac{2}{3}(1 - \frac{1}{2}\delta)$ , donc  $(1 - \omega)^2 = \frac{4}{9}(1 - \delta)$ .

La dernière expression devient :

$$1 + \tau = (1 + \delta) \left[ x \frac{(1 - \frac{1}{3}n\Phi)^2}{\frac{4}{9}\Phi^2} + \left( 1 + 2\frac{x}{\Phi} - \delta - nx \right) \right],$$

ou bien, quand on néglige les termes d'ordre supérieur au premier :

$$1 + \tau = \left( x \frac{(1 - \frac{1}{3}n\Phi)^2}{\frac{4}{9}\Phi^2} + 1 + 2\frac{x}{\Phi} - \delta - nx \right) + \delta.$$

On voit maintenant que tous les termes en  $\delta$  disparaissent, de sorte que nous n'avons pas besoin de la valeur  $\frac{\delta}{x}$ , tirée de (8c), pour calculer la valeur limite du rapport  $\frac{\tau}{x}$ <sup>1)</sup>. Pour être complet, j'ai calculé pourtant cette valeur de  $\frac{\delta}{x}$  car, pour résoudre certaines questions, il peut être utile de savoir comment  $v$  varie avec  $x$  (le long de la ligne de plissement), dans le voisinage de la température critique la plus basse.

Nous trouvons donc finalement :

$$\frac{\tau}{x} = \frac{(1 - \frac{1}{3}n\Phi)^2}{\frac{4}{9}\Phi^2} + \frac{2}{\Phi} - n, \tag{9c}$$

ce qui est la formule cherchée, au moyen de laquelle on peut calculer,

<sup>1)</sup> Cette circonstance est évidemment en rapport avec cette autre, qu'à la température critique de la première composante la ligne spinodale est tangente à l'axe  $x=0$ ; puisqu'en cet endroit la ligne spinodale est donc verticale (c. a. d. parallèle à l'axe de  $v$ ) pour de petites valeurs de  $x$ , il s'ensuit qu'un changement déterminé de  $v$  ne peut produire qu'un changement de la température (donc aussi de la température de plissement) infiniment plus petit que celui qui résulterait d'une variation de  $x$ .

pour chaque valeur donnée de  $\Phi$  et  $n$ , la valeur limite de  $\frac{\tau}{x}$  pour  $x = 0$ .

4. Il ne nous reste plus qu'à exprimer la relation trouvée au moyen des variables ordinaires, c. à d. (voir § 1) de

$$\frac{T_2}{T_1} = \theta; \quad \frac{b_2}{b_1} = \psi.$$

La grandeur  $\Phi$  que nous avons introduite aux §§ 2 et 3 est donnée par

$$\Phi = \frac{\sqrt{a_1}}{x} = \frac{\sqrt{a_1}}{\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}} = \frac{\sqrt{b_1 T_1}}{\sqrt{b_2 T_2} - \sqrt{b_1 T_1}} = \frac{1}{\sqrt{\theta \psi} - 1},$$

tandis que  $n$  est fourni par la relation

$$n = \frac{\beta}{v} : \omega = \frac{\beta}{b_1} = \frac{b_2 - b_1}{b_1} = \psi - 1.$$

La formule (9c) passe donc en

$$\frac{\tau}{x} = \frac{\left(1 - \frac{1}{3} \frac{\psi - 1}{\sqrt{\theta \psi} - 1}\right)^2}{\frac{4}{9} (\sqrt{\theta \psi} - 1)^{-2}} + 2(1 - \theta \psi - 1) - (\psi - 1),$$

ou bien

$$\frac{\tau}{x} = \frac{9}{4} [(\sqrt{\theta \psi} - 1) - \frac{1}{3}(\psi - 1)]^2 + 2(1 - \theta \psi) - (1 + \psi),$$

ou enfin, comme  $\tau = \frac{T - T_1}{T_1 x}$ ,

$$\frac{T - T_1}{T_1 x} = \frac{1}{T_1} \left( \frac{dT_x}{dx} \right)_0 = 2(1 - \theta \psi) - (1 + \psi) + \frac{9}{4} \left\{ (\sqrt{\theta \psi} - 1) - \frac{1}{3}(\psi - 1) \right\}^2. \quad (11)$$

Introduisons maintenant le rapport des *pressions critiques*, c. à d.

$$\frac{p_2}{p_1} = \pi.$$

On a évidemment  $\psi = \frac{\theta}{\pi}$ , de sorte que l'équation (11) peut s'écrire:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_1} \left( \frac{dT_c}{dx} \right)_0 &= 2\theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} - \left( 1 + \frac{\theta}{\pi} \right) + \frac{9}{4} \left\{ \left( \theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} - 1 \right) - \frac{1}{3} \left( \frac{\theta}{\pi} - 1 \right) \right\}^2 \\
 &= 2\theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} - \left( 1 + \frac{\theta}{\pi} \right) + \left\{ \frac{3}{2} \theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left( 1 - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \right) - 1 \right\}^2 \\
 &= 2\theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} - \frac{\theta}{\pi} + \frac{\theta^2}{\pi} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \right)^2 - 2\theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \right) \\
 &= -\theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} + \frac{\theta^2}{\pi} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \right)^2,
 \end{aligned}$$

ou

$$\frac{1}{T_1} \left( \frac{dT_c}{dx} \right)_0 = \Delta = \theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left\{ \theta \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \right)^2 - 1 \right\}, \quad (11a)$$

ce qui est l'expression définitive pour l'élévation moléculaire de la température critique, du côté de la température critique la plus basse.

Un cas qui se présente fréquemment est celui où les *pressions critiques* des deux composantes *ne diffèrent que fort peu* l'une de l'autre. Si ces pressions sont égales entr'elles,  $\pi = 1$  et (11a) se transforme en

$$\underline{\Delta = \theta(\theta - 1)}. \quad (11b)$$

Quelques exemples suffiront pour prouver que cette formule n'est pas en désaccord avec les faits.

Comme  $\pi$  est voisin de 1 dans la plupart des cas et que la formule (11b) n'est pas fort sensible à des variations dans la valeur de  $\pi$ , j'emploierai pour plus de facilité la formule  $\Delta = \theta(\theta - 1)$ , d'autant plus que les valeurs de  $T_2$  (la température critique de la composante additionnelle) nous sont inconnues et ne peuvent être données que d'une manière approximative.

Je prendrai d'abord les quatre substances examinées par M. CENTNERSZWER. Je déduirai notamment les valeurs de  $T_2$  des valeurs expérimentales de  $\Delta$  et nous verrons que les valeurs ainsi trouvées sont environ le double des températures de fusion (absolues) <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir ces *Archives*, (2), 9, 414 et 415, 1904

	$\Delta$ observé	$\theta$ calculé	$T_2$ calculé	Point de fusion	Quotient
Anthraquinone	3,58	2,46	1060°	560°	1,9
Résorcine	2,36	2,12	910°	480°	1,9
Camphre	1,53	1,83	790°	450°	1,8
Naphtaline	1,45	1,80	770°	350°	2,2

moenne 1,95

Les valeurs de  $T_2$  ont été calculées au moyen de  $T_2 = \theta \times T_1$ , où  $T_1 = 430^\circ$ , c. à d. la température critique du dissolvant  $\text{SO}_2$ .

Pour le rapport entre la température critique et le point de fusion nous trouvons donc réellement une valeur voisine de 2. Je rappellerai que pour des substances bi-et triatomiques, j'ai trouvé 2,0 comme valeur moyenne de ce rapport; dans le cas de substances polyatomiques cette valeur moyenne atteint 2,3. Mais il y a des substances pour lesquelles ce rapport s'abaisse à 1,4 ou s'élève même à 3,5. Dans tous les cas les valeurs calculées au moyen de la formule  $\Delta = \theta(\theta - 1)$  ne sont pas en contradiction avec les faits.

En second lieu je soumettrai au calcul les cinq substances qui ont été examinées tout récemment par M. BÜCHNER (Dissertation, pp. 128 à 129) avec l'anhydride carbonique ( $T_1 = 304^\circ$ ) comme dissolvant.

	$\Delta$ observé	$\theta$ calculé	$T_2$ calculé	Point de fusion	Quotient
Naphtaline	2,39	2,13	650°	350°	1,9 (tantôt 2,2)
$\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2$	2,65	2,20	670°	325°	2,1
$\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}^2$	2,87	2,27	690°	360°	1,9
$\text{CHBr}^3$	2,32	2,10	640°	280°	2,3
$o\text{-C}^6\text{H}^5\text{ClNO}^2$	3,87	2,53	770°	305°	2,5

moenne 2,14

Ici aussi nous trouvons donc, pour le rapport en question, des valeurs qui ne sont pas en désaccord avec la valeur empirique.



Pour finir, je ferai encore remarquer que les expériences, — tant celles de M. CENTNERSZWER que celles de M. BÜCHNER —, ne sont pas tellement précises que nous devons attacher quelque importance à l'écart entre les deux valeurs 1,9 et 2,2 trouvées pour la naphtaline.

Il est d'ailleurs excessivement difficile d'observer avec précision la température de plissement. Il faut pour cela que l'on connaisse d'avance exactement le *volume* correspondant et que l'on choisisse le volume du tube en conséquence; sans quoi on trouve évidemment, non la température de plissement cherchée, mais une autre plus ou moins voisine. C'est là une cause possible d'inexactitudes. <sup>1)</sup>

Dans tous les cas il résulte clairement de tout ce qui précède que l'assertion de M. VAN 'T HOFF, que la valeur de  $\Delta$  est constante et à peu près égale à 3, est absolument fautive. La valeur de  $\Delta$  dépend en effet du rapport  $\theta$  des températures critiques.

Si par hasard  $\theta$  est voisin de 2,3,  $\Delta = \theta(\theta - 1)$  est voisin de  $2,3 \times 1,3 = 3$ . Or, pour les substances examinées, les valeurs de  $\theta$  sont réellement presque toutes dans ce voisinage (pour les cinq substances considérées par M. BÜCHNER  $\theta$  est égal en moyenne à 2,25, et il en est de même pour celles étudiées par M. CENTNERSZWER); c'est ce qui a induit M. VAN 'T HOFF en erreur. Si  $\theta$  avait été égal à 3, on aurait trouvé pour  $\Delta$  6 environ, c. à d. le double. Il n'est donc pas question d'une constance de l'élévation moléculaire de la température critique.

---

<sup>1)</sup> M. CENTNERSZWER a du reste insisté lui-même sur ce point (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, 46, 427—501, 1903). On n'a qu'à voir spécialement aux pages 446, 459, 464—466, 469—470, 489—492 et 497—499. On y peut lire combien il s'est donné de peine pour déterminer le „degré de remplissage” convenable, pour approcher autant que possible de la température de plissement. Puisque la détermination de l'élévation de la température critique n'était qu'accessoire pour M. BÜCHNER, les données de cet auteur, — telles qu'il les communique, — ne sauraient concourir, au point de vue de la précision, avec celles de M. CENTNERSZWER.

## SUR LE GALVANOMÈTRE À CORDE

(Troisième communication)

(Analyse des courbes galvanométriques. Masse et tension du fil de quartz et résistance au mouvement du fil.)

PAR

W. E I N T H O V E N.

---

### 1. INTRODUCTION.

Si l'on enregistre les mouvements du fil de quartz du galvanomètre, dans le but d'examiner diverses oscillations irrégulières dans la tension électrique ou le courant, la courbe directement tracée donne dans un grand nombre de cas une image exacte, ou à peu près, des variations cherchées. Cela a notamment lieu quand les écarts de la corde sont aperiodiques et se produisent plus rapidement que les variations de courant qui doivent être enregistrées. Je citerai comme exemple l'enregistrement galvanométrique de l'électrocardiogramme humain, dont les divers sommets étaient reproduits dans les proportions exactes par le tracé, ainsi que je l'ai démontré antérieurement <sup>1)</sup>.

Quand on veut enregistrer des oscillations très rapides du courant, on doit faire en sorte que les mouvements galvanométriques soient également de très courte durée, ce que l'on obtient en tendant fortement la corde. Mais dans ces circonstances on doit, pour éviter des oscillations de la corde, amortir ses mouvements de l'une ou l'autre façon. La méthode du condensateur peut rendre ici de grands services<sup>2)</sup>, surtout quand on l'applique de telle façon que le mouvement du fil de quartz soit presque à la limite d'apériodicité.

Il faut remarquer toutefois que le galvanomètre devient de moins en

---

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 9, 208, 1904.

<sup>2)</sup> Ces *Archives*, (2), 10, 137, 1905.

moins sensible à mesure que ses mouvements s'accélèrent. Si la durée d'un écart, supposé maintenu à la limite d'apériodicité, est rendue  $a$  fois plus petite, la sensibilité le devient  $a^2$  fois.

Or, il peut arriver que l'on ait à mesurer des oscillations de courant très rapides, et tellement faibles qu'elles exigent une grande sensibilité du galvanomètre pour pouvoir être observées et mesurées; dans ces conditions, la méthode du condensateur ne peut plus être appliquée avec succès.

Si les écarts du galvanomètre sont, dans ces conditions, moins rapides que les oscillations du courant que l'on veut examiner, la courbe tracée par le galvanomètre ne rend plus exactement ces variations. Nous devons alors calculer la valeur véritable des oscillations du courant en partant des propriétés de l'instrument employé et des données fournies par l'enregistrement directe, ainsi qu'on doit le faire avec beaucoup de courbes fournies par l'électromètre capillaire. Ces calculs peuvent conduire à la construction d'une nouvelle courbe, qui rend alors exactement dans tous ses détails les oscillations considérées.

On se rappellera la façon dont on soumet au calcul les courbes de l'électromètre capillaire <sup>1)</sup>. Les courbes tracées par le galvanomètre à corde satisfont-elles aux mêmes exigences, et peut-on y appliquer *les mêmes* calculs?

A cette question on doit, en général, répondre par la négative. Dans le travail suivant je tâcherai d'analyser les courbes du galvanomètre à corde, et je ferai voir qu'elles donnent lieu à des constructions tout aussi précises que celles fournies par l'électromètre capillaire, mais le mode de calcul est différent.

Nous sommes ainsi tout naturellement conduits à parler de quelques propriétés du galvanomètre, notamment de la tension et de la masse de la corde et de la résistance au mouvement. Nous tâcherons d'exprimer en unités absolues la mesure de ces trois grandeurs, et par là nous mettrons encore mieux en lumière leur signification au point de vue de l'utilité pratique de l'instrument en général, et des modifications que l'on pourrait faire subir au galvanomètre pour le faire servir à des usages particuliers.

---

<sup>1)</sup> Pour la bibliographie voir PFLÜGER's *Archiv*, 99, 472, 1903.

## 2. LES PRINCIPES DE LA MÉTHODE SUIVIE.

En analysant les courbes tracées par le galvanomètre à corde, nous partons de cette hypothèse que la résistance, opposée par l'air au mouvement du fil de quartz, est proportionnelle à la vitesse avec laquelle ce mouvement a lieu.

Cette hypothèse, légitime pour des raisons théoriques, est vérifiée pratiquement, comme on le verra tantôt, par les résultats de l'analyse.

Si nous l'admettons comme vraie, nous devons nous attendre à ce que le mouvement de la corde soit entièrement déterminé par les lois qui régissent ceux d'un corps dont les vibrations subissent un amortissement électromagnétique. Mais dans le galvanomètre à corde l'amortissement dû à l'air se combine avec l'amortissement électromagnétique. Ces deux influences peuvent s'exprimer dans les mêmes unités et l'effet de leur combinaison est toujours le même que celui d'un seul des deux facteurs, auquel on donnerait comme valeur la somme des valeurs de chacune des deux actions amortissantes, prises séparément. En d'autres termes: si  $r_a$  est la résistance de l'air <sup>1)</sup> et  $r_b$  la résistance due à l'amortissement électromagnétique, on peut prendre comme résistance totale produisant l'amortissement:

$$r = r_a + r_b. \quad (1)$$

Les lois du mouvement d'un corps oscillant, subissant un amortissement électromagnétique, sont étudiées en détail e. a. dans le *Traité de Physique* de KOHLRAUSCH <sup>2)</sup>. Elles sont analogues à celles qui régissent la charge et la décharge d'un condensateur possédant une certaine résistance et self-induction, et que l'on trouve mentionnées dans plusieurs manuels d'électricité <sup>3)</sup>. Les formules données dans ces ouvrages constitueront la base de nos calculs.

Soient:

<sup>1)</sup> Outre l'amortissement de l'air et l'amortissement électromagnétique ordinaire agissent encore d'autres influences amortissantes, mais tellement faibles que nous pouvons les négliger ici. J'en parlerai au § 7.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der praktischen Physik, p. 448, 1901.

<sup>3)</sup> Voir e. a. J. A. FLEMING, *The alternate current transformer*, London, I, 370, 1890.

$m$  la masse apparente de l'image de la corde,

$r$  la résistance apparente amortissant son mouvement, et

$c$  la sensibilité du galvanomètre pour un courant constant. Deux états peuvent se réaliser. Dans le premier le mouvement est oscillant et

$$r < \sqrt{\frac{4m}{c}}; \quad (2)$$

dans le second le mouvement est apériodique et

$$r > \sqrt{\frac{4m}{c}}. \quad (3)$$

Les unités dans lesquelles  $m$ ,  $r$  et  $c$  sont exprimés, ainsi que la signification que l'on doit attribuer aux expressions „masse apparente de l'image de la corde” et „résistance apparente”, on les trouvera dans les considérations suivantes.

### 3. LA MASSE DE LA CORDE.

Il est presque impossible de déterminer directement, par un pesée, la masse de la corde. Le poids est bien trop petit. Même un calcul de la masse en partant des dimensions et du poids spécifique du quartz et de l'argent ne conduit pas au but, puisque la mesure du diamètre d'un fil aussi mince, et de l'épaisseur de la couche d'argent, bien plus mince encore, ne peut pas s'effectuer avec la précision nécessaire; d'autant plus que la couche d'argent présente souvent des inégalités et n'a pas toujours une épaisseur uniforme.

Voilà pourquoi nous devons suivre une autre voie, et nous arrivons le plus facilement à notre but en introduisant la „masse apparente de l'image du fil.” Cette image, obtenue par la projection à un fort grossissement du milieu du fil de quartz, se déplace en ligne droite, le long d'une échelle divisée en millimètres, chaque fois que la corde s'écarte de sa position d'équilibre. Or, figurons-nous au lieu de cette corde un point matériel, sur lequel agit une force égale à celle qui produit le mouvement de la corde toute entière. L'accélération que cette force donne à ce point matériel fictif détermine ce que nous appelons la „masse apparente de l'image du fil”.

L'unité dans laquelle doit s'exprimer cette masse apparente dépend évidemment de celles que nous choisissons pour mesurer la force et l'accélération. Puisque le courant électrique qui traverse le galvanomètre est la cause du mouvement de la corde, la force motrice peut être exprimée en unités d'intensité de courant. Nous prendrons comme telle le microampère.

L'unité d'accélération est déterminée par celles que l'on choisit pour la longueur et le temps. Conformément à l'échelle en millimètres, le long de laquelle l'image du fil se déplace, j'exprimerai les longueurs en millimètres, et il est pratique de prendre la même unité pour le temps. En effet, l'écart du fil est enregistré sur un tableau qui se déplace d'un mouvement uniforme dans une direction perpendiculaire à celle du mouvement de la corde; dans les courbes enregistrées, qui doivent nous fournir les données nécessaires pour les calculs ultérieurs, le temps est donc exprimé en unités de longueur.

Ces unités de force, de longueur et de temps forment ainsi un système que l'on pourrait appeler le système millimètre-microampère ( $mm-\mu A$ ). Dans ce système l'unité de masse apparente est la masse à laquelle une force d'un microampère donne une accélération de 1 mm. de longueur par mm. de temps.

L'unité de résistance apparente (ou mieux du coefficient de résistance apparente) <sup>1)</sup> est la force qui s'oppose au mouvement, quand l'image du fil se déplace avec une vitesse de 1 mm. de longueur par mm. de temps. L'unité de sensibilité est celle pour laquelle une force de 1 microampère produit un écart de 1 mm. de l'image.

Ces unités sont constantes aussi longtemps que l'intensité  $H$  du champ magnétique entre les pôles de l'électro-aimant, la longueur  $l$  du fil de quartz, le grossissement  $b$  de l'image et la vitesse  $V$  du tableau d'enregistrement ne changent pas.

Si la corde fortement tendue est traversée subitement par un courant constant, elle se met à effectuer des oscillations amorties. Nous avons

<sup>1)</sup> Le terme „coefficient de résistance” rend mieux la signification de  $r$  que celui de „résistance” tout court. Le dernier terme est pourtant plus simple et en électricité on s'en sert aussi pour représenter une résistance dans l'acception que nous entendons. Voilà pourquoi dans ce travail je parlerai souvent de „résistance” alors que j'ai en vue „coefficient de résistance”.

alors affaire à un état que je me propose d'examiner en premier lieu, et qui est caractérisé par la formule (2):

$$r < \sqrt{\frac{4m}{c}}. \quad (2)$$

Nous avons alors en même temps les relations

$$\tau = 2\pi \sqrt{mc} \quad (4)$$

$$T = \tau \sqrt{1 + \frac{\Lambda^2}{\pi^2}}, \quad (5)$$

où  $\tau$  est la période des vibrations non amorties, tandis que  $T$  est la véritable période avec amortissement.

$$\Lambda = \ln k, \quad (6)$$

$k$  représentant le rapport d'amortissement, c. à d. que  $k = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_3} = \text{etc.}$ , quand  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  etc. sont les amplitudes successives des vibrations amorties.

Il résulte des formules (4), (5) et (6) que

$$m = \frac{T^2}{c \{39,5 + 4(\ln k)^2\}}. \quad (7)$$

Puisque la période  $T$  est exprimée en mm., la valeur de  $m$  varie avec la vitesse  $V$  dont le tableau est animé. Dans nos mesures  $V$  était presque toujours égal à 500 mm. par sec. Ce n'est que dans deux cas que le châssis avait une autre vitesse; dans ces deux cas nous devons donc effectuer une petite réduction, afin de pouvoir comparer entr'elles toutes les valeurs obtenues pour  $m$ .

Pour exprimer  $m_\alpha$  en unités  $mm-\mu A$  dans le cas d'un photogramme pour lequel la vitesse du châssis était  $V_\alpha$  mm. par sec., alors que l'on connaît  $m_\beta$  dans le cas où la vitesse du châssis est  $V_\beta$ , on doit faire usage de la relation:

$$m_\alpha = m_\beta \times \left(\frac{V_\alpha}{V_\beta}\right)^2. \quad (8)$$

On voit par ce qui précède que les mesures, exigées pour déterminer

la valeur de  $m$  qui correspond à une valeur déterminée de  $V$ , se rapportent uniquement

à la sensibilité  $c$ ,  
aux amplitudes  $\alpha_1, \alpha_2$  etc. et  
à la période  $T$ .

La mesure de la sensibilité  $c$  s'effectue sans la moindre difficulté. L'intensité du courant est fournie par la force électromotrice de la source d'électricité et les résistances introduites. Comme source d'électricité je me suis servi d'accumulateurs dont la force électromotrice, fort constante, pouvait être évaluée à 2 volts; quant aux résistances, elles étaient empruntées à un rhéostat à fils de manganine ou à un rhéostat au graphite, préalablement calibré, de SIEMENS u. HALSKE.

L'écart du fil de quartz est mesuré sur le photogramme, portant un réseau de millimètres carrés. Il est aisé d'apprécier à la loupe le 0,1 mm., de sorte qu'un écart de 30 mm., ce qui était l'écart habituel, est connu avec une précision de 0,3 %.

Si l'écart permanent est  $u$  mm. et l'intensité du courant  $i$  microampères, la sensibilité est  $c = \frac{u}{i}$  mm. par microampère.

Tout comme l'écart permanent les amplitudes des oscillations  $\alpha_1, \alpha_2$  etc. sont mesurées sur le réseau. Comme ces amplitudes sont plus petites que  $u$  et que l'erreur absolue dans chaque mesure reste absolument la même (0,1 mm.), la précision avec laquelle la valeur de  $k = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_3}$  etc. est connue n'est pas bien grande. Bien souvent d'ailleurs j'ai constaté des inégalités dans les  $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$  et  $\frac{\alpha_2}{\alpha_3}$ , qui me forçaient à calculer une moyenne, p. ex. en posant  $k = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_3}}$ . Heureusement la valeur de  $k$ , telle qu'elle intervient dans nos mesures, n'a pas grande influence sur le résultat final, et des différences même assez considérables dans la valeur de  $k$  modifient à peine la valeur que l'on trouve pour  $m$ .

La mesure de la période  $T$ , qui figure au carré dans la formule (7), est de la plus haute importance. La valeur de  $T$  est toujours très petite, dans quelques cas même plus petite que 1 mm., de sorte qu'il était désirable d'effectuer ces mesures jusqu'à une très petite fraction de millimètre près.

A cet effet je me suis servi d'abord d'un excellent instrument astro-



nomique, destiné à l'examen de photographies célestes, et que le directeur de l'Observatoire de Leyde, M. le Prof. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, mit très obligeamment à ma disposition; je le remercie bien sincèrement de sa bienveillance. Plus tard je me suis servi exclusivement d'un statif de microscope, modèle Ia de la maison CARL ZEISS. Ce statif est pourvu d'une grande table mobile à réticule de la même fabrique. Cette table porte une planchette, participant aux mouvements du réticule et soutenue par une surface polie sur laquelle elle glisse avec facilité. C'est sur cette planchette, présentant en son milieu une large ouverture, que repose la plaque photographique qui doit être mesurée.

J'ai pris l'objectif  $a_1$  avec une distance focale de 40 mm., et comme oculaire je me suis servi de l'oculaire de RAMSDEN à vis micrométrique et tambour gradué, également fourni par la maison ZEISS. L'oculaire est disposé de telle manière que la direction du mouvement du fil de mesure coïncide avec la direction des abscisses du photogramme. Après avoir mis au point et avoir fait coïncider dans un même plan optique l'image à mesurer et l'image du réticule, on assujettit solidement les tubes du microscope au statif, à l'aide d'un anneau métallique construit spécialement dans ce but. L'oculaire aussi est solidement fixé au tube du microscope au moyen d'une vis, de manière qu'on puisse y toucher sans crainte de déplacer le réticule par rapport à l'image à mesurer. Pour des mesures précises ces précautions sont indispensables.

Quand les tubes du microscope sont complètement rentrés, une division du tambour correspond à un peu moins de  $5 \mu$  sur le photogramme, et, comme on peut facilement estimer 0,1 de division, l'erreur de lecture est moindre que  $0,5 \mu$ . On se tromperait toutefois, si l'on croyait que le résultat de la mesure toute entière peut être obtenu avec le même degré de précision. Il reste notamment encore des erreurs dont la cause est autre.

Pour effectuer nos mesures, nous partons des lignes d'ombre que projette sur le photogramme le réseau des millimètres carrés; et cette base n'est elle-même pas exempte d'inexactitudes. Les ordonnées du réseau sont enregistrées par un disque à rayons, animé d'un mouvement de rotation tellement rapide que 500 ombres sont projetées par seconde sur la plaque photographique. Les erreurs causées par des variations dans la vitesse de rotation sont faibles. Ce chronographe nous le décrivons plus tard; pour le moment je me contenterai de dire que la vitesse de rotation est fort constante, et selon toute probabilité elle ne s'écarte

jamais de plus de 0,1 % de la grandeur déterminée d'avance. Mais nous n'avons pas la certitude que la distance entre les rayons successifs satisfait à des exigences également rigoureuses, bien que les rayons aient été tracés au tour avec beaucoup de soin.

Les erreurs les plus grandes proviennent à coup sûr de l'installation du réticule. Sur un sommet fin et net, le point de retour du mouvement de la corde, on peut installer il est vrai avec une précision surprenante, au point qu'on peut réduire l'erreur à moins de  $1\mu$ ; mais on est souvent obligé d'indiquer exactement le milieu d'un sommet plus large, et il va de soi que dans ces conditions l'erreur devient plus grande. Dans plus d'une de nos mesures on peut évaluer à 1 à 2 % l'inexactitude de la période  $T$ .

Je donnerai maintenant les résultats de quelques mesures.

Nous avons fait quelques photographies de la corde n<sup>o</sup>. 10, la vitesse du mouvement  $V$  de la plaque sensible étant de 100 mm. par sec.

La sensibilité était  $c = 10,92$  mm. par microampère,  
 la période  $T = 0,43$  mm.,  
 le rapport d'amortissement  $k = 3,3$ .

Au moyen de la formule (7) on déduit de ces données la masse  $m = 3,76 \times 10^{-4} [mm - \mu A]$ .

Pour pouvoir la comparer avec les résultats suivants, cette valeur a été réduite, au moyen de la formule (8), à une vitesse du mouvement de la plaque sensible de 500 mm. par seconde. On trouve ainsi  $m = 9,4 \times 10^{-3} [mm - \mu A]$ .

Une autre série de mesures a donné exactement le même résultat, du moins au deuxième chiffre près. Ici la vitesse de la plaque sensible était de 500 mm. par sec.

De plus, on avait  $c = 3,5$  mm. par microampère,  
 $T = 1,16$  mm.  
 et  $k = 1,83$ ;

d'où l'on déduit de nouveau  $m = 9,4 \times 10^{-3} [mm - \mu A]$ .

Le parfait accord entre les deux résultats est d'autant plus remarquable que les valeurs de  $c$  et  $T$  sont fort différentes.

La corde n<sup>o</sup>. 13 est plus mince que le n<sup>o</sup>. 10, et de plus sa résistance électrique est plus faible. Les mesures effectuées au moment du lancement brusque d'un courant constant ont appris que, pour  $V = 500$  et  $c = 5,69$ , la valeur de  $T$  est 1,32 et  $k = 3,1$ . Au moyen de la formule (7) on calcule d'après ces données que la masse  $m = 6,9 \times 10^{-3} [mm - \mu A]$ .

Enfin je mentionnerai encore deux séries de mesures qui se rapportent à une corde encore plus mince, le n°. 14.

Le premier photogramme, où  $V = 500$  et  $c = 5,75$ , donne  $T = 1$  et  $k = 3,8$ ; il résulte de là  $m = 3,7 \times 10^{-3}$  [ $mm - \mu A$ ].

Pour le deuxième photogramme  $V$  n'avait pas changé mais  $c$  était devenu égal à  $3,15$ ; d'où  $T = 0,705$  et  $k = 3,16$ . D'après cela  $m = 3,5 \times 10^{-3}$  [ $mm - \mu A$ ].

Nous pouvons donc prendre pour la masse de la corde n°. 14 la moyenne entre ces deux résultats, soit  $m = 3,6 \times 10^{-3}$  [ $mm - \mu A$ ].

#### 4. LA RÉSISTANCE OPPOSÉE AU MOUVEMENT DE LA CORDE.

La résistance que la corde éprouve dans son mouvement peut être déterminée de différentes manières. Je commencerai par décrire la méthode dont on peut attendre les résultats les plus précis.

On tend médiocrement le fil de quartz et on y lance brusquement un courant d'intensité constante. L'écart est enregistré sur une plaque sensible animée d'une translation rapide, et on obtient ainsi une courbe dont la fig. 1 ci-contre est la représentation schématique.

De  $A$  en  $B$  la corde est au repos. En  $B$  le courant commence et la corde se déplace vers le haut pour atteindre quelque part en  $D$  le nouvel état d'équilibre.

La formule fondamentale par laquelle cette courbe est représentée, et que l'on trouve dans les manuels que j'ai cités plus haut <sup>1)</sup>, est

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \frac{r}{m} \frac{dq}{dt} + \frac{1}{mc} q = 0. \quad (9)$$

Dans cette formule  $m$ ,  $r$  et  $c$  ont la même signification que ci-dessus; c. à d. que  $m$  est la masse apparente de l'image de la corde,  $r$  la résistance apparente qui amortit le mouvement et  $c$  la sensibilité du galvanomètre pour un courant constant.  $t$  représente le temps et  $q$  la distance

<sup>1)</sup> Voir KOHLRAUSCH, l. c., p. 450 et FLEMING, l. c., p. 368.

de l'image de la corde à son deuxième état d'équilibre ou, en d'autres termes, la distance d'un point quelconque  $P$  de la courbe à la ligne  $CD$ .

Toutes les unités nous les exprimerons de nouveau dans le système millimètre-microampère [ $mm-\mu A$ ].

Si  $\rho$  est le rayon de courbure en un point quelconque de la courbe,

$$\rho = \pm \frac{\left\{ 1 + \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 \right\}^{3/2}}{\frac{d^2q}{dt^2}}, \quad (10)$$

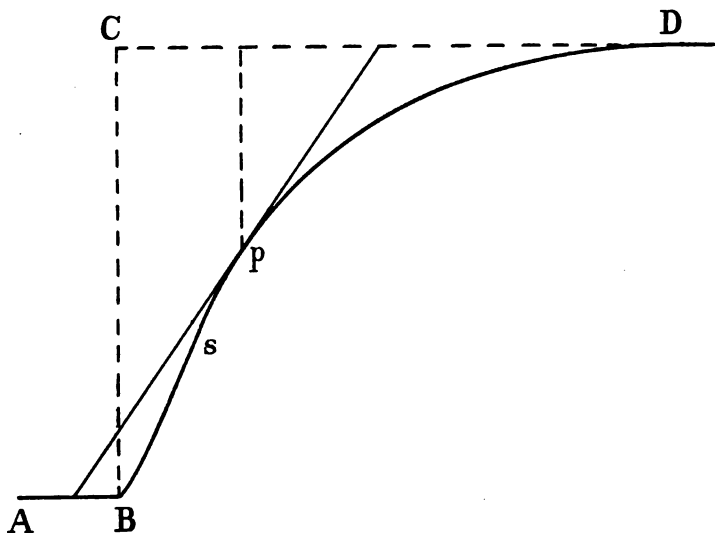


Fig. 1.

et si nous représentons encore par  $v$  la tangente de l'angle d'inclinaison  $\frac{dq}{dt}$ , nous pouvons écrire

$$q = crv + cm \frac{(1 + v^2)^{3/2}}{\rho}. \quad (11)$$

Dans cette expression  $\rho$  est positif quand  $v$  augmente avec  $t$ , négatif dans le cas contraire.

Dans le cas où l'on peut poser  $\rho = \infty$ , la formule (11) se réduit à

$$q = crv. \quad (12)$$

Ce cas se réalise quelque part en un point  $S$  de la courbe. De  $B$  à  $S$  la courbe tourne sa concavité vers le haut; de  $S$  en  $D$  la concavité est tournée vers le bas, et en  $S$  même a lieu le passage. En ce point  $S$  on a  $\rho = \infty$ , de sorte que la formule (12) est vérifiée en ce point. Nous écrirons cette formule sous la forme

$$r = \frac{q}{cv}. \quad (13)$$

Pour pouvoir appliquer cette formule au calcul de la résistance  $r$ , il faut que la sensibilité  $c$  du galvanomètre soit connue et que l'on mesure deux grandeurs qui se rapportent au point  $S$ , savoir la distance  $q$  au deuxième état d'équilibre et la tangente  $v$  de l'angle d'inclinaison.

Les mesures s'effectuent avec le statif microscopique  $Ia$  dont j'ai déjà parlé au chapitre précédent, et sur la table duquel la plaque photographique peut être déplacée, à l'aide de vis micrométriques, dans deux directions perpendiculaires entr'elles.

Comme objectif je me sers de nouveau de  $a$ , ou d'une lentille plus fortement réfringente; comme oculaire j'emploie un système que je vais décrire.

A un oculaire de HUYGENS n° 2 je fixe extérieurement une aiguille. Quand on fait tourner l'oculaire autour de son axe optique, cette aiguille se déplace sur un cadran circulaire, divisé en degrés et assujéti par des vis au tube du microscope. De cette manière on peut lire l'angle dont on tourne l'oculaire dans le tube. Dans le plan focal de cet oculaire se trouve un réticule très fin, disposé de telle façon que le point de croisement des fils vienne juste au centre du champ. Dans ces conditions, bien que la rotation de l'oculaire dans le tube entraîne aussi le réticule, le point de croisement reste néanmoins immobile. Le système tout entier, dont les parties principales ont été empruntées à l'analyseur d'un microscope polarisant de ZEISS, fonctionne avec précision et permet d'effectuer en peu de temps un grand nombre de mesures. A cet effet on opère comme suit:

Un négatif photographique, ou mieux encore une épreuve diapositive, est placée sous le microscope de telle façon qu'une des directions du mouvement de la table coïncide avec la direction des abscisses du

photogramme. Puis le tube du microscope est tout entier immobilisé à une hauteur telle, que l'image réelle de la figure à mesurer vienne se former dans le même plan que le réticule de l'oculaire. De cette manière il est possible de faire coïncider rapidement, avec le point de croisement des fils, un point quelconque du photogramme, en agissant sur les vis de la table.

On commence par mettre au centre une abscisse déterminée et on tourne l'oculaire jusqu'à ce qu'un des fils, p. ex.  $A$ , coïncide avec cette abscisse. Puis on amène au centre un point quelconque  $P$  de la courbe. On tourne de nouveau l'oculaire jusqu'à ce que le fil  $A$  prenne la direction de la tangente à la courbe au point  $P$ . L'angle dont on a dû tourner l'oculaire, pour l'amener de la première position dans la seconde, est l'angle d'inclinaison de la courbe au point  $P$ . On le lit en degrés entiers sur le cadran, et l'on peut en estimer les dixièmes. De cette manière on peut mener une tangente en un point quelconque de la courbe, après qu'on l'a amené au point de croisement des fils, et l'on peut mesurer l'inclinaison de la courbe en ce point. Cette méthode, qui est recommandable pour des opérations de mesure sur d'autres figures encore, comme les courbes fournies par l'électromètre capillaire, ne laisse presque rien à désirer au point de vue de la facilité et de la rapidité; les résultats communiqués ci-dessous permettront de juger de sa précision.

Dans les réseaux gradués, qui sont photographiés sur nos plaques en même temps que le mouvement du fil de quartz, les ordonnées ne sont pas rigoureusement perpendiculaires aux abscisses, ce qui provient de ce que l'image de la fente, projetée par la lentille cylindrique sur la plaque photographique, n'est pas parfaitement perpendiculaire à la direction du mouvement du châssis. Je m'étais proposé d'abord de corriger par un calcul l'erreur qui en résulte, mais, comme l'écart n'est que de  $0^{\circ},3$ , j'ai cru inutile d'apporter cette correction.

D'ailleurs, dans la mesure des angles d'inclinaison, on peut prendre comme base une abscisse quand l'angle est plus petit que  $45^{\circ}$ , et une ordonnée quand il est plus grand; de cette façon l'écart perd encore de son importance.

Mais la mesure de cet écart à l'aide de l'oculaire tournant apprend que les mesures d'angles peuvent s'effectuer avec une erreur qui ne dépasse pas  $0^{\circ},1$ . C'est ce que prouve le tableau ci-dessous.

Tableau I.

Numéro de la plaque	Direction des abscisses	Direction des ordonnées	Différence de direction des abscisses et des ordonnées	Ecart de la valeur moyenne $89^{\circ},7$
A 22	$110^{\circ},8$	$21^{\circ},05$	$89^{\circ},75$	$+ 0^{\circ},05$
A 37	$200^{\circ},6$	$111^{\circ},0$	$89^{\circ},6$	$- 0^{\circ},1$
A 123	$123^{\circ},0$	$33^{\circ},3$	$89^{\circ},7$	0
A 124	$122^{\circ},8$	$33^{\circ},0$	$89^{\circ},8$	$+ 0^{\circ},1$
A 132	$122^{\circ},9$	$33^{\circ},2$	$89^{\circ},7$	0

Il n'a pas besoin d'explication. Dans l'avant-dernière colonne nous trouvons le résultat de la mesure des angles sous lesquels, sur les diverses photographies, les abscisses sont coupées par les ordonnées. Si nous prenons comme valeur moyenne un angle de  $89^{\circ},7$ , nous voyons que le plus grand écart de cette moyenne est de  $0^{\circ},1$ .

Remarquons toutefois que la direction de la tangente en un point d'une courbe ne saurait être déterminée avec la même précision que la direction d'une abscisse ou d'une ordonnée. A mesure que la courbure devient plus forte et que les variations de courbure se produisent plus rapidement, la précision avec laquelle se laisse déterminer la direction de la tangente en un point devient plus faible.

On peut aisément trouver sous le microscope le point  $S$  où la courbe n'a plus de courbure.

On amène successivement au centre du champ un grand nombre de points de la courbe, p. ex. ceux où elle est coupée par les abscisses ou les ordonnées du réseau, et on mesure, d'après la méthode que je viens de décrire, l'inclinaison en tous ces points. On observe alors qu'à mesure que l'abscisse augmente les angles d'inclinaison croissent d'abord et diminuent ensuite. C'est à l'endroit où a lieu le passage qu'on doit chercher le point où la courbure de la courbe est nulle, donc  $\rho = \infty$ .

Par cette manière d'opérer l'inclinaison au point cherché est déjà

connue, tandis que la distance de ce point à la deuxième position d'équilibre de la corde peut être lue directement sur le réseau des divisions. On lit directement les millimètres entiers et on estime les dixièmes de millimètre.

La courbe tracée par le fil de quartz a souvent une assez grande largeur. Dans ces conditions on fait bien de la considérer comme double et d'effectuer les mesures aussi bien sur le bord supérieur que sur le bord inférieur de l'image; on soumet ainsi la mesure à un contrôle qui augmente évidemment la précision du résultat final.

Avant de passer à l'énumération des données fournies par la mesure directe, nous devons parler encore de la vitesse du mouvement du châssis. La plupart des photographies ont été faites avec une vitesse  $V = 500$  mm. p. sec. Pour pouvoir comparer entr'elles les valeurs de  $v$ , qui sont toutes exprimées, il est vrai, dans le système millimètre-microampère, mais qui ont été mesurées pour des valeurs différentes de  $V$ , nous allons les réduire toutes à  $V = 500$ . A cet effet nous devons faire usage de la formule

$$r_{\beta} = r_{\alpha} \frac{V_{\beta}}{V_{\alpha}}, \quad (14)$$

où  $r_{\alpha}$  est la résistance apparente que subit le fil de quartz quand la vitesse du mouvement du châssis est de  $V_{\alpha}$  mm. par sec., tandis que  $r_{\beta}$  correspond à une vitesse  $V_{\beta}$ .

Nous devons en outre tenir compte de cette circonstance que le réseau, imprimé sur les photographies, n'est pas toujours formé de carrés parfaits. Ainsi que je l'ai déjà dit au précédent chapitre, la vitesse de rotation de notre disque à rayons, au moyen duquel les ordonnées sont enregistrées, est fort constante. L'erreur ne doit pas être estimée à plus de 0,1 % de la valeur absolue. Mais il est difficile de régler avec la même précision le mouvement du châssis. Une fois qu'il est en mouvement, on peut bien dire que sa vitesse est absolument constante, mais cette vitesse peut varier assez considérablement d'une épreuve à une autre, quand elles n'ont pas été faites au même moment. Voilà comment il se fait que la distance entre les ordonnées n'est pas la même sur toutes les plaques.

La distance entre les abscisses est exactement la même sur toutes les plaques. Cela n'est guère étonnant, puisque ces abscisses sont obtenues



par la projection de l'ombre d'une échelle graduée, disposée à demeure à une distance de quelques millimètres du châssis mobile. Cette échelle de verre, à graduations très fines, a été fabriquée spécialement pour notre but par la maison ZEISS.

Les distances entre deux abscisses successives et celles entre deux ordonnées consécutives sont mesurées sous le microscope à l'aide de la division en millimètres avec vernier, que porte la table croisée dont il a été question. J'ai toujours trouvé que 30 divisions le long d'une ordonnée équivalaient à 30,1 mm., de sorte que 1 division équivaut à 1,0033 mm.

Le long d'une abscisse les divisions sont aussi sensiblement égales dans la moyenne moitié ou le moyen tiers d'une même plaque; c'est ce qui résulte p. ex. des mesures suivantes (tableau II) effectuées sur le photogramme A 34.

Tableau II.

Numéro de l'ordonnée	Lecture sur la graduation en millimètres	Longueur de 10 divisions le long d'une abscisse en millimètres.
0	61,2	9,7
10	51,5	9,6
20	41,9	9,7
30	32,2	9,7
40	22,5	9,7
50	12,8	9,65
60	3,15	

Je ferai remarquer que le vernier ne permettait pas de faire les lectures plus exactement qu'à 0,1 ou 0,05 mm. près, de sorte que dans ces mesures assez grossières les distances entre les ordonnées peuvent être considérées comme absolument égales. J'ai déjà mentionné des mesures plus précises au chapitre précédent; il est donc inutile d'y revenir.

Il résulte du tableau II que, dans le photogramme examiné, une division le long d'une abscisse correspond à 0,9675 mm. Comme j'ai donné tantôt en millimètres la longueur d'une division le long d'une ordonnée, nous pouvons encore exprimer une division le long d'une abscisse en divisions le long d'une ordonnée. Si nous représentons par  $d$  le rapport entre les longueurs des deux divisions, nous avons, pour l'épreuve A 34,  $d = 0,964$ . Pour d'autres photographies j'ai trouvé des valeurs de  $d$  qui variaient entre 1,033 et 0,901.

Quand  $d$  s'écarte assez considérablement de l'unité, on doit apporter une correction à la tangente de l'angle d'inclinaison. Si  $v$  est la tangente de l'angle mesuré, nous devons remplacer  $v$  par  $vd$  pour trouver la valeur de  $r$ . La formule (13) devient ainsi

$$r = \frac{q}{cvd}. \quad (15)$$

Je communiquerai maintenant quelques résultats des mesures; pour en faciliter l'aperçu je les ai réunis dans le tableau III.

Tableau III.

Numéro du fil de quartz	Numéro de la photographie	$q$ en mm.	$c$ en mm. par micro-ampère	$v$	$d$	$V$ en mm. p. sec.	$r_a$ en $[mm - \mu.f]$ calculé pour $V = 500$
10	50	23,5	1093	6,02	1,032	100	0,0193
13	A 37	21,8	798	1,637	0,975	500	0,0174
14	A 123	23,6	1133	1,322	0,984	500	0,0160
14	A 124	21,6	563	3,006	0,901	500	0,0155

Pendant l'enregistrement des courbes auxquelles ce tableau se rapporte, une grande résistance, — de plus d'un mégohm —, restait intercalée dans le circuit, de sorte que l'amortissement électromagnétique pouvait être négligé et que la résistance  $r_a$  qui s'opposait au mouvement de la corde provenait uniquement de l'air. On voit que la

grandeur  $r_a$ , qui a été rapportée pour toutes les courbes à  $V = 500$ , diminue dans l'ordre 10, 13 et 14 des fils de quartz. Or l'épaisseur des cordes argentées diminue dans le même ordre. Les diamètres sont:

corde 10, sans couche d'argent	2,4 $\mu$ ,	avec couche	3,0 $\mu$ ;
„ 13,	„	1,6 $\mu$ ,	„ 2,5 $\mu$ ;
„ 14,	„	1,7 $\mu$ ,	„ 1,9 $\mu$ .

Je ne m'occuperai pas de la question de savoir quelle relation mathématique existe entre l'amortissement dû à l'air et le diamètre de la corde; je me bornerai à attirer l'attention en particulier sur l'influence qu'a, sur cet amortissement, le degré de polissage de la couche d'argent qui recouvre les fils de quartz. La corde 14 était recouverte d'une couche presque parfaitement lisse, tandis que l'enveloppe de la corde 10 présentait nettement des inégalités.

Je me propose d'examiner à présent si la valeur de  $r_a$  peut être considérée comme constante pour une même corde, quelle que soit la manière dont varie la tension de la corde, et par conséquent la vitesse avec laquelle elle s'écarte de sa position d'équilibre.

A cet effet il est nécessaire de mesurer encore une fois  $r_a$ , dans le cas où la corde est fortement tendue et où l'écart est oscillant. Mais les méthodes qui permettent de faire cette mesure sont loin de donner des résultats aussi précis que celle que nous venons de décrire. Je parlerai de deux méthodes de mesure.

En premier lieu on peut employer la même méthode que tantôt, mais dans des conditions désavantageuses. Comme la corde effectue des vibrations rapides, la tangente  $v$  de l'angle d'inclinaison devient très grande, de sorte que sa valeur ne peut plus être déterminée avec une précision suffisante. De plus, l'incertitude affectant la valeur de  $q$  augmente aussi considérablement.

Parmi les courbes au moyen desquelles la masse de la corde a été calculée au chapitre précédent, la plaque A 61 de la corde 13 présente la plus grande valeur de  $T$ , savoir  $T = 1,32$  mm. Voilà pourquoi j'ai choisi cette courbe pour tâcher de déterminer la valeur de  $r$  au moyen de la formule (15),  $r = \frac{q}{cvd}$ .

Le circuit galvanométrique contenait une résistance de plus d'un

mégohm, de sorte que l'amortissement électromagnétique pouvait être négligé, et que l'on pouvait poser  $r = r_a$ . J'ai trouvé:

$$\begin{aligned} q &= 9 \text{ mm.} \\ c &= 5,69 \text{ mm. par microampère} \\ v &= 88,1 \\ d &= 0,979. \end{aligned}$$

Quand le fil de quartz est animé d'un mouvement rapide, il décrit une fine courbe sur la plaque sensible; les angles d'inclinaison peuvent donc être mesurés avec grande précision. Cela n'empêche pourtant pas qu'une erreur de  $0,1^\circ$  soit possible. Or, si l'angle vrai est plus grand de  $0,1^\circ$  que la valeur observée, la valeur réelle de la tangente est 104,2 au lieu de 88,1. Une erreur de mesure de  $0,1^\circ$  entraîne donc dans ce cas une erreur de 18 % sur le résultat final. Et si l'on évalue à 1,5 mm. l'incertitude dans la valeur de  $q$ , on doit estimer déjà à 17 % l'erreur probable qui en résulte.

Notre méthode de mesure ne nous permet pas de rendre le résultat plus précis.

La seconde méthode pour déterminer la résistance  $r$ , qu'éprouve le mouvement d'une corde fortement tendue et oscillante, consiste à faire usage de la formule suivante <sup>1)</sup>:

$$\ln k = \frac{r T}{4 m}, \quad (16)$$

où les lettres ont la même signification que plus haut, savoir:

- $k$  = le rapport d'amortissement,
- $r$  = la résistance cherchée,
- $T$  = la période des écarts oscillants,
- $m$  = la masse de la corde.

Nous écrirons cette formule (16) sous la forme:

$$r = \frac{4 m \ln k}{T} \quad (17)$$

et nous introduirons la valeur de  $m$  fournie par la formule (7) du chapitre précédent, savoir:

<sup>1)</sup> Voir p. ex. KOHLRAUSCH, l. c., p. 448.

$$m = \frac{T^2}{c \{ 39,5 + 4 (\ln k)^2 \}}. \quad (7)$$

Nous trouvons ainsi:

$$r = \frac{4 T \ln k}{c \{ 39,5 + 4 (\ln k)^2 \}}. \quad (18)$$

Pour obtenir des valeurs comparables entr'elles, nous allons toujours calculer  $r$  pour une vitesse  $V$  du châssis de 500 mm. par seconde; à cet effet nous ferons de nouveau usage de la formule (14),  $r_\beta = r_\alpha \frac{V_\beta}{V_\alpha}$ .

Au moyen des deux dernières formules, j'ai calculé les valeurs de  $r$  correspondant à quatre des 5 courbes qui ont servi, dans le chapitre précédent, au calcul de  $m$ . Pendant l'enregistrement de ces courbes, une grande résistance de plus d'un mégohm était intercalée dans le circuit, de sorte qu'ici encore la résistance qui s'opposait au mouvement de la corde pouvait être considérée comme causée uniquement par le frottement de l'air. Nous pouvons donc représenter  $r$  par  $r_a$ . Les résultats du calcul sont consignés au tableau suivant (IV).

Tableau IV.

Numéro du fil de quartz	Numéro de la photographie	$\ln k$	$T$ en mm.	$c$ en mm. par micro-ampère	$V$ en mm. par sec.	$r_a$ en [mm — $\mu A$ ] calculé pour $V = 500$
10	46	(1,19)	0,43	10,92	100	(0,0207)
10	A 18	(0,604)	1,16	3,5	500	(0,0196)
13	A 61	(1,13)	1,32	5,69	500	(0,02355)
14	A 129	(1,335)	1,—	5,75	500	(0,0199)

Ces résultats n'ont pas non plus le degré de précision que l'on atteint quand le mouvement de la corde est relativement lent. La difficulté réside dans le fait que la valeur de  $k$  est affectée d'une grande incertitude, ainsi que je l'ai déjà dit tantôt.

Dans le tableau suivant (V) on trouve un aperçu des valeurs moyennes de  $r_a$ , telles qu'elles ont été fournies par le calcul suivant les trois méthodes en question.

Tableau V.

Numéro du fil de quartz	$r_a$ dans le cas d'une faible tension du fil	$r_a$ dans le cas d'une forte tension du fil	Rapport de $r_a$ pour forte tension à $r_a$ pour faible tension
10	0,0193	(0,0201)	1,04
13	0,0174	(0,0210)	1,21
14	0,0157	(0,0199)	1,27

On y voit que la valeur de  $r_a$  est un peu plus grande quand le fil est fortement tendu. On doit en conclure que la résistance produite par le frottement de l'air n'est pas rigoureusement proportionnelle à la vitesse du mouvement de la corde, mais que pour des vibrations très rapides la résistance de l'air varie un peu plus rapidement.

Ce résultat n'a toutefois aucune influence pratique sur nos calculs suivants. On peut dire que l'augmentation de la valeur de  $r_a$  est très faible. La plus grande augmentation est dans le rapport 1 : 1,27, alors que les tensions étaient rendues jusqu'à 324 fois plus grandes. Nous avons déjà vu antérieurement <sup>1)</sup> que, pour des tensions plus faibles que celles que nous venons de considérer ici, la proportionnalité entre la vitesse du mouvement du fil et la résistance due au frottement de l'air est suffisamment vérifiée. Nous avons enregistré une courbe d'étalonnage sur une plaque photographique animée d'une vitesse de 10 mm. par sec., la sensibilité étant de 1 mm. d'écart pour  $10^{-10}$  amp. Une nouvelle courbe fut tracée quand la sensibilité était rendue 10 fois plus petite et la vitesse de la plaque 10 fois plus grande. Or, cette dernière courbe présente tout à fait la même forme que la première; on peut superposer les deux de telle manière qu'elles coïncident presque dans toute leur étendue.

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 9, 186, 1904.

Nous pouvons donc dire que les tensions peuvent varier de 3,5 à  $10^4$ , c. à d. de 1 à 3000 environ, sans que la valeur de  $r_0$  soit notablement modifiée.

Nous allons nous occuper maintenant de la valeur de l'amortissement électromagnétique, exprimé par  $r_0$ . La valeur de  $r_0$  n'est autre chose que la force pondéromotrice à laquelle la corde est soumise dans son mouvement à travers le champ magnétique, la vitesse de l'image étant égale à l'unité.

Si l'on exprime cette force pondéromotrice dans le système [mm— $\mu A$ ], elle est donnée par un certain nombre de microampères pour une longueur donnée du fil et une intensité déterminée du champ.

Le calcul peut être effectué de la manière suivante.

La force électromotrice  $E$ , produite dans un fil qui est tendu perpendiculairement aux lignes de force d'un champ magnétique homogène et qui se déplace, avec une vitesse de  $v_1$  cm. par sec., dans une direction perpendiculaire à la fois à sa longueur et aux lignes de force, est donnée par

$$E = v_1 l H \times 10^{-8} \text{ volts,}$$

$l$  étant la longueur du fil en centimètres et  $H$  l'intensité du champ, exprimée en unités [C. G. S.].

Quand le milieu de la corde se meut avec une vitesse  $v_1$ , on peut dire que la vitesse moyenne de toutes les parties de la corde est  $\frac{2}{\pi} v_1 = 0,637 v_1$ , de sorte que la force électromotrice, produite par l'écart du fil de quartz, est égale à

$$e = 0,637 v_1 l H \times 10^{-8} \text{ volts.} \quad (19)$$

Nous avons d'ailleurs

$$v_1 = v \times \frac{V}{10 b}, \quad (20)$$

quand  $v_1$  représente comme tantôt la vitesse du milieu de la corde, exprimée en centimètres par seconde,  $v$  la vitesse de l'image exprimée en millimètres de longueur par millimètre de temps,  $V$  la vitesse du châssis en millimètres par seconde et  $b$  le grossissement appliqué.

Si nous substituons dans la form. (19) la valeur de  $v_1$ , comme elle est donnée par la form. (20), il vient :

$$e = \frac{0,637 v V l H \times 10^{-9}}{b} \text{ volts.}$$

Si la résistance intercalée dans le circuit du galvanomètre est de  $w$  ohms, l'intensité de courant  $I$ , produite dans le circuit par le mouvement du fil de quartz, et que nous exprimerons en microampères, est

$$I = \frac{e \times 10^6}{w} = \frac{0,637 v V l H \times 10^{-3}}{wb} \text{ microampères.} \quad (21)$$

La force pondéromotrice qui agit sur la corde est exprimée par  $I [mm - \mu A]$ . Si nous posons donc  $v = 1$  dans la formule (21),  $I = r_b$ , de sorte que :

$$r_b = \frac{0,637 \times V l H \times 10^{-3}}{wb} [mm - \mu A]. \quad (22)$$

Il résulte de la formule (22) que, pour pouvoir calculer  $r_b$ , il faut connaître  $V$ ,  $l$ ,  $w$ ,  $b$  et  $H$ . Or, les quatre premières de ces grandeurs se laissent déterminer avec une précision suffisante; quant à l'intensité du champ  $H$ , sa détermination présente quelque difficulté. En face du milieu de la corde il y a une ouverture dans les pièces polaires de l'électro-aimant; à cet endroit le champ magnétique sera, sinon nul, du moins beaucoup plus faible que partout ailleurs dans l'espace en fente où se meut le fil de quartz.

Des mesures de l'intensité du champ que nous avons faites dans diverses sections de cet espace en fente nous ont appris, qu'aux endroits où le champ est le plus intense son intensité est à peu près de 22500 (C. G. S.), quand le courant qui traverse l'aimant est de 2,7 amp. Pour ainsi dire toutes nos expériences ont été faites avec un tel courant d'aimantation. Nous avons reconnu que l'intensité moyenne du champ, calculée pour toute la longueur de la fente, était inférieure de 10 % environ à la valeur maxima, donc environ 20250 (C. G. S.).

Mais il n'est pas permis de prendre cette valeur-là pour  $H$ , puisque les endroits où l'intensité du champ est la plus faible sont situés au milieu de la fente, c. à d. là où les lignes de force ont précisément la plus grande influence sur le mouvement de la corde. Il faudrait donc introduire pour  $H$  une valeur notablement plus petite que la moyenne de 20250 (C. G. S.), et, comme des déterminations suffisamment étendues de l'intensité du champ dans les diverses parties de la fente font



défaut, la valeur de  $H$  ne pourrait être évaluée ainsi que d'une façon très grossière. Voilà pourquoi j'ai préféré suivre une tout autre voie.

Il y a moyen, en effet, de déterminer  $r_b$  d'une autre manière. On doit notamment mesurer deux fois la résistance qu'éprouve le mouvement du fil, la première fois quand une très grande résistance est intercalée dans le circuit du galvanomètre, la seconde fois quand la résistance de ce circuit est rendue aussi petite que possible. Dans le premier cas, la résistance au mouvement du fil consiste uniquement dans l'influence amortissante de l'air, dans le second, dans les deux influences combinées de l'air et de l'amortissement électromagnétique. La différence entre les deux valeurs nous donne l'amortissement électromagnétique. En renvoyant à la formule (1) nous écrivons donc :

$$r_b = r - r_a. \quad (23)$$

Une fois que la valeur de  $r_b$  est connue par l'intermédiaire de  $r$  et  $r_a$ , on peut calculer  $H$ . A cet effet nous écrivons la formule (22) sous la forme :

$$H = \frac{r_b b w \times 1000}{0,637 V l}. \quad (24)$$

Comme  $b = 660$ ,  $V = 500$  et  $l = 12,7$ , il vient pour  $H$

$$H = 163,2 \times r_b w. \quad (25)$$

Le calcul de  $H$  a été effectué pour la corde 13. La plaque A 34 fait voir une courbe qui fut tracée au moment où fut produite une différence de potentiel constante entre les extrémités du fil de quartz, le circuit du galvanomètre étant fermé par une résistance extérieure suffisamment petite pour pouvoir être négligée. L'analyse de la courbe apprend que  $q = 24,8$ ,  $c = 89,4$ ,  $v = 0,98$  et  $d = 0,964$ , de sorte que la formule

$$r = \frac{q}{cvd} \quad (15) \text{ donne } r = 0,0294.$$

Puisque nous avons trouvé plus haut pour  $r_a$  la valeur 0,0174, il vient  $r_b = 0,0120$ .

La résistance électrique du fil de quartz est  $w = 9000$  ohms, de sorte qu'on calcule au moyen de la formule (25)  $H = 17600$  [C. G. S.].

Je fais suivre maintenant deux tableaux. Au tableau VI on trouve, pour trois fils de quartz, les données qui permettent de calculer la valeur de  $r$  au moyen de la formule (15). La vitesse  $V$  du châssis est

toujours de 500 mm. par sec., tandis que le circuit du galvanomètre est fermé par une petite résistance extérieure, dont la grandeur peut être négligée.

Tableau VI.

Numéro du fil de quartz	Résistance $w$ du fil de quartz	Numéro de la photographie	$q$ en mm.	$c$ en mm. par micro-ampère	$v$	$d$	$r$ en [mm — $\mu.A$ ]
10	10000	A 22	20,7	535	1,24	1,005	0,0312
13	9000	A 34	24,8	894	0,98	0,964	0,0294
14	17800	A 132	26,4	582	2,33	0,927	0,0210

Dans le tableau VII sont réunies les valeurs de  $r_a$  du tableau III et de  $r$  du tableau VI. La différence entre les deux valeurs est donnée sous  $r_b$ , dans l'avant-dernière colonne, tandis que l'on trouve dans la dernière colonne la valeur de  $r_b$ , telle qu'elle résulte de la formule (22), quand on prend pour  $H$  la valeur 17600 [C. G. S.]

L'accord entre les valeurs placées dans ces deux colonnes est fort satisfaisant, et peut servir de preuve pour la précision avec laquelle on peut calculer en général, à l'aide de la formule  $r = \frac{q}{cvd}$  (15), la résistance qui s'oppose au mouvement du fil.

Tableau VII.

Numéro de la corde	$w$ en ohms	$r_a$ mesuré	$r$ mesuré	$r_b$ déduit des valeurs mesurées de $r$ et $r_a$	$r_b$ déduit de la longueur de la corde et de l'intensité du champ
10	10000	0,0193	0,0312	0,0119	0,0108
13	9000	0,0174	0,0294	0,0120	0,0120
14	17800	0,0157	0,0210	0,0053	0,0061

Le rapport de la valeur de  $r_a$ , mesurée directement, à la valeur de  $r$  est :

1	:	1,615	pour la corde	10
1	:	1,69	„	13
1	:	1,34	„	14

A la fin de ce chapitre je dirai encore quelque chose de l'état dans lequel le mouvement du fil de quartz atteint tout juste la limite d'apériodicité. Dans cet état on a la relation

$$c = \frac{4m}{r^2}. \quad (26)$$

On pourrait se proposer de se servir de cette formule pour calculer la valeur de  $c$ , quand  $m$  et  $r$  sont connus; mais nous verrons au chapitre 6 que la masse apparente  $m$  de l'image de la corde n'est pas une grandeur constante pour de faibles tensions du fil.

Voilà pourquoi il est difficile, si pas impossible, de déduire la valeur de  $m$ , dans le cas où la limite d'apériodicité est atteinte, de mesures qui ont été effectuées avec une autre tension du fil. Et, quand  $m$  est inconnu, il va de soi que  $c$  ne saurait être calculé.

Si l'on veut donc connaître la sensibilité qui correspond à la limite d'apériodicité, il est nécessaire de la déterminer directement par l'expérience. On trouve dans le tableau VIII les résultats d'un certain nombre de pareilles déterminations, qui, comme on le conçoit, n'ont pu être faites que d'une façon très grossière.

Tableau VIII.

Numéro de la corde	Sensibilité $c$ à la limite d'apériodicité	
	quand l'air amortit seul	quand l'amortissement de l'air est combiné avec l'amortissement électromagnétique
10	(120)	(50)
13	(130)	(45)
14	(115)	(55)

Les données du tableau précédent et les valeurs de  $r$  permettraient de déterminer les valeurs de  $m$ . On pourrait en déduire aussi la valeur de la constante de temps <sup>1)</sup>  $T$ , suivant la formule  $T = \frac{rc}{2}$ . Ces calculs seraient toutefois inutiles, puisque la valeur de  $c$  est beaucoup trop peu précise pour qu'on puisse accorder quelque signification au résultat.

### 5. L'ACCÉLÉRATION.

Quand nous analysons une courbe tracée par l'électromètre capillaire, et que nous voulons connaître la différence de potentiel qui a existé, à un moment donné, entre le mercure et l'acide sulfurique, nous n'avons à tenir compte, en dehors des propriétés de l'instrument et de la vitesse de déplacement du tableau enregistreur, que de la vitesse du mouvement du ménisque. Par contre, quand nous analysons une courbe tracée par le galvanomètre à corde, les données analogues ne sont pas suffisantes en général. Souvent il sera nécessaire de tenir compte non seulement de la vitesse, mais encore de l'accélération du mouvement de l'image de la corde.

Cela provient de ce que, dans l'électromètre capillaire, la résistance qui s'oppose au mouvement du ménisque est très grande <sup>2)</sup> en comparaison de la masse du fil de mercure, ce qui fait que, dans le calcul de la différence de potentiel existante par la vitesse du mouvement, il est permis de négliger cette masse; par contre, dans le galvanomètre à corde, la résistance que le fil de quartz éprouve dans son mouvement est très faible, de sorte que la masse du fil a, dans un grand nombre de cas, une influence sensible sur la vitesse avec laquelle se produit l'écart.

Ces considérations sont rendues évidentes par la formule (11), que nous avons développée plus haut:

$$q = crv + cm \frac{(1 + v^2)^{3/2}}{\rho} \quad (11)$$

<sup>1)</sup> Voir FLEMING, loc. cit. pp. 377 et suivv.

<sup>2)</sup> A propos de l'influence que la résistance de frottement a sur le mouvement du ménisque dans l'électromètre capillaire de LIPPMANN, voir *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, VIII, 177, 1899.

Lorsque  $r$  est très grand par rapport à  $m$ , le second terme du second membre peut être négligé, et la formule devient

$$q = crv. \quad (12)$$

Cette formule (12) s'applique tout aussi bien à l'analyse des courbes tracées par l'électromètre capillaire qu'à celles fournies par le galvanomètre à corde, lorsque  $v$  est petit et  $\rho$  très grand.

Mais, pour des valeurs de  $v$  et  $\rho$  qui ne sont ni très petites ni très grandes, la masse  $m$  ne peut plus être négligée, et l'analyse de la courbe n'est possible que moyennant la connaissance non seulement de la vitesse, mais encore de l'accélération que possède l'image de la corde à un moment donné.

Cette accélération, c. à d. l'accélération apparente de l'image de la corde, exprimée en millimètres de longueur par millimètre de temps, n'est autre que  $\frac{(1 + v^2)^{3/2}}{\rho}$ .

Si l'on suppose que les conditions dans lesquelles le galvanomètre trace une courbe soient connues, ainsi que la distance d'un point quelconque de la courbe à la ligne de repère, on devra mesurer la tangente  $v$  de l'angle d'inclinaison et en outre le rayon de courbure, pour pouvoir calculer la différence de potentiel qui a existé entre les extrémités du fil de quartz, au moment où le point en question a été marqué. On peut dire que, quand les conditions générales ne se modifient pas, chaque point de la courbe est complètement caractérisé par sa distance à la ligne de repère et les valeurs de  $v$  et  $\rho$ .

La distance à la ligne de repère est facile à déterminer dans nos courbes, grâce à la présence du réseau de millimètres carrés, et nous avons exposé dans le chapitre précédent comment  $v$  se mesure. Il ne nous reste donc plus qu'à décrire de quelle façon on arrive le mieux à la connaissance de la valeur du rayon de courbure  $\rho$ .

J'ai essayé trois méthodes différentes pour mesurer  $\rho$ , et j'ai reconnu qu'une seule des trois était d'utilité pratique. Je ne ferai que mentionner les deux autres.

En premier lieu j'ai fait une épreuve diapositive réduite d'un grand dessin, sur lequel j'avais tracé un certain nombre de cercles avec des rayons connus. Sur cette épreuve les rayons variaient systématiquement de 0,5 mm. à  $\infty$ . On place l'épreuve sur la courbe à mesurer, de telle

manière qu'un des cercles, placé en un point quelconque de la courbe, coïncide avec cette dernière. La valeur de  $\rho$  peut ainsi être déduite d'une comparaison directe.

La deuxième méthode consiste à mesurer trois points de la courbe, assez rapprochés mais équidistants. Si l'on représente par  $k$  la distance des deux points extrêmes, et par  $p$  la distance du point moyen à la

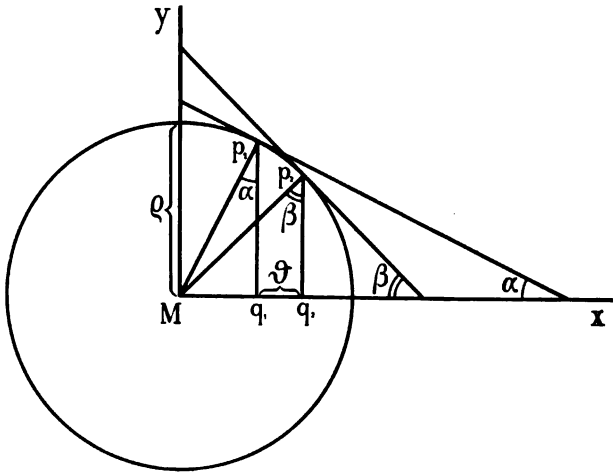


Fig. 2.

droite qui joint les points extrêmes, le rayon de courbure à l'endroit considéré est

$$\rho = \frac{k^2 + 4p^2}{8p}.$$

Dans cette formule,  $k$  représente la corde et  $p$  la flèche de l'arc de cercle de rayon  $\rho$ .

La troisième méthode, la seule qui, comme je l'ai dit tantôt, ait été appliquée avec succès, consiste dans la mesure des angles d'inclinaison en deux points de la courbe très rapprochés l'un de l'autre.

Supposons que  $p_1$  et  $p_2$  (fig. 2) soient les deux points voisins, pris sur la courbe dont le rayon de courbure conserve la même valeur  $\rho$  en tous les points entre  $p_1$  et  $p_2$ , tandis que l'angle d'inclinaison de la courbe est représenté par  $\alpha$  en  $p_1$ , par  $\beta$  en  $p_2$ .  $MX$  est une abscisse

dans le système de coordonnées, qui est enregistré sous forme de réseau en même temps que la courbe, mais qui a été omis sur la figure, tandis que  $MY$ ,  $p_1q_1$  et  $p_2q_2$  sont des ordonnées.

On voit par la figure que

$$\sin \alpha = \frac{Mq_1}{\rho} \quad \text{et} \quad \sin \beta = \frac{Mq_2}{\rho}.$$

Posant donc  $Mq_2 - Mq_1 = \mathfrak{S}$ , il vient

$$\rho = \frac{\mathfrak{S}}{\sin \beta - \sin \alpha}. \quad (27)$$

Or, la valeur de  $\mathfrak{S}$  peut aisément être mesurée dans le réseau de millimètres carrés, tandis que les angles  $\alpha$  et  $\beta$  doivent être déterminés à l'aide de l'oculaire à réticule. J'ai déjà parlé au chapitre précédent de cet instrument et de la précision qu'il permet d'atteindre; à présent nous nous demandons encore dans quels cas la détermination de  $\rho$  peut avoir quelque utilité pratique.

Considérons encore une fois la formule (11):

$$q = crv + cm \frac{(1 + v^2)^{1/2}}{\rho}, \quad (11)$$

mais maintenant comme l'expression d'une courbe qui représente les vibrations amorties d'un fil de quartz fortement tendu. En tout point de retour de la courbe on doit poser  $v = 0$ . Pour un pareil point la formule devient donc

$$q = \frac{cm}{\rho},$$

ou

$$m = \frac{q}{c} \rho, \quad (28)$$

où la sensibilité  $c$  à une valeur exactement connue. Il suffirait donc de connaître  $q$  et  $\rho$  pour déduire une valeur de  $m$  de chaque point où le mouvement de la corde change de direction.

Mais ici se présente une difficulté pratique dans la rapidité avec laquelle  $\rho$  varie, même pour des valeurs de  $q$  qui ne sont pas très grandes. On doit donc donner à la durée  $\mathfrak{S}$  une valeur tellement petite

qu'il n'est plus possible de la mesurer avec une précision suffisante, du moins au moyen de notre installation pour cet usage, c. à d. du microscope muni de son oculaire à réticule. Il en résulte que la valeur de  $\rho$  est elle-même peu précise.

Nous concluons donc que la mesure de  $\rho$  est sans utilité pratique, quand il s'agit de mesurer la valeur de  $m$  dans le cas d'une corde fortement tendue. Du reste, dans ce cas la valeur de  $m$  a déjà été trouvée d'une manière satisfaisante à tous les égards, par une méthode décrite au chapitre 3.

Mais où la mesure de  $\rho$  acquiert une valeur pratique, c'est quand il s'agit de connaître la masse apparente de l'image d'une corde, qui a tracé sa courbe pendant qu'elle était faiblement ou médiocrement tendue <sup>1)</sup>. Dans l'analyse de diverses courbes on ne peut pas se contenter de déterminer une fois pour toutes la masse réelle du fil de quartz, puisque, comme nous l'avons vu plus haut et comme on s'en apercevra plus clairement encore dans la suite, la masse apparente de l'image varie notablement avec la tension du fil de quartz.

Enfin, je ferai remarquer encore que, si la vitesse  $v$  est grande, il en est de même des angles  $\alpha$  et  $\beta$ , ce qui fait que, pour une même différence de grandeur des angles, celle de leurs sinus va en diminuant. Et par là diminue aussi la précision avec laquelle on peut connaître  $\rho$ .

La détermination perd aussi de sa précision quand  $\rho$  devient très grand, car alors la différence entre  $\sin \alpha$  et  $\sin \beta$  diminue considérablement pour une même valeur de  $v$ . Mais ce désavantage est sans importance pratique, car, dans l'analyse d'une courbe, on peut poser la valeur de  $\rho$  égale à l'infini, sans commettre une grande erreur, dès que cette valeur dépasse une certaine limite.

## 6. ANALYSE DE QUELQUES COURBES.

Dans ce chapitre je communiquerai les résultats fournis par l'analyse de quelques courbes, obtenues en produisant brusquement, entre les extrémités du fil de quartz, une différence de potentiel connue et constante.

<sup>1)</sup> On verra au chapitre suivant comment on peut éviter, dans ce cas, de calculer séparément la valeur de  $\rho$ .



La première des courbes dont nous allons nous occuper a été enregistrée pendant que la tension du fil était assez faible, de sorte que le galvanomètre était assez sensible. Ordon. 1 mm. =  $1,87 \times 10^{-9}$  amp., ou bien sensibilité  $c = 535$ . La vitesse de la plaque sensible était  $V = 500$  mm. p. sec., de sorte que 1 mm. en abscisse =  $2\sigma$ .

Posons  $t = 0$  au moment où le courant électrique commence. Nous avons mesuré les angles d'inclinaison de la courbe aux instants  $t = 1\sigma$ ,  $2\sigma$ ,  $3\sigma$  etc. Dans le tableau suivant IX, on trouve dans la première colonne les valeurs de  $t$  exprimées en millièmes de seconde, et dans la seconde la valeur de la tangente  $v$  des angles d'inclinaison à ces instants.

Dans la 3<sup>me</sup> colonne sont données les valeurs du produit  $rcv$ , calculées de la manière suivante. Si la première partie de la courbe tourne sa concavité vers le haut, la deuxième partie tourne sa concavité vers le bas. A l'endroit du passage  $\rho = \infty$ . Or, en ce point on a, d'après la formule (13)

$$r = \frac{q}{cv} \quad (13)$$

ou

$$rc = \frac{q}{v},$$

de sorte que la valeur de  $rc$  peut être déduite de celles de  $q$  et  $v$  qui correspondent à l'endroit considéré. En tout autre point de la courbe la grandeur constante  $rc$  doit alors être multipliée par la valeur de  $v$  en ce point.

Dans la quatrième colonne on trouve les valeurs de  $q$ , obtenues par des mesures directes; ce sont les distances de l'image de la corde au deuxième état d'équilibre.

La cinquième colonne fournit les valeurs de  $q$ , telles qu'elles résultent de la formule

$$q = crv + cm \frac{tg \beta - tg \alpha}{g}, \quad (28a)$$

tandis que la sixième colonne fait connaître les différences entre les valeurs mesurées et calculées de  $q$ .

La formule (28a) a besoin de quelque explication. Elle a été obtenue en remplaçant, dans la formule (11), l'expression  $(1 + \frac{v^2}{\rho})^{1/2}$  par  $\frac{tg \beta - tg \alpha}{g}$ .

Tableau IX (corde 10, plaque A 22).

1	2	3	4	5	6
$t$ en millièmes de seconde	$v$	$rcv$	$q$ en mm. Mesuré	$q$ en mm. Calculé	Différence entre les valeurs mes. et calc. de $q$ en mm.
0	—	—	24,6	—	—
1	0,762	12,7	24,2	17,8	— 6,4
2	0,863	14,5	23,8	21,7	— 2,1
3	1,000	16,7	23,3	23,4	0,1
4	1,083	18,1	22,7	23,8	1,1
6	1,238	20,7	21,4	20,7	— 0,7
—	(1,236)	(20,7)	(20,7)	(20,7)	(0)
8	1,235	20,7	20,1	20,7	0,6
10	1,139	19,1	18,9	18,4	— 0,5
12	1,103	18,5	17,7	17,9	0,2
14	1,028	17,2	16,6	16,4	— 0,2
16	0,945	16,0	15,5	15,5	0
18	0,926	15,5	14,5	15,0	0,5
20	0,856	14,2	13,6	13,6	0
22	0,798	13,4	12,7	13,0	0,3
24	0,770	12,9	11,9	—	1,0
26	0,705	11,8	11,1	—	0,7
28	0,680	11,4	10,4	—	1,0
30	0,615	10,3	9,7	—	0,6
32	0,572	9,6	9,1	—	0,5
34	0,541	9,1	8,5	—	0,6
36	0,501	8,4	8,0	—	0,4
38	0,481	8,1	7,5	—	0,6
40	0,451	7,6	7,1	—	0,5
42	0,423	7,1	6,5	—	0,6
44	0,398	6,7	6,2	—	0,5
46	0,368	6,2	5,8	—	0,4
48	0,361	6,0	5,4	—	0,6
50	0,350	5,9	5,1	—	0,8
52	0,311	5,2	4,7	—	0,5
54	0,303	5,1	4,4	—	0,7
56	0,279	4,7	4,1	—	0,6
66	0,181	3,0	2,8	—	0,2
76	0,135	2,3	2,0	—	0,3
86	0,0945	1,6	1,5	—	0,1
96	0,0682	1,1	1,0	—	0,1

Tableau X (corde 10, plaque A 22).

1	2	3	4	5	6	7	8
$l$ en millièmes de seconde	$\varrho$ en mm.	$tg \alpha$	$tg \beta$	$\frac{tg \beta - tg \alpha}{\varrho}$	Différence entre $rcu$ et la valeur mesurée de $q$ en mm.	$\frac{tg \beta - tg \alpha}{\varrho}$ en mm.	Somme algébrique des valeurs des deux colonnes précédentes en mm.
1	1	(0,696) <sup>1)</sup>	0,836	0,167	— 11,5	5,1	— 6,4
2	1	0,762	1,000	0,238	— 9,3	7,2	— 2,1
3	1	0,863	1,083	0,220	— 6,6	6,7	0,1
4	2	0,863	1,238	0,187	— 4,6	5,7	1,1
6	—	—	—	(0)	— 0,7	(0)	— 0,7
8	—	—	—	(0)	0,6	(0)	0,6
10	2	1,235	1,103	— 0,066	0,2	— 0,7	— 0,5
12	2	1,139	1,028	— 0,055	0,8	— 0,6	0,2
14	2	1,103	0,945	— 0,079	0,6	— 0,8	— 0,2
16	2	1,028	0,926	— 0,051	0,5	— 0,5	0
18	2	0,945	0,856	— 0,045	1,0	— 0,5	0,5
20	2	0,926	0,798	— 0,064	0,6	— 0,6	0
22	2	0,856	0,770	— 0,043	0,7	— 0,4	0,3

<sup>1)</sup>  $\alpha$  est calculé ici d'après la formule  $\alpha = 2\gamma - \beta$ , où  $\gamma$  est l'angle d'inclinaison qui correspond à  $l = 1$ .

Ainsi que je l'ai déjà fait observer plus haut, l'expression  $\frac{(1 + v^2)^{3/2}}{\rho}$  ou  $\frac{d^2q}{dt^2}$  n'est autre que celle de l'accélération. Puisque la seule méthode que nous avons appliquée pour le calcul de  $\rho$  consistait dans la mesure des deux angles  $\alpha$  et  $\beta$  (voir fig. 2), nous pouvons, comme ces angles sont connus, trouver directement, au moyen de leurs tangentes, une expression approchée pour cette accélération.

La vitesse au point  $p_1$  (fig. 2) est donnée par  $tg \alpha$ , au point  $p_2$  par  $tg \beta$ . La différence des deux vitesses est donc  $tg \beta - tg \alpha$ . Si nous admettons que l'accélération reste constante pendant l'intervalle de temps  $\mathfrak{S}$ , cette accélération sera donnée par

$$\frac{tg \beta - tg \alpha}{\mathfrak{S}}.$$

En remplaçant la formule (11) par la formule (28a) nous simplifions considérablement les calculs. En premier lieu il est superflu de chercher les sinus des angles  $\alpha$  et  $\beta$ , tandis que les tangentes de ces angles, dont nous avons eu besoin pour déterminer  $rcv$ , sont déjà connues. D'autre part il n'est plus nécessaire de calculer les valeurs de  $(1 + v^2)^{1/2}$ .

Les données qui ont servi au calcul de l'accélération sont consignées au tableau X. On y trouve mentionnée, à la sixième colonne, la différence entre  $rcv$  et la valeur mesurée de  $q$ ; dans la septième colonne on trouve la valeur de l'expression  $cm \frac{tg \beta - tg \alpha}{\mathfrak{S}}$  et la dernière colonne contient la somme algébrique des valeurs contenues dans les colonnes 6 et 7.

Si la précision de nos mesures avait été absolue, les valeurs de la colonne 8 auraient toutes dû être nulles.

Dans le calcul des tableaux IX et X j'ai négligé la correction que l'on devrait apporter quand une division en abscisse n'a pas la même grandeur qu'en ordonnée. J'ai donc admis que le réseau se compose réellement de carrés exacts, c. à d. que  $d = 1$ . Cette supposition n'a pas d'influence sur les valeurs calculées de  $rcv$ , puisque l'inexactitude faite sur  $r$  est compensée par celle sur  $v$ ; mais elle influe au contraire sur la valeur de  $\frac{tg \beta - tg \alpha}{\mathfrak{S}}$ . Toutefois, les différences ne sont pas telle-

ment grandes qu'il soit nécessaire d'apporter la correction; l'analyse générale n'en est pas modifiée.

Les résultats des mesures et des calculs, mentionnés numériquement dans le tableau IX, peuvent être rendus plus clairs par une représentation graphique. Dans la figure 3, qui correspond au tableau IX, le réseau des millimètres carrés est agrandi environ 2 fois. Une division en abscisses =  $2\sigma$ ; une division en ordonnées =  $1,87 \times 10^{-9}$  amp.

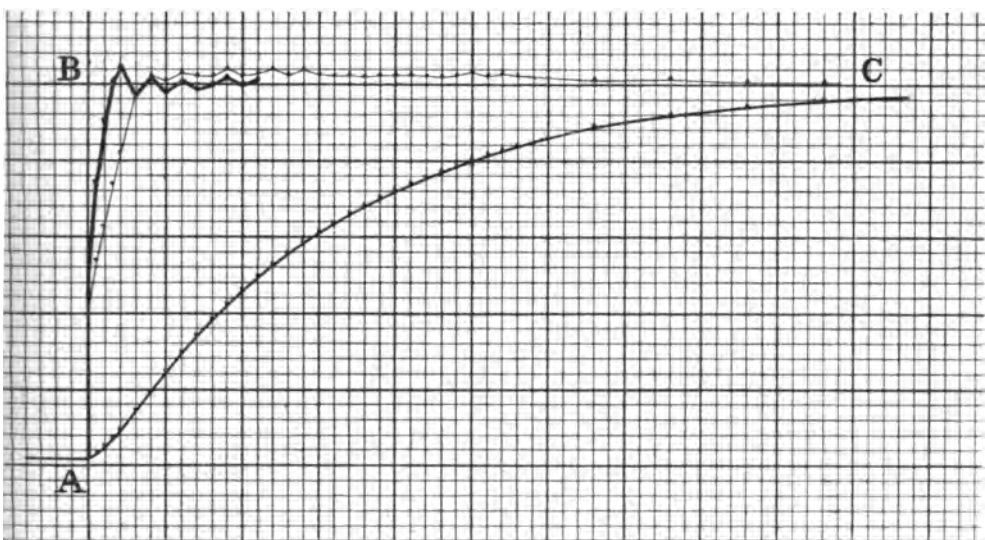


Fig. 3.

Corde n°. 10, fotogr. A 22, tabl. IX et X.

Absc. 1 div. =  $2\sigma$ , ordon. 1 div. =  $1,87 \times 10^{-9}$  amp.

La ligne à courbure régulière, d'épaisseur moyenne, représente la courbe enregistrée. A l'instant  $t = 0$  le courant constant est lancé dans le galvanomètre. Une analyse idéale, absolument exacte, conduirait à la construction de deux lignes droites, dont la première s'élèverait perpendiculairement en *A* jusqu'en *B*, tandis que la seconde s'étendrait de *B* vers *C*. Les résultats de l'analyse réelle, d'après la colonne 5 du tableau IX, sont représentés par la grosse ligne, tandis que la ligne mince représente les valeurs de  $rcv$  suivant la colonne 3.

Pour la masse apparente  $m$  nous avons introduit deux valeurs différentes: pour les 4 premiers millièmes de seconde nous avons posé

$m = 0,0567$ , soit une valeur 6 fois plus grande que celle que nous avons trouvée au chapitre 3. Aux instants  $t = 6\sigma$  et  $t = 8\sigma$   $m$  est sans influence puisqu'à ces moments on peut poser  $\rho = \infty$ . A partir de  $t = 10\sigma$  nous avons de nouveau tenu compte de  $m$ , mais nous lui avons attribué cette fois-ci la valeur 0,0187 qui n'est que le double de celle du chapitre 3.

Si l'on ne fait usage que d'une seule valeur de  $m$ , les résultats de la construction sont beaucoup moins satisfaisants, et l'on est en droit de se demander si après tout l'analyse toute entière ne doit pas être considérée comme sans valeur, puisque nous nous trouvons dans l'impossibilité d'attribuer à  $m$  une valeur constante.

A ce propos nous devons toutefois remarquer que, comme nous le verrons encore plus clairement tout à l'heure, la variation dans la valeur de  $m$  n'a d'importance que lorsque le galvanomètre est très sensible, donc quand le fil de quartz est faiblement tendu. D'ailleurs, même dans l'état de sensibilité le plus grand du galvanomètre, une notable partie de l'analyse peut encore être appliquée avec fruit. En effet, une courbe comme celle que l'on obtient dans mainte recherche électrophysiologique se composera toujours pratiquement de portions à courbure différente, et présentera un certain nombre de points où l'on peut poser  $r = \infty$ , c. à d. où l'accélération est nulle. Or, en tous ces points on n'a pas à tenir compte de  $m$ . Et, comme on peut mesurer  $r$  avec grande précision, dans ces cas l'analyse donnera des résultats satisfaisants.

En outre, partout où la courbure n'est pas trop forte et où en même temps l'angle d'inclinaison n'est pas trop grand, — dans notre cas cela se présente déjà en tous les points qui sont marqués plus tard que 0,004 sec. après la fermeture du courant —, l'analyse que nous venons de développer pourra être appliquée avec succès, ainsi qu'on le reconnaît suffisamment au tableau IX et à la fig. 3. On doit alors introduire une valeur de  $m$  en rapport avec la tension du fil de quartz.

La raison pour laquelle la valeur de  $m$  varie en général avec la tension du fil de quartz sera examinée de plus près au chapitre 8. Mais nous avons à nous demander ici pourquoi  $m$  peut varier, alors même que la sensibilité du galvanomètre, donc aussi la tension du fil de quartz, restent invariables. Pour expliquer ce fait imprévu et quelque peu déconcertant, j'ai cherché en premier lieu s'il y aurait par hasard des erreurs dans les mesures, erreurs qui auraient pu provenir d'une défor-

mation photographique du bord du fil de quartz, déjà peu net, dans une forte inflexion de la courbe. Mais les erreurs qui en peuvent résulter sont bien trop faibles pour donner l'explication du phénomène; elles sont d'ailleurs contrebalancées pour la plus grande partie dans le contrôle que l'on obtient, en comparant les mesures faites sur le bord supérieur de l'image avec celles faites sur le bord inférieur.

L'explication la plus plausible doit être cherchée, à ce qu'il me semble, dans un défaut d'uniformité du champ magnétique. La portion moyenne du fil de quartz est placée entre les objectifs des microscopes, où l'intensité du champ magnétique est très faible en comparaison du champ dans lequel se trouvent les autres portions du fil. La force pondéromotrice qui écarte le fil de quartz de sa position d'équilibre, quand il est traversé par un courant, est donc plus faible au milieu de la corde qu'à ses extrémités. Ce sont en quelque sorte les extrémités qui entraînent la partie moyenne, et par là il devient compréhensible que, quand le fil de quartz est faiblement tendu, le déplacement de la portion moyenne a lieu un peu trop tard.

Mais, à mesure que la tension augmente, le mouvement devient de plus en plus uniforme sur toute la longueur du fil. Voilà comment nous pouvons nous attendre à ce que les valeurs que l'on doit introduire pour  $m$  deviennent de plus en plus égales entr'elles, à mesure que le galvanomètre est rendu moins sensible.

Dans les tableaux XI et XII, et la figure 4 correspondante, je donne encore l'analyse d'une courbe tracée par la corde n°. 14. Les tableaux et la figure peuvent se passer d'explication, puisqu'ils sont en tous points comparables à ceux pour la corde n°. 10. Nous avons de nouveau  $V = 500$ , de sorte que 1 mm. en abscisse =  $2\sigma$ . Puis  $c = 582$ , donc 1 mm. en ordonnée =  $1,72 \times 10^{-9}$  amp. Pour  $m$  j'ai pris la valeur 0,037 dans les cinq premiers millièmes de seconde, une valeur qui est au moins 10 fois aussi grande que celle du chapitre 3. Pour  $t = 6\sigma$  et  $t = 7\sigma$ ,  $m$  n'a pas d'influence. A partir de  $t = 8\sigma$  j'ai de nouveau tenu compte de  $m$  et je lui ai attribué comme valeur 0,00688, soit 1,9 fois la valeur admise au chapitre 3.

Quelques autres courbes, qui ont également été enregistrées par le galvanomètre dans un état sensible, ont fourni par l'analyse des figures tout à fait analogues aux figures 3 et 4. Il sera donc inutile d'en parler.

Je désire cependant communiquer encore les résultats de l'analyse d'une courbe, qui a été obtenue dans un état moins sensible du galvano-

Tableau XI (corde 14, plaque A 132).

1	2	3	4	5	6
$t$ en millièmes de seconde	$v$	$rcv$	$q$ en mm. Mesuré	$q$ en mm. Calculé	Différence entre les valeurs mes. et calc. de $q$ en mm.
0	—	—	32,7	—	—
1	1,664	18,8	31,9	27,0	— 4,9
2	1,872	21,2	31,0	29,9	— 1,1
3	2,069	23,4	30,0	30,8	0,8
4	2,215	25,0	29,2	29,7	0,5
5	2,290	25,9	28,0	28,4	0,4
6	2,332	26,4	26,9	26,4	— 0,5
—	(2,332)	(26,4)	(26,4)	(26,4)	(0)
7	2,332	26,4	25,9	26,4	0,5
8	2,204	25,0	25,0	24,5	— 0,5
10	2,087	23,6	23,0	23,0	0
12	1,881	21,3	21,1	20,6	— 0,5
14	1,753	19,8	19,5	19,2	— 0,3
16	1,613	18,3	17,9	17,9	0
18	1,511	17,1	16,5	16,7	0,2
20	1,418	16,0	15,1	15,5	0,4
22	1,280	14,5	13,9	14,0	0,1
24	1,179	13,3	12,8	13,0	0,2
26	1,111	12,6	11,7	12,3	0,6
28	1,032	11,7	10,7	11,4	0,7
30	0,942	10,7	9,9	—	0,8
32	0,848	9,6	9,0	—	0,6
34	0,821	9,3	8,2	—	1,1
36	0,751	8,5	7,5	—	1,0
38	0,676	7,7	6,9	—	0,8
40	0,635	7,2	6,3	—	0,9
42	0,563	6,4	5,8	—	0,6
44	0,504	5,7	5,2	—	0,5
46	0,456	5,2	4,8	—	0,4
48	0,423	4,8	4,4	—	0,4
50	0,382	4,3	4,0	—	0,3
52	0,350	4,0	3,7	—	0,3
56	0,304	3,4	3,1	—	0,3
60	0,254	2,9	2,6	—	0,3
70	0,151	1,7	1,7	—	0



Tableau XII (corde 14, plaque A 132).

1	2	3	4	5	6	7	8
$t$ en millièmes de seconde	$\varrho$ en mm.	$tg \alpha$	$tg \beta$	$\frac{tg \beta - tg \alpha}{\varrho}$	Différence entre $rcv$ et la valeur mesurée de $q$ en mm.	$\frac{tg \beta - tg \alpha}{\varrho}$ en mm.	Somme algébriques valeurs des deux colonnes précédentes en mm.
1	1	(1,488) <sup>1)</sup>	1,872	0,384	— 13,1	8,2	— 4,9
2	1	1,664	2,069	0,405	— 9,8	8,7	— 1,1
3	1	1,872	2,215	0,343	— 6,6	7,4	0,8
4	1	2,069	2,290	0,221	— 4,2	4,7	0,5
5	1	2,215	2,332	0,117	— 2,1	2,5	0,4
6	—	—	—	(0)	— 0,5	(0)	— 0,5
7	—	—	—	(0)	0,5	(0)	0,5
8	2	2,332	2,087	— 0,122	0	— 0,5	— 0,5
10	2	2,204	1,881	— 0,161	0,6	— 0,6	0
12	2	2,087	1,753	— 0,167	0,2	— 0,7	— 0,5
14	2	1,881	1,613	— 0,134	0,3	— 0,6	— 0,3
16	2	1,753	1,511	— 0,121	0,4	— 0,4	0
18	2	1,613	1,418	— 0,097	0,6	— 0,4	0,2
20	2	1,511	1,280	— 0,115	0,9	— 0,5	0,4
22	2	1,418	1,179	— 0,119	0,6	— 0,5	0,1
24	2	1,280	1,111	— 0,084	0,5	— 0,3	0,2
26	2	1,179	1,032	— 0,073	0,9	— 0,3	0,6
28	2	1,111	0,942	— 0,084	1,0	— 0,3	0,7

<sup>1)</sup> Ici aussi  $\alpha$  a été calculé au moyen de la formule  $\alpha = 2\gamma - \beta$ ; voir la note au dessous du tableau X.

mètre. Les nombres qui s'y rapportent sont communiqués aux tableaux XIII et XIV qui, comme la figure 5 correspondante, sont dressés tout à fait de la même manière que les tableaux et les figures qui précèdent. C'est une courbe fournie par la corde 14, tracée pendant qu'un mégohm

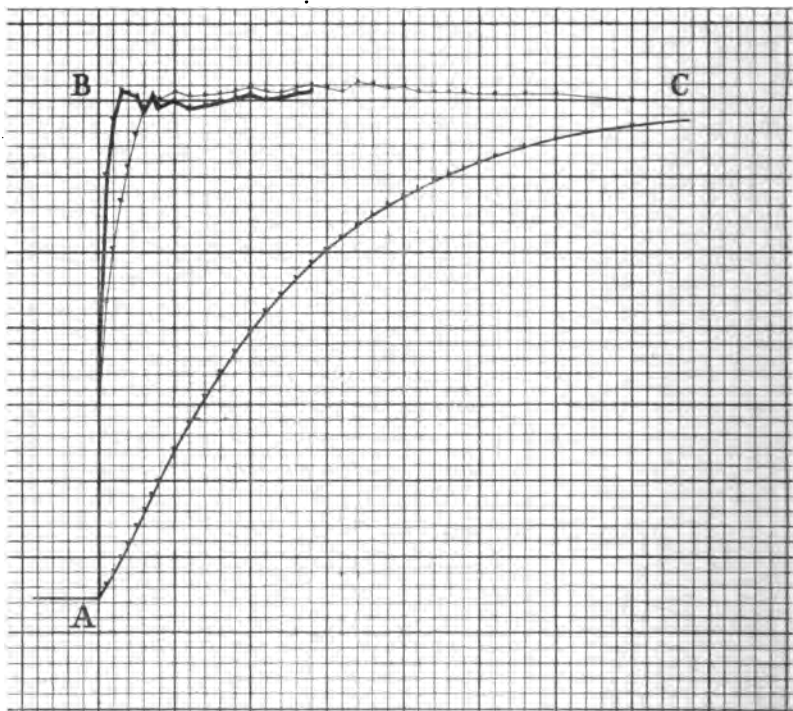


Fig. 4.

Corde n° 14, fotogr. A 132, tabl. XI et XII  
Absc. 1 div. =  $2\sigma$ , ordon. 1 div. =  $1,72 \times 10^{-9}$  amp.

était intercalé dans le circuit du galvanomètre. Nous avons ici  $c = 115,2$ , de sorte que 1 mm. en ordonnée =  $8,67 \times 10^{-9}$  amp., tandis que 1 mm. en abscisse =  $2\sigma$ .

Ici on peut admettre pour  $m$  une valeur constante, qui est 1,45 fois plus grande que celle que l'on doit introduire quand la corde est fortement tendue.

Nous voyons que la plupart des points examinés se laissent calculer

Tableau XIII (corde 14, plaque A 125).

1	2	3	4	5	6
$t$ en millièmes de seconde	$v$	$rcv$	$q$ en mm. Mesuré	$q$ en mm. Calculé	Différence entre les valeurs mes. et calc. de $q$ en mm.
0	—	—	30,6	—	—
0,5	10,78	18,2	28,4	22,2	— 6,2
1	12,71	21,45	25,6	24,2	— 1,4
1,5	13,15	22,2	22,2	(22,2)	(0)
2	12,71	21,45	19,3	18,7	— 0,6
2,5	10,89	18,4	17,0	15,2	— 1,8
3	10,02	16,9	14,2	14,3	0,1
3,5	8,71	14,7	12,0	11,7	— 0,3
4	7,50	12,65	10,2	10,1	— 0,1
5	5,700	9,6	7,3	7,8	0,5
6	4,504	7,6	4,9	6,0	1,1
7	3,078	5,2	3,3	3,9	0,6
8	2,251	3,8	2,1	3,0	0,9
9	1,688	2,85	1,2	2,1	0,9
10	1,163	2,0	0,6	1,4	0,8
11	0,740	1,2	0,2	0,8	0,6

Tableau XIV (corde 14, plaque A 125).

1	2	3	4	5	6	7	8
$t$ en millièmes de seconde	$g$ en mm.	$tg \alpha$	$tg \beta$	$\frac{tg \beta - tg \alpha}{g}$	Différence entre $rcv$ et la valeur mesurée de $g$ en mm.	$\frac{tg \beta - tg \alpha}{g}$ en mm.	Somme algébrique des valeurs des deux colonnes précédentes en mm.
0,5	0,5	(9,36) <sup>1)</sup>	12,71	6,70	- 10,2	4,0	- 6,2
1	0,5	10,78	13,15	4,74	- 4,2	4,8	- 1,4
1,5	—	—	—	(0)	(0)	(0)	(0)
2	0,5	13,15	10,89	- 4,52	2,1	- 2,7	- 0,6
2,5	0,5	12,71	10,02	- 5,38	1,4	- 3,2	- 1,8
3	0,5	10,89	8,71	- 4,36	2,7	- 2,6	0,1
3,5	0,5	10,02	7,50	- 5,04	2,7	- 3,0	- 0,3
4	1	10,02	5,700	- 4,32	2,5	- 2,6	- 0,1
5	1	7,50	4,504	- 3,00	2,3	- 1,8	0,5
6	1	5,700	3,078	- 2,622	2,7	- 1,6	1,1
7	1	4,504	2,251	- 2,253	1,9	- 1,3	0,6
8	1	3,078	1,688	- 1,390	1,7	- 0,8	0,9
9	1	2,251	1,163	- 1,088	1,6	- 0,7	0,9
10	1	1,688	0,740	- 0,948	1,4	- 0,6	0,8
11	1	1,163	(0,439) <sup>2)</sup>	- 0,724	1,0	- 0,4	0,6

1) Calculé d'après la note sous le tableau X.

2) Calculé d'une façon analogue au premier  $\alpha$  de ce tableau.

avec une erreur moindre qu'un mm., et qu'après  $1\sigma$  déjà la correction peut être apportée avec une précision assez grande. Après  $1\sigma$  l'erreur

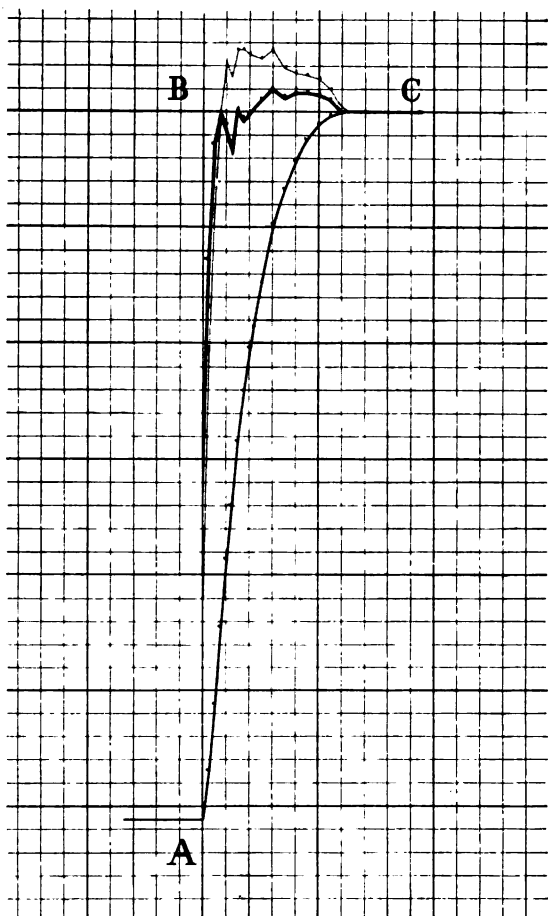


Fig. 5.

Corde n° 14, fotogr. A 125, tabl. XIII et XIV.

Abse. 1 div. =  $2\sigma$ , ordon. 1 div. =  $8,67 \times 10^{-9}$  amp.

est de 1,4 sur un écart total de 30,6 mm, soit 4,6%. Il est prouvé par là que l'analyse de la courbe permet de déterminer les intensités réelles du courant, à partir de  $1\sigma$  après la fermeture et puis successi-

vement de  $0,5 \sigma$  en  $0,5 \sigma$ ; la sensibilité du galvanomètre étant  $c = 115,2$ , pour laquelle 1 mm. d'écart correspond à un courant de  $8,67 \times 10^{-9}$  amp.

Les durées précédentes peuvent encore être considérablement raccourcies, selon toute probabilité, en augmentant la vitesse du mouvement de la plaque photographique. Pour tracer les courbes dont il est question dans ce travail, nous avons presque toujours donné au châssis une vitesse de 500 mm. par seconde, mais il est évident qu'en perfectionnant le mécanisme on pourra atteindre des vitesses plus grandes. Nous sommes parvenus dernièrement à obtenir des mouvements très réguliers avec une vitesse de 1 m. par sec.

Je rappellerai encore, pour finir ce chapitre, que l'analyse d'une courbe est nécessaire uniquement quand on désire mesurer des courants très faibles en un temps très court. Dès qu'il est permis de rendre le galvanomètre moins sensible, on peut, en appliquant une méthode d'amortissement que j'ai décrite antérieurement, obtenir des courbes qui fournissent immédiatement l'intensité exacte du courant en moins de  $1 \sigma$ .

#### 7. MESURES ABSOLUES DE LA MASSE DE LA CORDE ET DE LA RÉSISTANCE À SON MOUVEMENT.

Du moment que l'on connaît la masse apparente  $m$  de l'image de la corde dans le système millimètre-microampère, il n'est pas bien difficile d'exprimer en grammes la véritable masse de la corde. A cet effet nous devons commencer par exprimer, dans la formule (7), les valeurs de  $T$  et  $c$  en unités ordinaires du système [C. G. S.]; mais nous devons ensuite tenir compte de cette circonstance que le milieu de la corde, donc aussi l'image, a il est vrai un mouvement de va et vient en ligne droite, mais que le mouvement du fil de quartz tout entier a un caractère beaucoup plus compliqué.

Nommons  $m_1$  la masse réelle de la corde en grammes,  $T_1$  la période en secondes et  $c_1$  la sensibilité exprimée en centimètres d'écart par dyne; alors

$$m_1 = m \times \left(\frac{T_1}{T}\right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8}. \quad (29)$$

Le facteur  $\frac{\pi^2}{8}$  résulte de la circonstance que nous venons de mentionner. La méthode suivant laquelle ce facteur a été déterminé, nous la communiquerons après que nous aurons parlé de la *tension de la corde*; pour le moment nous nous occuperons des valeurs de  $\frac{T_1}{T}$  et  $\frac{c}{c_1}$ .

$T$  représente le temps en millimètres, et la vitesse du châssis est de  $V$  mm. par sec. Exprimé en secondes le temps est donc

$$T_1 = \frac{T}{V},$$

d'où

$$\frac{T_1}{T} = \frac{1}{V}. \quad (30)$$

Pour déterminer la valeur de  $\frac{c}{c_1}$ , nous devons tenir compte du grossissement  $b$ , de l'intensité  $H$  du champ magnétique et de la longueur  $l$  de la corde.

$H$  est exprimé en unités [C. G. S.] et  $l$  en centimètres.

Ainsi que je viens de le dire,  $c$  est la sensibilité exprimée en millimètres d'écart de l'image par microampère, tandis que  $c_1$  est la sensibilité en centimètres d'écart du milieu de la corde elle-même, par dyne.

La force qui fait dévier le fil de quartz, lorsqu'il est traversé par un courant d'un microampère, est de  $\frac{Hl}{10^7}$  dynes. Il s'ensuit que

$$c = c_1 \times \frac{Hl}{10^7} \times 10 b,$$

d'où

$$\frac{c}{c_1} = \frac{Hlb}{10^6}. \quad (31)$$

Les formules (29), (30) et (31) permettent maintenant d'exprimer  $m_1$  au moyen de  $m$ ; on trouve notamment

$$m_1 = \frac{\pi^2}{8} m \times \frac{Hlb}{10^6 V^2}. \quad (32)$$

La précision, avec laquelle on peut calculer  $m_1$  en grammes, dépend

évidemment en premier lieu du degré de précision auquel  $m$  est connu en unités  $[mm - \mu A]$ ; elle dépend ensuite de la précision des valeurs de  $H$ ,  $l$ ,  $b$  et  $V$ . La dernière grandeur figure au carré dans la formule (32) et aurait ainsi une influence prépondérante. Mais nous avons vu que notre dispositif pour l'enregistrement des temps fonctionne avec une telle perfection, qu'il est permis de négliger les erreurs commises sur  $V$ .

Les grandeurs  $l$  et  $b$  aussi se laissent déterminer d'une façon suffisamment exacte, et pour  $H$  nous introduirons la valeur que nous avons trouvée au chapitre 4, savoir 17600 [C. G. S.].

Je crois pouvoir évaluer à quelques pourcents seulement l'erreur commise sur la valeur absolue de  $m_1$ .

Dans la formule (32):

$$\begin{aligned} H &= 17600 \\ l &= 12,7 \\ b &= 660 \\ V &= 500; \end{aligned}$$

il résulte de là que

$$m_1 = 7,28 \times 10^{-4} m. \quad (33)$$

Au chapitre 3 nous avons trouvé:

$$\begin{array}{ll} \text{pour la corde n}^\circ. 10: m = 9,4 \times 10^{-3} [mm - \mu A] \\ \text{,, ,, 13: } m = 6,9 \times 10^{-3} \text{ ,,} \\ \text{,, ,, 14: } m = 3,6 \times 10^{-3} \text{ ,,} \end{array}$$

Au moyen de la formule (33), nous déduisons de là les masses suivantes des cordes en unités absolues:

$$\begin{array}{ll} \text{pour la corde n}^\circ. 10: m_1 = 6,85 \times 10^{-6} \text{ grammes.} \\ \text{,, ,, 13: } m_1 = 5,02 \times 10^{-6} \text{ ,,} \\ \text{,, ,, 14: } m_1 = 2,62 \times 10^{-6} \text{ ,,} \end{array}$$

Je dirai en passant que, pour enregistrier des sons, nous faisons usage d'une corde très légère et très courte: un fil de quartz de 2,5 cm. de longueur et épais de  $1\mu$ , dont le poids peut être évalué à environ  $1,5 \times 10^{-7}$  g.

De la longueur  $l$ , du diamètre  $d$  du fil de quartz non encore recou-



vert d'argent et du poids spécifique du quartz nous déduisons le poids du fil:

$$g = \frac{d^2}{4} \pi l s.$$

Vu l'incertitude affectant la valeur de  $d$ , ce poids n'est pas connu avec grande précision. Néanmoins, en rapport avec la valeur de  $m$ , il nous permet de juger d'une manière globale des rapports des poids de quartz et d'argent. Nous trouvons notamment, comme rapport de ces poids:

corde 10 :	1 de quartz sur	3,5 d'argent
„ 13 :	1	„ 6,4 „
„ 14 :	1	„ 2,4 „

Occupons-nous maintenant d'exprimer en unités absolues la résistance au mouvement de la corde. D'après la définition que nous en avons donnée plus haut,  $r$  est la résistance apparente au mouvement du fil, exprimée en microampères, lorsque l'image du fil se déplace avec une vitesse de 1 mm. de longueur par mm. de temps.

Nous nommerons  $r'$  la résistance au mouvement en dynes, lorsque le milieu de la corde se meut avec une vitesse de 1 cm. par seconde.

La première unité de résistance se rapporte à un champ d'intensité  $H$ , une longueur  $l$  du fil de quartz, un grossissement  $b$  et une vitesse de déplacement  $V$  du tableau d'enregistrement.

Comme une force de  $1 \mu A$  équivaut à  $\frac{Hl}{10^7}$  dynes, nous pouvons écrire

$$r' = r \times \frac{Hl}{10^7} \times \frac{10b}{V},$$

ou bien

$$r' = r \times \frac{Hlb}{10^6 V}. \quad (34)$$

Introduisant encore une fois les valeurs de  $H$ ,  $l$ ,  $b$  et  $V$ , données plus haut, il vient

$$r' = 0,295 r. \quad (35)$$

Il est inutile de donner ici en mesure absolue les valeurs de l'amortissement électromagnétique. Ces valeurs ont été communiquées au chapitre 4, où elles ont servi pour déterminer exactement la valeur

de *H*. Les valeurs  $r_a$  de l'amortissement par l'air doivent, au contraire, être communiquées encore en mesure absolue.

Au chapitre 4 nous avons trouvé pour cet amortissement :

pour la corde n°.	10:	$r_a = 0,0193$	[ <i>mm</i> — $\mu A$ ]
„	„	13:	$r_a = 0,0174$ „
„	„	14:	$r_a = 0,0157$ „

Nous déduisons de là, au moyen de la formule (35):

pour la corde n°.	10:	$r'_a = 0,00569$	dynes
„	„	13:	$r'_a = 0,00513$ „
„	„	14:	$r'_a = 0,00463$ „

Il y aurait, me semble-t-il, quelque intérêt à comparer ces valeurs avec celles que l'on peut calculer au moyen de la théorie cinétique des gaz. N'oublions pas toutefois que nous avons compris sous le symbole  $r'_a$  non seulement l'amortissement par l'air, mais quelques autres causes d'amortissement encore.

Ces causes sont au nombre de trois :

1°. Si le champ magnétique est irrégulier, il peut se produire des courants tourbillonnaires de *FOUCAULT* dans la couche d'argent, durant le mouvement de la corde.

2°. Si la corde est para- ou diamagnétique, elle peut provoquer par son mouvement des courants induits dans le fer des pièces polaires.

3°. Même une corde dépourvue de magnétisme peut, quand elle est traversée par un courant et qu'elle se meut, induire un mouvement électrique dans les pièces polaires.

Mais ces trois causes sont tellement faibles, qu'elles peuvent probablement être négligées vis à vis de l'amortissement produit par l'air.

## 8. LA TENSION DU FIL DE QUARTZ.

Pour déterminer en toutes circonstances la tension du fil de quartz, nous commencerons par considérer un cas particulier, notamment celui où le fil est fortement tendu et placé dans toute son étendue dans un champ magnétique homogène. Un courant constant, lancé à travers le galvanomètre, produit un écart permanent du milieu du fil, qui prend dans ces circonstances la forme d'une chaînette.

Si nous nommons  $u_1$  l'écart en question et  $i_1$  la force pondéromotrice qui agit sur le fil, la tension est

$$S = \frac{i_1 l}{8 u_1}. \quad (36)$$

Dans cette formule  $S$  et  $i_1$  sont exprimés en dynes, tandis que l'écart  $u_1$  et la longueur  $l$  le sont en centimètres.

Or,

$$\frac{u_1}{i_1} = c_1 \quad (37)$$

lorsque  $c_1$  signifie la sensibilité du galvanomètre, exprimée en centimètres d'écart du milieu du fil par dyne, ainsi que nous l'avons déjà vu à propos de la formule (29).

Des formules (36) et (37) il résulte que

$$S = \frac{l}{8 c_1}. \quad (38)$$

Et de (31) et (38) nous déduisons que la tension est

$$S = \frac{H l^2 b}{8 \times 10^6 c}. \quad (39)$$

Substituons de nouveau pour  $H$ ,  $l$  et  $b$  leurs valeurs:  $H = 17600$ ,  $l = 12,7$ ,  $b = 660$ ; nous trouvons alors  $S = 234 \times \frac{1}{c}$  dynes, un résultat qui, converti en grammes, nous apprend que

$$S = 0,239 \times \frac{1}{c} \text{ grammes.} \quad (40)$$

Nous voyons par ces formules que la tension est inversement proportionnelle à la sensibilité.

Pour une sensibilité  $c = 1$ , la tension serait de 239 mg. Si nous admettons avec M. THRELFALL <sup>1)</sup> qu'un mince fil de quartz est capable de supporter un poids de 100 kg. par mm<sup>2</sup>., avec une corde de 2,39  $\mu^2$  de section ou de 1,75  $\mu$  de diamètre la sensibilité du galvanomètre peut

<sup>1)</sup> *Phil. Mag.*, 30, (5), 99, 1890.

être abaissée à  $c = 1$ , c. à d. à 1 mm. d'écart par microampère, sans danger de rupture du fil. La plus forte tension que nous ayons appliquée, avec la corde n<sup>o</sup>. 14, correspondait à une sensibilité de 1 mm. d'écart pour  $3 \times 10^{-7}$  amp., soit  $c = 3,3$ , le diamètre de la corde étant  $1,7 \mu$ .

Il résulte des données précédentes que cette plus haute tension est encore trois fois plus faible que le maximum que le fil est capable de supporter. Remarquons d'ailleurs que cette résistance du fil est calculée uniquement pour le quartz, sans tenir compte de la couche d'argent qui pourrait contribuer quelque peu à augmenter cette résistance.

Sans couche d'argent la corde n<sup>o</sup>. 10 a un diamètre de  $2,4 \mu$ . D'après cela cette corde pourrait être tendue au point que la sensibilité du galvanomètre serait réduite à un minimum de  $c_{\min.} = 0,529$ . Le maximum de sensibilité pratiquement utilisable est  $c_{\max.} = 10^5$ . Le rapport  $\frac{c_{\max.}}{c_{\min.}} = 1,89 \times 10^5$  fait connaître la variation possible de la sensibilité, une variation qui est incontestablement énorme.

Cette valeur de  $c_{\max.}$  nous fournit l'occasion de parler de la tension correspondante  $S_{\min.}$  D'après la formule (40) nous aurions, pour  $c = 10^5$ , une tension de  $2,39 \times 10^{-6}$  grammes; or, cette valeur est évidemment absurde, puisque le poids de la corde n<sup>o</sup>. 10,  $6,55 \times 10^{-3}$  g., est presque trois fois plus élevé, et qu'en aucun cas la tension d'une corde tendue verticalement ne saurait devenir plus petite que son propre poids. Mais l'absurdité de ce résultat s'explique aisément; nous devons songer, en effet, que la formule (40) suppose que le fil de quartz est fortement tendu et se comporte donc réellement comme la corde d'un instrument, une supposition qui a réellement servi de point de départ pour le calcul de la tension.

Des résultats obtenus nous devons conclure, qu'à faible tension le fil de quartz ne se comporte plus comme une corde. Il y a même des données suffisantes pour prouver que le mouvement du fil de quartz n'est pas encore parfaitement analogue à la vibration d'une corde quand la sensibilité est réduite à  $c = 100$ , c. à d. quand la tension est au moins 300 fois plus grande que le poids même du fil.

Nous ne pouvons pas perdre de vue que, en dehors de l'influence de l'appareil tenseur, il y a plusieurs forces qui agissent sur le fil de quartz. Quand le fil est tellement mince qu'il est permis de négliger

son élasticité, et qu'il faut uniquement tenir compte de la pesanteur, en l'absence de toute force d'extension il prend la forme d'une chaînette. S'il est paramagnétique, dans un champ magnétique puissant, qui n'est d'ailleurs jamais parfaitement homogène, il dévie vers un des pôles. Et quand il n'est pas permis de négliger son élasticité, il prendra des formes qui seront déterminées par la position et la direction des extrémités aux points d'attache; en même temps une certaine torsion autour de l'axe longitudinal pourra faire sentir son influence.

Quand on augmente graduellement la tension du fil en déplaçant vers le haut la vis à laquelle est fixée l'extrémité supérieure, il est aisé d'observer au microscope l'instant où le fil est devenu rectiligne. Avant cet instant, et pendant le maniement de l'appareil tenseur, le milieu du fil se déplace sensiblement dans un plan horizontal. Une fois que le fil est rectiligne, son extension produit un déplacement du point milieu vers le haut, notamment égal à la moitié du déplacement de l'extrémité supérieure. Une fois que le fil est rectiligne, il suffira d'une faible augmentation de la tension pour le forcer à se mouvoir comme une corde tendue.

Les résultats du calcul relatif à la tension du fil de quartz sont d'accord avec le rapport qui existe entre cette tension et la distance des deux extrémités du fil. On pouvait admettre pour la plupart des fils de quartz qu'ils étaient tout juste à la limite d'être tendus, lorsque leur sensibilité correspondait à 1 mm. environ pour  $10^{-8}$  amp., donc  $c = 100$ . Dans cet état, des variations très faibles dans la distance des extrémités du fil entraînent déjà de fortes variations dans la sensibilité. Par contre, quand la distance entre les extrémités du fil est diminuée ou augmentée au point que la sensibilité est ou bien considérablement augmentée, p. ex. jusqu'à 1 mm. d'écart pour  $10^{-10}$  amp., ou bien considérablement diminuée, p. ex. jusqu'à 1 mm. pour  $10^{-7}$  amp., les circonstances sont changées. Alors des déplacements relativement grands que l'on donne à l'extrémité supérieure du fil de quartz, au moyen du dispositif pour la tension, n'entraînent plus que des changements relativement faibles de la sensibilité.

La sensibilité du fil une fois tendu subit une augmentation qui est inversement proportionnelle à l'augmentation de longueur. C'est ainsi que pour le fil n°. 13 une première extension de  $100 \mu$  abaisse la sensibilité de 100 à 10, tandis qu'une seconde extension de  $100 \mu$  l'abaisse de 10 à 5. Les sensibilités sont inversement proportion-

nelles aux tensions, de sorte que nous pouvons dire que les accroissements de la tension sont proportionnels aux accroissements de la longueur, ainsi qu'on peut du reste l'attendre d'un fil élastique tendu. Pour des accroissements de longueur qui sont entr'eux comme  $0 : 1 : 2$ , les accroissements de tensions sont entr'eux comme  $\left(\frac{1}{100}\right) : \frac{1}{10} : \frac{1}{5}$  ou comme  $\left(\frac{1}{10}\right) : 1 : 2$ .

Passons maintenant à la déduction du facteur  $\frac{\pi^2}{8}$  dans la formule (29).

Nous supposerons de nouveau que la corde est fortement tendue et se trouve toute entière dans un champ magnétique homogène.

Suivant les lois qui régissent les vibrations d'une corde, on a

$$S = \frac{4 l m_1}{\tau_1^2}$$

quand  $\tau_1$  est la période en secondes pour le cas où il n'y a pas d'amortissement, tandis que, comme nous l'avons déjà vu plus haut,  $S$  est la tension en dynes,  $l$  la longueur en centimètres et  $m_1$  la masse réelle de la corde en grammes.

Or, d'après la formule (38),  $S = \frac{l}{8 c_1}$ , de sorte que nous pouvons écrire

$$\frac{4 l m_1}{\tau_1^2} = \frac{l}{8 c_1},$$

ou bien

$$m_1 = \frac{\tau_1^2}{32 c_1}. \quad (41)$$

Nous savons d'après la formule (4) que  $\tau = 2\pi\sqrt{mc}$  ou bien  $m = \frac{\tau^2}{4\pi^2 c}$ , d'où il résulte, en rapport avec la formule (41), que

$$\frac{m_1}{m} = \left(\frac{\tau_1}{\tau}\right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8},$$

et comme  $\frac{\tau_1}{\tau} = \frac{T_1}{T}$ , nous pouvons écrire aussi :

$$m_1 = m \times \left(\frac{T_1}{T}\right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8}.$$

Cette formule est identique avec la formule (29), ce qui prouve que le facteur que nous cherchons est réellement  $\frac{\pi^2}{8}$ .

Je me permettrai ici une courte digression à propos du calcul de ce facteur, dans le cas où le mouvement du fil de quartz s'écarte de la vibration d'une corde. Nous continuerons toutefois à admettre que le fil est situé sur toute sa longueur dans un champ magnétique homogène.

En premier lieu il est facile de faire voir dans quelles circonstances le facteur cherché est égal à l'unité. Le fil tendu devrait notamment se déplacer en tous ses points dans une direction perpendiculaire à sa longueur, de manière à être animé tout entier du mouvement qu'en réalité le milieu de la corde est seul à effectuer.

En second lieu je ferai le calcul pour le cas où les deux moitiés du fil forment après l'écart les deux côtés égaux d'un triangle isocèle, en admettant que le mouvement effectué par le milieu du fil corresponde à celui du milieu d'une corde. Le facteur en question prend alors la valeur  $\frac{3}{2}$ ; on la trouve de la manière suivante.

Calculons l'énergie cinétique du fil au moment où il est dans la phase du mouvement le plus rapide. Soit  $v_1$  la vitesse du milieu du fil et supposons que sa masse  $x m_1$  soit distribuée uniformément sur toute sa longueur. Dans ces circonstances, et toujours dans l'hypothèse que les deux moitiés du fil restent rectilignes, l'énergie cinétique est

$$E = \frac{x m_1 v_1^2}{6}. \quad (42)$$

Supposons maintenant que le fil idéal précédent, pour lequel nous avons trouvé le facteur 1, ait la masse  $m_1$  et exécute tout entier le même mouvement que le point milieu du fil actuel. Son énergie cinétique, dans la même phase du mouvement, est alors

$$E_1 = \frac{m_1 v_1^2}{2}. \quad (43)$$

Nommons  $u_1$  l'écart permanent et  $k$  la force pondéromotrice totale;

alors le travail que la force pondéromotrice a effectué, au moment où l'écart maximum est atteint, est

$$E_1 = k \times u_1 \quad \text{dans le premier cas,}$$

$$\text{et } E = k \times \frac{1}{2} u_1 \quad \text{dans le second,}$$

d'où il suit que

$$E_1 = 2 E. \quad (44)$$

Il résulte maintenant des formules (42), (43) et (44) que

$$\frac{x m_1 v_1^2}{3} = \frac{m_1 v_1^2}{2},$$

donc  $x = \frac{3}{2}$ .

#### 9. L'UTILITÉ PRATIQUE DU GALVANOMÈTRE À CORDE POUR DES USAGES DÉTERMINÉS.

Pour juger de l'utilité pratique d'un galvanomètre, il peut être avantageux, à certains points de vue, de connaître sa sensibilité normale.

Celle-ci peut être calculée par la formule <sup>1)</sup>:

$$E_3 = \frac{a}{10 t^2 l v \sqrt{w}}. \quad (45)$$

où  $E_3$  est la sensibilité normale,

$a$  l'écart en millimètres,

$t$  la période d'une vibration entière en secondes, calculée pour des vibrations non amorties <sup>2)</sup>,

$l$  l'intensité du courant en ampères,

$v$  le grossissement microscopique, et

$w$  la résistance interne de conductibilité en ohms.

<sup>1)</sup> Voir la form. 5 dans *Ann. d. Phys.*, 12, 1063, 1903.

<sup>2)</sup> Dans *Ann. d. Phys.* (loc. cit.) j'ai représenté par  $t$  la durée d'une vibration entière. Par cette qualification j'ai exprimé que mes formules ne s'appliquent qu'à un mouvement périodique. Je crois qu'il n'est pas inutile d'y ajouter encore que la période  $t$  se rapporte à des vibrations non amorties.



A propos d'un travail intéressant de M. WALTER P. WHITE <sup>1)</sup>, je dois faire remarquer que le terme *sensibilité normale* est nettement défini par une formule et ne saurait donc donner lieu à des malentendus. Cette notion peut être très utile pour juger de l'influence de modifications éventuelles que l'on peut apporter à un galvanomètre déjà existant, ou que l'on peut appliquer avec avantage dans la construction d'un nouvel instrument. On possède dans la sensibilité normale une donnée importante, de grande valeur pour le galvanomètre, mais il est à peine nécessaire de dire que par là l'utilité pratique de l'instrument est encore loin d'être déterminée.

Dans l'appréciation des services que cet instrument peut rendre, il y a encore beaucoup d'autres propriétés dont on doit tenir compte; p. ex. la résistance interne que l'on peut atteindre pratiquement, la grandeur de l'amortissement, la constance du point zéro. la proportionnalité des écarts aux intensités de courant etc.

La sensibilité normale est de

	10 <sup>6</sup>	pour le fil n <sup>o</sup> . 10	
1,4 × 10 <sup>6</sup>	„	13	
2 × 10 <sup>6</sup>	„	14	
2,1 × 10 <sup>6</sup>	„	20	(mentionné en passant au chap. 7).

Si l'on réussissait à fabriquer un fil en aluminium de 1  $\mu$  de diamètre et de 12,7 cm. de longueur, c. à d. de même longueur que les trois fils de quartz cités en premier lieu, on disposerait d'un galvanomètre dont la résistance interne serait de 5180 ohms et la sensibilité normale 35 × 10<sup>6</sup>.

Nous avons à parler en ce moment de quelques autres conditions encore, qui déterminent l'utilité pratique du galvanomètre à corde pour divers usages.

On peut subdiviser les méthodes d'examen galvanométrique en

1<sup>o</sup>. celles qui exigent un écart oscillant et

2<sup>o</sup>. celles où un écart apériodique est avantageux.

Les premières méthodes se subdivisent à leur tour en I A, méthodes

<sup>1)</sup> WALTER P. WHITE. Sensitive moving coil galvanometers. *Phys. Rev.*, 19, n<sup>o</sup>. 5, 305, 1904.

à longue période, comme dans le galvanomètre balistique ordinaire, et IB, méthodes à courte période, comme dans le téléphone optique de MAX WIEN et le galvanomètre vibreur de RUBENS.

Les méthodes IA s'appliquent dans la mesure de capacités et dans la mesure de courtes durées d'après POUILLET, donc en général quand il s'agit de déterminer de petites quantités d'électricité.

Or, les propriétés du galvanomètre à corde lui permettent déjà de mesurer ces petites quantités d'électricité par un écart apériodique. En effet, quand la durée du courant électrique est suffisamment courte, le déplacement de la corde est proportionnel à la quantité d'électricité qui l'a traversée.

Nous avons trouvé à une autre occasion<sup>1)</sup>, par un calcul grossier, que la quantité d'électricité la plus petite que le galvanomètre peut indiquer est de  $5 \times 10^{-12}$  amp. sec., ce qui correspond à la charge d'une sphère de 4,5 cm. de rayon, chargée au potentiel d'un volt. Le calcul se rapportait à un écart de 0,1 mm. de la corde n°. 10. Nous avons effectué directement la mesure au moyen de la corde n°. 18, et nous avons trouvé que la sensibilité était même un peu plus grande encore: 1 mm. d'écart pour  $4 \times 10^{-11}$  coulombs, de sorte que cette corde permet d'indiquer une quantité d'électricité de  $4 \times 10^{-12}$  coulombs.

La sensibilité pour de petites quantités d'électricité serait encore considérablement accrue, si l'on parvenait à diminuer ou même à annihiler complètement l'amortissement du mouvement de la corde. Nous obtiendrions ainsi un fil de quartz à vibrations lentes, dont la sensibilité serait des milliers de fois plus grande que celle du galvanomètre balistique le plus sensible, existant actuellement.

IB. Le galvanomètre à corde peut à merveille faire office de téléphone optique ou de galvanomètre vibreur; il peut donc remplacer avantageusement le téléphone, aussi bien pour des mesures de self-induction que pour celles de résistances électrolytiques.

Pour le premier usage, je l'ai employé avec succès<sup>2)</sup> en remplaçant le fil de quartz argenté par un mince fil métallique, tendu entre les pôles de l'électro-aimant. Je constatai qu'il était très facile de faire coïncider la période des vibrations de la corde avec celle des courants

<sup>1)</sup> Ces Archives, (2), 9, 197, 1904.

<sup>2)</sup> Ueber Nervenreizung durch frequente Wechselströme. PFLÜGER's Archiv, 82, 101, 1900. Voir aussi: Onderz. Physiol. lab. Leiden, 2<sup>e</sup> sér., 4 et 5.

alternatifs employés. Il suffit de quelques secondes pour élever ou abaisser la tension du fil exactement jusqu'au point voulu; et pour le but que j'avais en vue ni la sensibilité ni la certitude de la lecture ne laissaient rien à désirer.

S'il était nécessaire d'augmenter la sensibilité, on pourrait placer l'instrument dans le vide, ce qui permettrait d'obtenir des vibrations moins amorties même avec le fil le plus léger. Remarquons d'ailleurs qu'un vide n'est pas absolument nécessaire pour obtenir des vibrations peu amorties; il en est ainsi en particulier quand les courants alternatifs ont une très courte période, p. ex. 0,001 sec. et moins encore. Car, à mesure que la tension du fil de quartz devient plus forte, le rapport d'amortissement devient plus petit.

II. Les méthodes, où il est avantageux que l'écart galvanométrique soit apériodique, peuvent également être subdivisées en IIA, avec écart lent et IIB, avec écart rapide.

IIA. Je choisirai deux exemples de la méthode à écart lent: la mesure de courants quand la résistance extérieure est grande, ainsi que cela se pratique dans l'examen de résistances d'isolation, et la mesure de courants quand la résistance extérieure est faible, comme dans l'étude des courants thermo-électriques.

Dans les deux cas on peut faire usage avec succès d'écarts de longue durée, p. ex. de 10 à 20 secondes. Dans ces circonstances la sensibilité normale du fil de quartz du galvanomètre, tel qu'il est installé actuellement au laboratoire de Leyde, avec un fort amortissement par l'air, ne joue plus aucun rôle. La masse n'a pas beaucoup d'influence sur le mouvement du fil, et la vitesse avec laquelle se produit l'écart est déterminée en majeure partie par l'intensité de l'amortissement. Dans des mesures de résistances d'isolateurs, cet amortissement est produit uniquement par le frottement de l'air.

Si l'on pouvait faire le vide autour du fil de quartz pour amener son mouvement à la limite d'apériodicité, tout en rendant la tension suffisamment faible pour que l'écart se produise avec lenteur, on obtiendrait un instrument capable de mesurer des résistances d'isolation mille fois plus grandes que celles que l'on peut déterminer actuellement au moyen des galvanomètres les plus sensibles.

Dans la mesure des thermocourants, certaines des propriétés du galvanomètre à corde, bonnes pourtant, ne sont pas avantageuses. Dans

ces mesures, on est gêné non seulement par l'amortissement dû à l'air, mais encore par l'amortissement électromagnétique, qui devient bientôt très considérable.

Quand l'intensité du champ ne change pas, l'amortissement électromagnétique est inversement proportionnel à la résistance électrique du circuit. Quand, avec le fil n°. 10, la résistance du circuit est de 10000 ohms, l'amortissement par l'air et l'amortissement électromagnétique sont dans le rapport à 1 à 0,6. Si l'on mesure la résistance d'un isolant, il n'y a pas d'amortissement électromagnétique et le fil met à peu près 15 secondes à atteindre son plus grand écart, quand la sensibilité est réglée de telle manière qu'un mm. correspond à  $10^{-11}$  amp. Dans la mesure d'un thermocourant, où la résistance extérieure du circuit est négligeable et où l'on n'a à tenir compte que de la résistance du galvanomètre, qui est de 10000 ohms, la durée exigée par l'écart sera, pour une même sensibilité, 1,6 fois plus grande, donc 24 sec. Si l'on pose comme condition que la durée de l'écart ne puisse pas dépasser 15 sec., on devra se contenter d'une sensibilité 1,6 fois plus petite, et obtenir un écart de 1 mm. pour  $1,6 \times 10^{-11}$  amp. ou pour  $1,6 \times 10^{-7}$  volts.

Comme un écart de 0,1 mm. est pratiquement encore à observer, le galvanomètre, tel qu'il fonctionne en ce moment, permet d'indiquer, dans la mesure des courants thermoélectriques, des tensions de  $1,6 \times 10^{-8}$  volts.

En faisant le vide autour du fil de quartz, on n'augmenterait pas beaucoup la sensibilité pour l'indication de faibles tensions, et le minimum ne pourrait descendre plus bas que  $0,6 \times 10^{-8}$  volts. D'ailleurs, l'usage d'un fil de quartz à résistance plus faible ne modifierait pas non plus considérablement cette sensibilité. Quand la résistance électrique du fil de quartz devient  $n$  fois plus petite, la plus petite différence de tension que l'on puisse observer devient  $\left(\frac{1}{n} + 0,6\right) \times 10^{-8}$  volts.

Mais il y a deux moyens d'augmenter la sensibilité pour une différence de potentiel donnée, dont je veux parler ici. Ils consistent à diminuer l'intensité du champ et à raccourcir le fil de quartz.

Supposons que le fil de quartz se meuve dans le vide, de sorte que son mouvement ne soit amorti que par des influences électromagnétiques. Admettons d'ailleurs que les écarts soient apériodiques et se produisent si lentement que l'influence de la masse de la corde sur la vitesse de son mouvement puisse être négligée. Dans ces conditions,

quand l'intensité du champ est rendue  $a$  fois plus petite et en même temps la tension  $a^2$  fois plus petite, la sensibilité est rendue  $a$  fois plus grande à égale durée de l'écart.

Mais il est facile de faire voir que l'intensité du champ ne se laisse pas toujours diminuer avec avantage. En effet, on ne peut pas perdre de vue que l'influence de la masse de la corde sur la vitesse de son mouvement n'est négligeable que lorsque l'amortissement est fort.

Quand on diminue l'amortissement par une diminution graduelle de l'intensité du champ, tout en conservant l'apériodicité de l'écart, on est finalement obligé de rendre le fil de quartz plus léger qu'il ne l'est actuellement, tout en conservant sa résistance électrique.

Les considérations précédentes, nous pouvons les mettre sous une forme plus générale et calculer en même temps le maximum de sensibilité, qu'il est possible d'atteindre pour des courants thermo-électriques, exprimée en mesure absolue; nous opérons notamment de la manière suivante.

Nous posons comme condition, que les écarts du fil soient apériodiques et que la durée d'un écart ne dépasse pas une valeur déterminée d'avance, p. ex. 10 sec. On se trouve d'ailleurs dans les circonstances les plus avantageuses quand on porte le mouvement du fil exactement à la limite d'apériodicité.

Nous admettons en outre que des influences amortissantes l'influence électromagnétique se fasse seule sentir, soit parce que le fil est placé dans le vide, soit parce que l'amortissement électromagnétique est tellement considérable, qu'on peut négliger vis à vis de lui l'amortissement dû à l'air.

A la limite d'apériodicité on peut appliquer la formule suivante, que nous avons donnée à la fin du chapitre 4:

$$c = \frac{4m}{r^2}, \quad (26)$$

et nous avons encore

$$T = \frac{2m}{r},$$

où  $T$  représente la constante de temps <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir FLEMING, loc. cit., pp. 377 et suivv.

Ces deux formules se rapportent au système [mm— $\mu A$ ]. Si nous exprimons  $r_1$  en dynes,  $m_1$  en grammes et  $T_1$  en secondes, nous obtenons :

$$r_1 = \frac{l^2 H^2}{w} \times \frac{2}{\pi} \times 10^{-9} \text{ dynes} \quad (46)$$

$$c = \frac{m_1 l H}{r_1^2} \times \frac{32}{\pi^2} \times 10^{-6} b \text{ mm. par microamp.} \quad (47)$$

et

$$T_1 = \frac{m_1}{r_1} \times \frac{16}{\pi^2} \text{ sec.} \quad (48)$$

Des formules (46), (47) et (48) nous déduisons que

$$c = \frac{w}{Hl} \times 10^3 \pi \times b T_1. \quad (49)$$

Si nous nommons  $c_p$  la sensibilité pour une différence de potentiel, exprimée en millimètres d'écart par microvolt, nous avons

$$c = c_p w,$$

d'où il suit, eu égard à la formule (49), que

$$c_p = \frac{1}{Hl} \times 10^3 \pi \times b T_1. \quad (50)$$

Nous déduisons ensuite des formules (46) et (48) que

$$T_1 = \frac{m_1 w}{l^2 H^2} \times \frac{8 \times 10^9}{\pi}. \quad (51)$$

Les deux dernières formules (50) et (51) nous fournissent toutes les données nécessaires pour examiner facilement l'influence qu'exercent diverses modifications dans le galvanomètre sur la sensibilité pour des thermocourants.

En premier lieu nous ferons remarquer qu'en augmentant ou diminuant l'épaisseur du fil on ne modifie guère la sensibilité  $c_p$ , pourvu que le produit  $m_1 w$  reste constant dans la formule (51). Si l'on fait usage d'un fil de métal, il va de soi que la valeur de  $m_1 w$  reste invariable, quelle que soit l'épaisseur du fil, pourvu qu'on prenne toujours

des fils du même métal et de même longueur. Il peut être avantageux d'employer un fil lourd et épais, parce qu'alors l'amortissement par l'air peut être négligé sans qu'il soit nécessaire de placer le fil dans le vide. Il se peut d'ailleurs que les difficultés pratiques, que l'on rencontre en donnant au fil une faible tension, se laissent mieux lever, en faisant usage d'un ressort pour produire la tension, dans le cas d'un gros fil que dans celui d'un fil mince.

En second lieu nous avons à faire observer que, suivant la formule (50), la sensibilité  $c_p$  est inversement proportionnelle à l'intensité du champ et à la longueur du fil.

Portons d'abord notre attention sur l'intensité du champ et supposons que le fil conserve une longueur invariable de 12,7 cm. Alors la question de savoir jusqu'à quel point l'intensité du champ peut être diminuée dans ces conditions peut être résolue au moyen de la formule (51).

Pour que la sensibilité soit poussée au maximum, il faut que l'intensité du champ soit réduite à un minimum. Si  $T_1$  et  $l$  sont constants, il faut alors, suivant (51), que  $m_1 w$  soit devenu minimum. Quand on fait usage d'un fil homogène,  $m_1 w$  est déterminé uniquement par la nature de la substance, ce qui fait que la question du minimum de  $H$  se réduit à savoir pour quelle substance la valeur de  $m_1 w$  est aussi petite que possible. Or, pour autant que je puisse en juger, cela est le cas pour l'aluminium qui, pour  $l = 12,7$  cm., donne  $m_1 w_{Al} = 1,394 \times 10^{-3}$ .

Si nous prenons pour  $T_1$  la valeur 2,5 sec., l'écart est achevé au bout de 10 secondes environ. Au bout de ce temps il ne reste plus à effectuer qu'un déplacement égal à 1,85 % du déplacement total. Au bout de 12,5 sec., cette dernière distance se réduit à 0,68 %; au bout de 15 sec., elle n'est plus que 0,25 % de l'écart total.

Substituons maintenant dans la formule (51)  $T_1 = 2,5$ ,  $l = 12,7$  et donnons à  $m_1 w$  la valeur minima  $1,394 \times 10^{-3}$ ; le minimum de  $H$  devient alors 940 [C. G. S.].

D'après la formule (50) on déduit de là comme maximum de sensibilité:  $c_p = 434$  mm. par microvolt.

Passons maintenant au raccourcissement de  $l$ . Dans la diminution utile de  $H$ , nous avons vu qu'on atteignait bientôt une limite; il n'en est pas de même du raccourcissement de  $l$ , qui peut être poursuivi tant qu'on veut, aussi longtemps que l'on ne rencontre pas de difficultés

d'ordre pratique. Si l'on raccourcit  $l$  p. ex.  $a$  fois, on diminue dans le même rapport aussi bien la masse que la résistance électrique. Alors le produit  $m_1 w$  est rendu  $a^2$  fois plus petit, de sorte que  $T_1$  ne change pas (form. 51), tandis que la sensibilité  $c_p$  (form. 50) devient  $a$  fois plus grande.

Une dernière remarque encore au sujet des deux formules (50) et (51). Supposons d'abord qu'elles soient applicables toutes deux et que les valeurs de  $m_1$ ,  $w$ ,  $l$  et  $H$  soient choisies de telle façon que  $T_1 = 2,5$ . Nous admettons ensuite que la masse  $m_1$  varie tandis que toutes les autres grandeurs, donc aussi  $w$ , restent constantes, et nous nous demandons comment le mouvement du fil est modifié par là. Quand on augmente  $m_1$ , le mouvement du fil devient oscillant. Quand on le diminue, au contraire, le mouvement reste apériodique, mais il franchit la limite d'apériodicité. La durée de l'écart est allongé, mais la sensibilité reste la même.

Cette dernière circonstance s'accorde avec l'état véritable du galvanomètre à corde, tel que je l'emploie. La masse du fil de quartz est réellement très petite. Si elle était nulle, la durée de l'écart serait précisément le double de celle qui correspond à la valeur de  $m_1$  que l'on désire<sup>1)</sup>. Dans ces circonstances il y a donc un certain avantage à augmenter la masse du fil jusqu'à un certain point.

Pour la corde n<sup>o</sup>. 18, la masse et l'amortissement par l'air ont des valeurs qui n'ont pas été exactement mesurées, mais qui ne diffèrent pas considérablement des valeurs correspondantes pour la corde n<sup>o</sup>. 10. Mais sa résistance électrique est environ 2 fois plus petite, notamment 5100 ohms. Pour une durée d'écart de  $\frac{1}{2}$  minute environ, la sensibilité  $c_p$  est égale à 20 mm. par micro-volt. S'il m'était possible d'augmenter à volonté la masse de la corde, je pourrais amener le mouvement à la limite d'apériodicité, tout en maintenant constante la sensibilité, et obtenir une durée d'écart de 15 secondes environ.

Remarquons d'ailleurs qu'il est aisé de donner au fil n<sup>o</sup>. 18 une tension tellement faible, que sa durée d'écart est portée à une minute environ; la sensibilité est augmentée alors jusqu'à  $c_p = 40$  mm. par micro-

<sup>1)</sup> La constante de temps est doublée quand  $m_1 = 0$ ; voir FLEMING loc. cit. Il est à peine nécessaire de rappeler que, dans la mesure de résistances d'isolateurs, une augmentation de  $m_1$  pourra présenter les mêmes avantages que tantôt, dans la mesure de thermocourants.



volt. Comme il est possible d'observer même un écart de 0,1 mm., ainsi que le prouvent les photogrammes, il est possible d'indiquer, au moyen du fil 18, une tension de  $2,5 \times 10^{-9}$  volts. Même pour une tension aussi faible du fil le zéro reste constant, tandis que l'image du fil de quartz reste nette dans son déplacement sur une étendue assez considérable de l'échelle. On peut dire qu'il est bien remarquable qu'il soit possible de déplacer aussi lentement, et pourtant avec une telle régularité, un fil suspendu dont le poids n'est que de quelques millièmes de milligramme.

II B. Nous arrivons maintenant aux méthodes dans lesquels l'écart se produit aperiodiquement et en même temps avec vivacité.

De pareilles méthodes sont appliquées en premier lieu dans l'électro-technique, p. ex. dans l'examen de la manière dont se produisent les variations de potentiel et de courant, que l'on obtient avec des machines dynamo, des interrupteurs, des bobines d'induction etc. Pour une pareille étude on se sert déjà avec succès de l'oscillographe, un instrument dont la sensibilité est, il est vrai, notablement plus faible que celle du galvanomètre à corde, mais qui pourtant peut rendre d'émis-services dans la mesure de courants relativement intenses.

En second lieu, — et c'est là à notre point de vue l'application la plus importante —, les méthodes nommées sous II B trouvent leur application dans l'électrophysiologie. Là il y a beaucoup de cas où le galvanomètre à corde ne saurait être remplacé par aucun autre instrument.

Il y a un grand nombre de recherches électrophysiologiques, de natures les plus diverses, que l'on peut effectuer avec la même corde. C'est ainsi que dans notre laboratoire nous employons actuellement une même corde n°. 18 pour l'examen de l'électrocardiogramme, pour l'étude des bruits cardiaques et des sons en général, et pour l'observation des courants rétinien et nerveux. Je désire pourtant examiner brièvement à quelles conditions une corde doit satisfaire pour que, entre toutes celles que l'on a à sa disposition, elle fournisse les résultats les plus favorables dans un genre déterminé de recherches électrophysiologiques.

Commençons par l'enregistrement de l'électrocardiogramme humain. On peut faire venir le courant des deux mains. A cet effet on plonge les mains et les avant-bras dans de grands vases poreux, contenant une

solution de  $NaCl$  et placés dans des cuves en verre avec une solution de  $ZnSO^4$ . Dans la solution de sulfate de zinc plongent des cylindres de zinc amalgamés, raccordés au galvanomètre par des fils conducteurs. Dans ces conditions la résistance électrique du corps humain varie, suivant les individus, entre 1000 et 2000 ohms environ, une valeur qui est notablement plus petite que celle d'un mince fil de quartz argenté. Des fils de quartz 10, 13 et 14, mentionnés antérieurement, c'est le n°. 13 qui donnera les meilleurs résultats dans l'enregistrement de l'électrocardiogramme, puisque c'est de ce fil-là que la résistance est la plus faible. Il est vrai que la sensibilité normale du fil n°. 14 est environ 1,4 fois plus grande, mais les courants que ce fil reçoit du cœur seront environ deux fois plus faibles, à cause de la résistance plus grande.

Sur le n°. 10 le fil n°. 13 a l'avantage non seulement de sa résistance électrique plus faible, mais encore d'éprouver de la part de l'air une résistance moindre à son mouvement. Or, cette dernière propriété joue ici un rôle important. Car, pour obtenir des écarts d'une grandeur convenable, p. ex. de 10 à 15 mm., la sensibilité du galvanomètre doit être réglée de telle manière qu'une différence de potentiel de  $10^{-4}$  volts dans le circuit correspond à 1 mm. de longueur en ordonnée. Mais, pour atteindre ce point, il faut que le fil de quartz soit assez faiblement tendu; l'écart est donc apériodique et, dans ces circonstances, une diminution de la résistance au mouvement de la corde aura comme conséquence une accélération de l'écart.

Si nous tenons à la condition susdite, qu'une différence de potentiel de  $10^{-4}$  volts dans le circuit corresponde à une ordonnée de 1 mm., nous écrirons avec la corde n°. 13 un électrocardiogramme humain presque absolument exact.

Mais avec la corde n°. 10, et surtout avec le n°. 14, nous enregistrons alors des courbes qui ont besoin de corrections. Bien que la grandeur de ces corrections soit petite et ne dépasse pas un mm., de sorte qu'on pourra les négliger dans beaucoup de cas, il n'est pourtant pas superflu de rappeler ici en quelques mots la cause de ces écarts. Elle réside dans le rapport entre la vitesse avec laquelle se produit l'écart galvanométrique et la vitesse avec laquelle varie le potentiel pendant le fonctionnement du cœur.

Plus l'écart galvanométrique se produit avec vivacité, plus le photogramme reproduira avec exactitude la variation du potentiel.

Pour l'enregistrement de l'électrocardiogramme humain, la sensibilité

de la corde n°. 14 doit être réglée de telle manière, qu'une longueur de 1 mm. en ordonnée corresponde à peu près à  $0,5 \times 10^{-3}$  amp. Or, avec ce fil, on n'atteint la limite d'apériodicité, dans un circuit à faible résistance extérieure, que moyennant une tension à peu près 4 fois plus grande de la corde. Si l'on pouvait diminuer par le vide la résistance au mouvement du fil, de sorte que la limite d'apériodicité fût déjà atteinte pour la sensibilité donnée en premier lieu, on augmenterait considérablement la vitesse du mouvement de la corde, dans l'enregistrement de l'électrocardiogramme, et par là la corde n°. 14 reproduirait avec une exactitude presque absolue les variations du potentiel.

Considérons maintenant un deuxième exemple emprunté à l'électro-physiologie, l'examen des courants d'action d'un nerf. Dans une pareille étude, les exigences que l'on doit poser au galvanomètre différent à maint point de vue de celles que nous venons de décrire. Si l'on prend comme objet d'épreuve un nerf de grenouille, dont le courant doit être conduit dans le galvanomètre, on devra tenir compte d'une grande résistance extérieure, de  $10^5$  ohms p. ex.

Vis à vis d'une pareille résistance, on peut dire que celle du galvanomètre, même quand on se sert du fil n°. 14, est petite. La différence de potentiel qui est produite par l'action du nerf, et dont on dispose pour mesurer le courant, est notablement plus grande que celle qui se présente dans l'examen de l'électrocardiogramme humain, mais la durée du courant d'action du nerf est plus courte, et se mesure par quelques millièmes de seconde seulement.

Ces données nous apprennent dans quelle direction nous devons faire choix d'un fil de quartz.

En premier lieu nous reconnaissons aisément que les différences de résistance entre les divers fils de quartz n'auront qu'une influence négligeable sur l'intensité du courant d'action; en effet, dans le circuit la résistance du nerf est prépondérante. Il faut en second lieu que l'écart du fil de quartz se produise très rapidement; la tension doit donc être grande et, comme on doit éviter un courant oscillant, il sera nécessaire de régler cette tension au point que le mouvement atteigne la limite d'apériodicité. Mais même dans ces circonstances l'écart n'est pas encore assez rapide pour reproduire exactement le courant d'action du nerf. Nous devons donc appliquer des moyens particuliers pour augmenter la rapidité de l'écart, sans que le mouvement devienne oscillant. Nous devons notamment tâcher d'augmenter l'amortissement, et dans ce but

nous nous servirons avec succès de la „méthode du condensateur“, déjà décrite antérieurement <sup>1)</sup>.

Ici nous arrivons donc à des exigences qui sont opposées à celles que nous avons dû poser à diverses reprises dans les méthodes que nous avons examinées plus haut. Dans ces méthodes nous considérons comme particulièrement avantageux de faire le vide autour de fil, tandis que maintenant l'augmentation de l'amortissement est une nécessité.

Dans ces conditions, la notion de sensibilité normale acquiert toute sa signification, et l'on peut dire qu'entre divers fils, dont la résistance électrique est la même, on doit choisir celui-là dont la sensibilité normale est la plus grande. Si la résistance extérieure du circuit est grande par rapport à celle du galvanomètre, on devra choisir, parmi tous les fils de même sensibilité normale, celui dont la résistance électrique est la plus grande.

Pour l'examen du courant d'action d'un nerf de grenouille, c'est donc le fil n°. 11 qui doit venir en tête des trois fils en question, puisque sa sensibilité normale aussi bien que sa résistance électrique l'emportent sur celles des autres fils.

Pour finir, je ferai encore quelques remarques sur la façon dont on peut porter au maximum la rapidité de l'écart. En général on obtient une grande vitesse au détriment de la sensibilité. Mais il y a un grand nombre de recherches, entre autres l'enregistrement de sons <sup>2)</sup>, où l'on peut sans inconvénient réduire considérablement la sensibilité du galvanomètre à corde. Même quand la corde est tendue au maximum, au point qu'il y a danger de rupture, de sorte que sa sensibilité est réduite à un minimum, des sous relativement faibles suffisent encore à lancer l'image du fil hors du champ.

En tendant fortement la corde n°. 14, nous avons pu lui donner un mouvement oscillant dont la période était  $T = 1.41 \sigma$ . En amortissant les oscillations par la méthode du condensateur, nous avons pu obtenir un écart qui se produisait en  $0,8 \sigma$  et était proportionnel à l'intensité du courant à mesurer, avec une erreur de 3 % <sup>3)</sup>. Pour atteindre une précision de 0,3 %, on devait se contenter d'une durée d'écart de  $2,2 \sigma$ . La sensibilité était alors de 1 mm. d'écart pour  $3 \times 10^{-7}$  amp.

<sup>1)</sup> Ces Archives, (2), 10, 137, 1905.

<sup>2)</sup> Ces Archives, (2), 9, 199, 1904.

<sup>3)</sup> *Ibidem*, (2), 10, 143, 1905.

Il résulte des données du chapitre précédent que, dans les conditions susdites, la tension de la corde n°. 14 pouvait être triplée avant qu'on eût atteint sa limite de résistance. Si l'on tend donc la corde si fort qu'elle est sur le point de se rompre, ses écarts s'effectueront avec une rapidité  $\sqrt{3}$  fois plus grande, et ses oscillations auront une période  $T = 0,815 \sigma$ . Mais pratiquement nous n'avons pas élevé jusque là la tension du fil n°. 14.

Pour obtenir des oscillations plus rapides, nous avons tout simplement fait usage de fils plus courts. La corde n°. 20, dont nous avons déjà parlé, a un diamètre de  $1 \mu$  et est longue de 25 mm. Pour une tension convenable, que l'on pouvait appliquer sans danger de rupture, elle effectuait des oscillations dont la période était de  $0,31 \sigma$  pour une sensibilité de 1 mm. d'écart pour  $10^{-5}$  amp.

Cette période correspond à celle d'un son musical de 3230 vibrations par seconde, ce qui est donc à peu près le *sol*<sup>#4</sup>, ou presque la note la plus haute d'un piano ordinaire. Remarquons d'ailleurs que l'on pourrait réduire encore la longueur de la corde et augmenter sa tension, de sorte que l'on peut obtenir aisément un nombre de vibrations plus grand encore; et l'on ne peut pas perdre de vue d'autre part qu'une corde à écart lent peut néanmoins enregistrer avec une grande exactitude des vibrations sonores de haute fréquence. C'est ainsi que les cordes n°. 10, 13 et 14 ont reproduit, malgré de faibles tensions et des écarts peu rapides, les ondes émises par un diapason effectuant 2380 vibrations entières par seconde. La période enregistrée était environ 24 fois plus courte que la période propre du fil de quartz. En supposant que le même rapport de périodes fût applicable au fil n°. 20, celui-ci devrait être en état de reproduire aisément des sons de 77000 vibrations entières par seconde. J'espère revenir sur cette enregistrement des sons à une autre occasion. Je réserve aussi pour une autre communication les détails de l'exécution pratique de quelques-unes des expériences dont il a été question plus haut, et une description de divers modèles du galvanomètre à corde.

## SOMMAIRE.

1. Introduction.....	p. 414
2. Les principes de la méthode suivie.....	" 416
3. La masse de la corde.....	" 417
4. La résistance opposée au mouvement de la corde.....	" 423
5. L'accélération.....	" 440
6. Analyse de quelques courbes.....	" 444
7. Mesures absolues de la masse de la corde et de la résistance à son mouvement.....	" 458
8. La tension du fil de quartz.....	" 462
9. L'utilité pratique du galvanomètre à corde pour des usages déterminés.....	" 468

LA FORME DES SECTIONS DE LA SURFACE DE SATURATION  
PAR DES PLANS PERPENDICULAIRES À L'AXE DES  $x$ ,  
DANS LE CAS OU EXISTE, ENTRE DEUX TEMPÉRATURES,  
UN SYSTÈME DE TROIS PHASES,

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

---

Dans un travail précédent <sup>1)</sup> j'ai dessiné (figg. 4, 5 et 6) quelques sections, perpendiculaires à l'axe des  $T$ , de la surface  $(p, T, x)$ , pour trois températures où peuvent coexister trois phases. Les trois températures que j'ai choisies étaient: 1°. la température que l'on pourrait appeler température de transformation, et que je représenterai par  $T_t$ , (fig. 5); 2°. une température un peu plus basse que cette première (fig. 4) et 3°. une température un peu plus élevée que la température de transformation (fig. 6).

Dans le cas où ces sections sont connues pour chaque température, il est évident que la surface de saturation est complètement déterminée, et il en est donc de même de toutes les autres sections, p. ex. celles qui sont perpendiculaires à l'axe des  $x$ . Mais il résulte des figures données que, bien que la partie réalisable de la surface de saturation soit assez simple de forme, la partie irréalisable a néanmoins une allure assez compliquée; et qu'il est nécessaire de connaître aussi cette partie moins simple si l'on veut bien comprendre sa relation avec la portion qui tombe dans le domaine de l'observation, et l'allure variable de cette dernière.

La complication de la partie cachée est cause qu'il n'est pas toujours aisé de déduire la forme des sections  $(p, T)_x$ , même quand toutes les sections perpendiculaires à l'axe des  $x$  sont déterminées par celles qui sont perpendiculaires à l'axe des  $T$ . A présent que j'ai réussi

---

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 10, 284, 1905.

à me faire une idée de l'allure de ces sections, j'ai cru qu'il ne serait pas sans intérêt de mettre en lumière, par une série de figures, les propriétés de ces lignes.

Si l'on veut représenter ces figures  $(p, T)_x$ , il faut évidemment que la surface toute entière soit connue; en d'autres termes, conformément à la façon dont nous les déduisons des sections  $(p, x)_T$ , il faut que toutes ces sections  $(p, x)_T$  soient connues.

Or, entre deux températures fournies par l'expérience (voir les figg. 4, 5 et 6 du travail précédent), une pareille section  $(p, x)_T$  présente deux sommets, savoir  $P$  et  $Q$ . Si la température  $T$  s'élève, la portion qui a  $P$  comme sommet se rétrécit, tandis que celle qui a  $Q$  comme sommet s'élargit, et réciproquement. Cette propriété n'est peut-être pas suffisamment rendue par les figures schématiques du travail précédent, mais elle résulte immédiatement du fait que le sommet  $P$  disparaît quand la température continue à s'élever, tandis que le sommet  $Q$  disparaît quand on abaisse suffisamment la température. Nommons  $T_e$  la température à laquelle  $P$  disparaît et  $T_a$  celle où il n'y a plus de point  $Q$ . J'ai choisi les signes  $T_e$  et  $T_a$  parce que je songe, comme exemple de la forme en question de la surface  $(p, T, x)$ , aux mélanges d'éthane et d'alcool éthylique, dont les circonstances de plissement ont été déterminées expérimentalement par MM. KUENEN et ROBSON. A la température  $T_e$  le sommet tout entier, dont  $P$  est le point de plissement, s'est contracté et la dernière trace qui reste, sur le contour de la figure  $(p, x)$ , de la saillie qui existe aux températures plus basses, s'est réduite à un point où la tangente est horizontale; ce point doit d'ailleurs être un point d'inflexion du contour, continu au demeurant, de la figure  $(p, x)$ . Pour  $T = T_a$ , il en est ainsi pour le point  $Q$  qui disparaît sur le contour. De même que les valeurs de  $T_e$  et  $T_a$ , l'expérience fait connaître les valeurs de  $x_e$  et  $x_a$ , pour lesquelles les points  $P$  et  $Q$  viennent se placer sur le contour. Aux températures supérieures à  $T_e$  et inférieures à  $T_a$ , les contours des figures  $(p, x)_T$  ont donc perdu les complications qu'elles présentaient à des températures intermédiaires. Toutefois, aux températures un peu plus élevées que  $T_e$  et un peu plus basses que  $T_a$ , il subsiste encore un écart de la forme en boucle bien connue de ces figures, consistant dans l'existence d'un point d'inflexion. Aux températures  $T_e$  et  $T_a$  ont donc disparu ces complications-là que j'appellerai les complications *visibles*. Mais avant de pouvoir dire que nous connaissons toutes les particularités de la surface  $(p, T, x)$  toute



entière, parmi lesquelles je compte les complications *cachées*, nous avons à nous demander si la disparition des complications visibles entraîne aussi celle des complications cachées; il se pourrait, en effet, que ces complications cachées subsistent encore longtemps après que les visibles ont disparu. Les figures suivantes 1 et 2 nous apprennent quelles

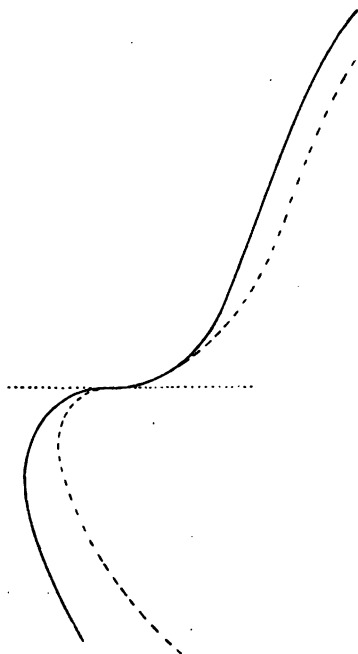


Fig. 1.

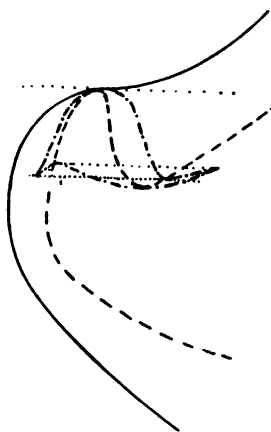


Fig. 2.

sont les deux alternatives entre lesquelles nous avons à choisir. Suivant la fig. 1 la disparition des complications visibles est accompagnée des complications cachées. Par contre, d'après la fig. 2, les complications cachées subsistent encore quand les visibles ont déjà disparu. Elles subsistent même encore quand  $T$  s'est élevé au-dessus de  $T_e$ . A des températures plus élevées la complication cachée s'est détachée du contour. La ligne spinodale (pointillée) conserve encore son maximum et son minimum. Ce n'est qu'à une température de  $T$  supérieure à  $T_e$  que ce maximum et ce minimum coïncident en un point double, et alors la complication cachée est sur le point de disparaître.

Il se présente pour le point  $Q$  une question analogue. Toutes les

complications ont-elles disparu à la température  $T_a$ , ou bien la température doit-elle descendre au-dessous de  $T_a$  pour que les complications cachées aient disparu de ce côté-là aussi?

Je dois avouer qu'à ce sujet j'ai été longtemps dans l'incertitude, comme on s'en apercevra en comparant la réponse, que je donne à présent de la question, avec les remarques que j'ai faites antérieurement<sup>1)</sup>, à propos des expériences de MM. KUENEN et ROBSON.

D'après les recherches de M. KORTEWEG un point double doit toujours prendre naissance sur la ligne spinodale. Cela ne semble toutefois pas encore décisif. En effet, d'après les deux figures, aussi bien la fig. 1 que la fig. 2, un point de plissement double prend naissance ou disparaît sur une ligne spinodale. Mais dans la fig. 1 cela a lieu sur une ligne binodale réelle. Or, M. KORTEWEG est d'avis qu'une pareille formation d'un point de plissement double, savoir sur une ligne binodale réelle, serait un cas tellement particulier que ce n'est qu'en tout dernier lieu que nous pouvons l'admettre. C'est là en effet un argument qui plaide en faveur de la fig. 2, mais je ne le tiens pas pour absolument décisif. Car, qui nous garantit que ces circonstances toutes particulières ne sont pas réalisées ici? C'est surtout pour trancher cette question-là que j'ai aussi examiné l'allure des courbes  $(p, T)_x$ . Or, cet examen m'a appris que les particularités qui se présentent dans ces lignes ne s'opposent pas à l'hypothèse qui conduit à la fig. 2, tandis qu'il y a des difficultés à admettre la fig. 1.

J'ai donc construit la fig. 3 (pl. X) en supposant que les complications cachées existent encore en dehors des températures  $T_e$  et  $T_a$ . Dans cette figure j'ai tracé en premier lieu la projection sur le plan  $(T, x)$  des phases qui coexistent sous la pression du système des trois phases; c'est notamment la ligne en trait plein  $DEAC$ . Cette ligne est donc le lieu géométrique des points  $A'AA''$  des figg. 4, 5 et 6 du travail précédent. La valeur de  $T$  pour le point  $E$  est donc  $T_e$  et pour le point  $A$  elle est  $T_a$ . Il n'est pas absolument nécessaire que cette ligne brisée se compose de trois portions presque droites, mais j'ai supposé qu'aux points  $E$  et  $A$  le changement de direction n'est pas continu.

J'ai tracé en second lieu la projection de la ligne de plissement (trait interrompu). Cette ligne se compose d'un partie que l'on peut considérer comme la projection des points  $P$  des figures du travail précédent;

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 8, 109, 1903.

c'est notamment la portion de gauche jusqu'au point  $B$ . La portion de droite, à partir du point  $A$ , représente alors la projection des points  $Q$  de ces mêmes figures. La portion de la courbe, comprise entre  $B$  et  $A$ , est la projection des points de plissement cachés.

Comme nous faisons disparaître l'un des points de plissement doubles à une température supérieure à  $T_e$  et l'autre à une température plus basse que  $T_a$ , cette portion moyenne doit présenter à gauche une partie, savoir  $EM$ , qui va vers des valeurs plus élevées de  $T$ , et à droite une partie  $mA$  qui va également vers des températures plus hautes. La partie restante de la courbe de projection des points de plissement, savoir la portion  $Mm$ , descend donc à mesure que la valeur de  $x$  s'élève. Je ferai voir tantôt que cette courbe de plissement passe par un maximum et un minimum. Cette portion moyenne est le lieu géométrique des points de plissement  $R$  des figg. 4, 5 et 6 l. c. La portion comprise entre  $B$  et  $M$ , de même que celle entre  $A$  et  $m$ , sont la projection du point de plissement supérieur de la complication cachée, dans les cas où cette complication existe encore ou bien au-dessus de  $T_e$ , ou bien au-dessous de  $T_a$ .

J'ai dessiné en troisième lieu la pression du système de trois phases. A partir de quelques points de la ligne  $DE$  j'ai tracé quelques droites, en trait mince, parallèles à l'axe  $P$ ; elles deviennent de plus en plus longues à mesure qu'on se rapproche du point  $E$ . La courbe de pression du système des trois phases est représentée en pointillé. Il faut évidemment faire en sorte que les points de la branche de la courbe de pression qui est située au-dessus de  $EA$ , ainsi que de celle située au-dessus de  $AC$ , satisfassent à la condition que, pour une même valeur  $T$ , la pression soit la même pour les trois branches.

En quatrième lieu j'ai tracé, pour quelques valeurs de  $T$ , les sections par des plans parallèles au plan  $(p, x)$ ; notamment ces parties-là de ces sections qui correspondent aux portions  $A'PA$  et  $AQA''$  des figg. 4, 5 et 6 l. c. Il faut évidemment faire en sorte que les maxima des courbes viennent au-dessus de la projection de la ligne de plissement. Il est presque inutile de faire remarquer que, dans tous les cas où  $T$  est compris entre  $T_e$  et  $T_a$ , la pression de plissement pour la branche de gauche, de même que pour la branche de droite, est plus grande que la pression des trois phases. Mais si l'on veut comparer entr'elles la valeur de la pression de plissement et celle des trois phases pour une même valeur de  $x$ , on doit effectuer une autre construction. Soit  $G$  un point

de la projection de la pression des trois phases. Traçons une droite  $GH$  parallèle à l'axe des  $T$ ; alors  $H$  (un point de la projection de la courbe de plissement) correspond à la même valeur de  $x$ , et l'on doit chercher au-dessus de  $H$  un point de la courbe de plissement même. La hauteur à laquelle est située ce point dépend de la valeur de la pression de plissement pour cette valeur de  $x$ . Par le point  $H$  j'ai tracé, parallèlement à l'axe  $P$ , un trait un peu plus gros dont la longueur fait connaître la grandeur de cette pression de plissement. Sur la figure cette longueur est restée indéterminée, mais il est évident qu'elle doit être plus petite que la valeur de la pression des trois phases pour la même valeur de  $x$ . En effet, pour la valeur de  $T$  qui correspond au point  $G$  et dans la section qui correspond à la valeur considérée de  $x$ , la pression au-dessus de  $G$  est égale à la pression du système des trois phases. La valeur de  $T$  au point  $H$  est plus petite qu'au point  $G$ . Entre ces deux valeurs de  $T$  la section  $(p, T)_x$  de la surface  $(p, T, x)$  est continue dans son allure, et pour une pareille courbe  $(p, T)_x$  la pression s'élève avec la température. Ce n'est que dans le cas où la courbe  $(p, T)_x$  aurait un maximum que la pression au-dessus de  $H$ , donc la pression de plissement, serait plus petite qu'au-dessus de  $G$ . Mais, dans nos figures, nous supposons le cas le plus général. Les modifications qui seraient la conséquence de cette hypothèse, qu'il existe un maximum de pression dans la région considérée, exigeraient un grand nombre de figures nouvelles; il sera d'ailleurs aisé d'apporter ces modifications quand on aura compris le cas ordinaire.

D'après la fig. 3 il y a dans ces cas un maximum et un minimum de  $T_{pl}$ ; il y a donc des valeurs de  $x$  pour lesquelles  $\frac{dT_{pl}}{dx} = 0$ .

Or, en un point de plissement on a  $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ , parce que c'est un point de la courbe spinodale, et en même temps  $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$ .

L'équation différentielle de la ligne spinodale est :

$$\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} dx + \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} dp - \left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT} dT = 0. \quad (1)$$

Celle de la courbe de plissement est :

$$\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT} dx + \left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_{pT} dp - \left(\frac{d^3\eta}{dx^3}\right)_{pT} dT = 0. \quad (2)$$

Il résulte de (1) que

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{Sp.n} = \frac{\left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT}}{\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{pT}}$$

Si l'on substitue cette valeur de  $\frac{dp}{dT}$  dans (2), on trouve

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{pl} = \frac{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} \left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT}}{\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_{pT} \left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT} - \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} \left(\frac{d^3\eta}{dx^3}\right)_{pT}} \quad (3)$$

et

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{pl} = \frac{\left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT} \left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}}{\left(\frac{d^3v}{dx^3}\right)_{pT} \left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT} - \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} \left(\frac{d^3\eta}{dx^3}\right)_{pT}} \quad (4)$$

Il résulte de l'équation (3) que  $\left(\frac{dx}{dT}\right)_{pl}$  peut s'annuler quand  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ . Mais dans ce cas  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{pl}$  n'est pas nul. Un pareil cas se présente pour des liquides qui ne fournissent pas de système de trois phases, mais pour lesquels il y a un minimum de la température critique. On se rappellera que dans ce cas la ligne spinodale se divise, et qu'au point de séparation l'isobare présente un point d'inflexion. Dans ce cas-là aussi il y a un point de plissement double, qui apparaît ou disparaît à une certaine température; mais bien que nous puissions parler d'un point de plissement double, la valeur de  $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}$  n'est pas nulle.

Dans le cas qui nous occupe à présent, la valeur de  $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}$  est nulle, au contraire, au point où le point de plissement double apparaît ou disparaît, ainsi qu'on le reconnaît aux figg. 1, 2, 3, l. c. Entre des valeurs déterminées de  $p$  et pour des valeurs convenables de  $T$ , il y a des isobares le long desquelles  $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$  s'annule quatre fois. Sur de

pareilles isobares  $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT}$  s'annule donc trois fois et  $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}$  deux fois. Nous devons choisir les valeurs de  $p$  et  $T$  de telle façon que les deux points où  $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}$  s'annule coïncident. Comme il y a dans ce cas aussi deux valeurs égales de  $x$  pour lesquelles  $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$  s'annule, un pareil point est un point de plissement. En de pareils points on a  $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ ,  $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$  et  $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT} = 0$ . Ces trois équations déterminent les valeurs de  $x$ ,  $p$  et  $T$  pour lesquelles un pareil point de plissement double apparaît ou disparaît.

Si dans les équations (3) et (4) nous posons  $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT} = 0$ , il faut que  $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{pT}$  et  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{pT}$  soient également nuls, d'où résulte donc que non seulement la température de plissement, mais encore la pression de plissement, passent par un maximum ou un minimum. Comme nous considérons uniquement le cas où  $\frac{dp}{dT}$  est positif, les deux courbes présenteront toutes deux un maximum ou toutes deux un minimum. Aux points  $E$  et  $A$  les courbes de plissement ne présentent donc ni maximum ni minimum, et on peut prévoir la même chose pour la courbe de la pression des trois phases, bien que cette circonstance doive probablement être examinée de plus près. Mais, pour les propriétés que nous avons à déduire, cela n'a pas grande importance.

Passons maintenant à la description des propriétés des sections de la surface  $(p, T, x)$  par des plans perpendiculaires à l'axe des  $x$ , en d'autres termes de l'allure des lignes  $(p, T)_x$ .

Nous remarquons en premier lieu que, pour des valeurs de  $x$  inférieures à  $x_D$  et supérieures à  $x_C$ , les courbes  $(p, T)_x$  ont la forme ordinaire, sans aucune complication. Pour des valeurs de  $x$  comprises entre  $x_A$  et  $x_C$  il y a bien une complication dans ces lignes  $(p, T)_x$ . Pour des valeurs de  $x$  comprises entre  $x_D$  et  $x_E$  la température du système des trois phases est plus élevée que la température de plissement; c'est le contraire qui a lieu quand  $x$  est compris entre  $x_A$  et  $x_C$ . Sur de pareilles courbes  $(p, T)_x$  on a donc le point de plissement ordinaire, mais, en un point de plissement, de telles courbes ne présentent en elles-mêmes

aucune particularité. Mais on y trouve aussi un point où la pression du système des trois phases est atteinte, et en ce point-là la courbe change brusquement de direction. Comme la courbe  $DEAC$  n'est rencontrée qu'une seule fois pour chaque valeur de  $x$ , ce changement de direction ne se produit qu'une fois dans une courbe  $(p, T)_x$ . Par là l'allure extérieure d'une pareille section est suffisamment déterminée. Au-delà du point où ce changement de direction a lieu, les points où  $W_{21}$  et  $V_{21}$  sont nuls donneront une maximum et un point de contact critique. Mais bornons-nous à considérer les modifications qui sont la conséquence de l'équilibre entre trois phases.

Aux points où se produit un pareil changement brusque de direction commence une partie de l'allure interne, ou cachée, d'une telle courbe  $(p, T)_x$ , et la série de figures  $a, b, c, d$  etc. (fig. 7, pl. XI) fait connaître cette allure cachée pour les valeurs de  $x$  pour lesquelles a lieu la rencontre de la courbe des trois phases. Vu sur la ligne  $(p, T)_x$ , un pareil point se présente comme le point double d'une boucle. La portion de la courbe qui vient d'en dessous se prolonge au-delà de ce point double; et il en est de même de la portion qui vient d'au-dessus, tandis qu'il y a une troisième portion qui joint les points où ces prolongements s'arrêtent. La température du point double de la boucle est donc entièrement déterminée par le point où  $DEAC$  est coupée par la valeur donnée de  $x$ . Mais la grandeur de la portion cachée est très variable. Comme elle a totalement disparu en dehors de  $x_D$  et  $x_C$ , elle sera petite pour des valeurs de  $x$  qui sont un peu plus grandes que  $x_D$  ou un peu plus petites que  $x_C$ . Mais les diverses portions cachées se distinguent les unes des autres, principalement par le fait qu'elles portent, oui ou non, le point de plissement, et, dans le cas où elles le portent, par l'endroit où ce point est situé.

J'ai déjà fait observer, dans ce qui précède, que pour des valeurs de  $x$  extérieures à  $x_E$  et  $x_A$  le point de plissement n'est pas caché. Mais pour toutes les valeurs de  $x$  comprises entre  $x_E$  et  $x_A$  il est situé sur la partie cachée, c. à d. sur cette partie-là que l'on pourrait appeler la boucle de la ligne  $(p, T)_x$ . On s'en assure immédiatement en considérant les figures  $(p, x)_T$  du travail précédent. Mais, suivant la valeur de  $x$ , le point de plissement peut encore occuper trois positions différentes. Il peut notamment être situé, ou bien sur cette partie-là de la boucle que l'on peut considérer comme le prolongement de la partie inférieure de la courbe  $(p, T)_x$ , ou bien sur la branche de la boucle

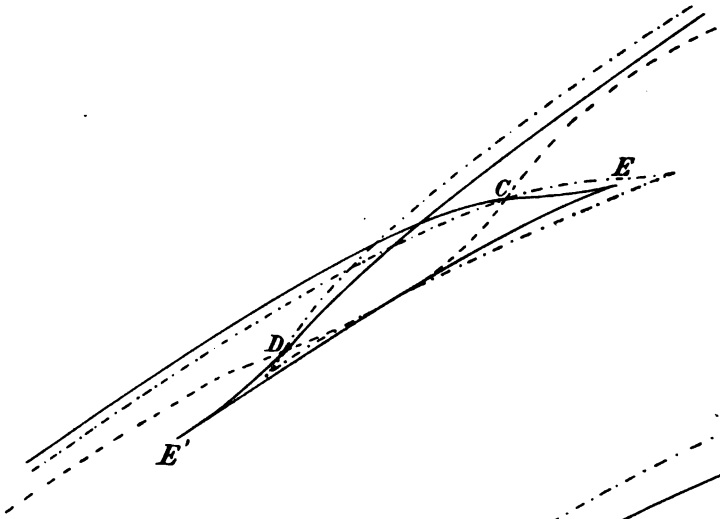


Fig. 4.

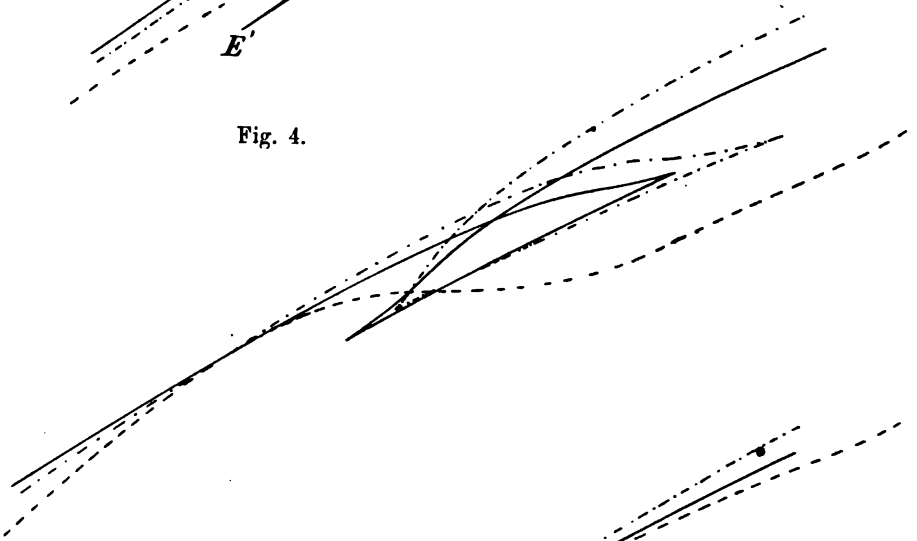


Fig. 5.

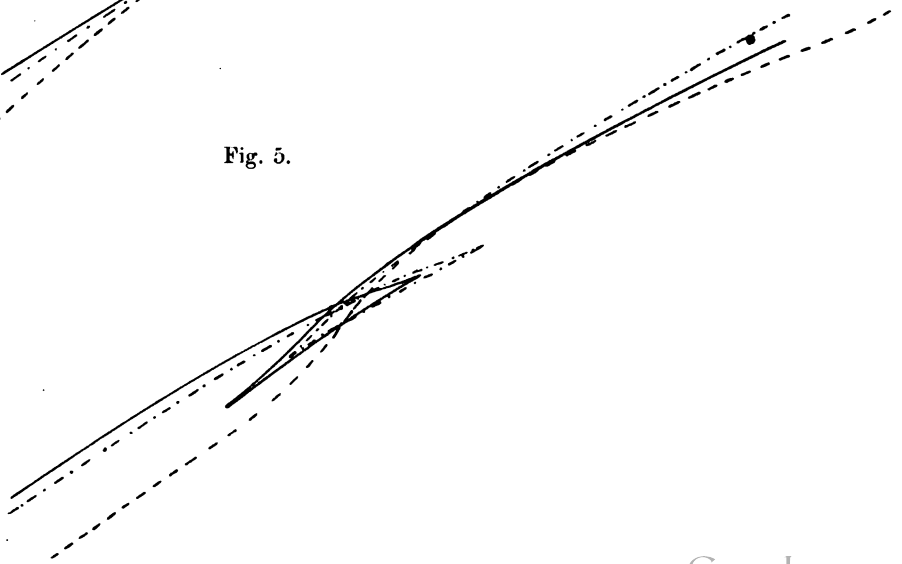


Fig. 6.



qui réunit les deux points où aboutissent les deux portions passant par le point double, ou bien sur la portion que l'on peut considérer comme le prolongement de la branche venant d'en haut.

Le premier cas se présente pour des valeurs de  $x$  comprises entre  $x_E$  et  $x_M$ , le second quand  $x$  est compris entre  $x_M$  et  $x_m$  et le troisième quand  $x$  est compris entre  $x_m$  et  $x_A$ . Si l'on a donc dessiné une courbe  $(p, T)_x$ , p. ex. une des figures de la série ( $a, b, c, d$  etc.), et que l'on suit cette courbe, toujours dans la même direction, en passant par la boucle, on suit le mouvement qu'a le point de plissement quand  $x$  varie d'une manière continue.

Comme un point de plissement est toujours un point de la limite entre les régions stable et instable, il serait inexact de parler de points de plissement stables, instables et métastables. Mais, si l'on a en vue les phases coexistantes auxquelles ce point de plissement appartient, ces dénominations sont applicables, au contraire, à ces phases coexistantes, suivant la situation du point de plissement. Aussi longtemps que le point de plissement est situé sur la partie externe de la surface  $(p, T, x)$ , les phases coexistantes sont stables dans le voisinage du point de plissement; aussi longtemps que ce point est situé sur ces parties-là de la boucle, qui peuvent être considérées comme les prolongements des branches externes, les phases coexistantes sont métastables, quand elles ne sont pas tout à fait voisines du point de plissement; enfin, quand le point de plissement est situé sur l'autre partie de la boucle, dans le voisinage de ce point les phases coexistantes sont labiles.

Dans la série des figures ( $a, b, c, d$  etc.), j'ai indiqué non seulement la boucle de la courbe  $(p, T)_x$  et la situation du point de plissement, mais aussi l'allure de la courbe spinodale. Cette courbe spinodale est l'intersection de la surface spinodale avec le plan qui correspond à la valeur choisie de  $x$ . Tous les points de la boucle, qui sont situés au-dessous de la ligne spinodale, représentent des phases labiles, et ceux qui sont situés au-dessus, des phases stables ou métastables. C'est ainsi p. ex. que, dans la fig. 4 ci-contre, où le point de plissement est situé sur la branche de rebroussement de la boucle, la courbe spinodale est une ligne qui coupe la boucle en deux autres points encore. D'accord avec les figures 4, 5, 6 l. c., les points d'intersection sont représentés par les lettres  $D$  et  $C$ . Quand la température s'élève, le point  $C$  de ces figures se déplace vers la gauche, et quand la température s'abaisse, le point  $D$  va vers la droite, ce qui fait qu'ils peuvent venir dans le plan  $x$  choisi.

Si l'on veut déduire, d'une courbe  $(p, T)_x$  qui se rapporte à une valeur déterminée de  $x$ , celle qui appartient à  $x + dx$ , on doit connaître, pour chaque valeur de  $T$ , la valeur de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ .

Si  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0$ , les courbes  $(p, T)_x$  qui correspondent à  $x$  et  $x + dx$  donnent la même valeur de  $p$ . Si l'on dessine les deux courbes  $(p, T)_x$  et  $(p, T)_{x+dx}$ , ainsi que je l'ai fait dans les figg. 4, 5 et 6 (p. 492), il y aura intersection des deux courbes en tous les points où  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0$ . Dans ces figures, la courbe relative à  $x + dx$  est représentée en trait interrompu; les deux courbes  $(p, T)$  s'entrecoupent partout où la courbe spinodale coupe la première courbe  $(p, T)$ , en vertu de la propriété qui dit, que pour des phases coexistantes,  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$  s'annule quand

$\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ . Une pareille intersection des deux courbes consécutives  $(p, T)_x$  a aussi lieu au point où la courbe spinodale touche la courbe  $(p, T)_x$ , c. à d. au point de plissement. C'est ce que l'on peut considérer comme connu par les propriétés d'une courbe  $(p, T)_x$ , qui ne présente aucune complication par suite d'équilibres cachés. On s'attendrait peut-être à ce que, en un point de plissement, où l'on a non seulement  $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ , mais encore  $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$ , il y ait une intersection double, c. à d. contact. Cependant, si l'on développe l'équation qui fait connaître la valeur de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ , savoir

$$v_{21} \left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T = (x_2 - x_1) \left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT},$$

et que dans les cas d'un point de plissement on la met sous la forme

$$\left(\frac{d^2v_1}{dx_1^2}\right)_{pT} \frac{(x_2 - x_1)^2}{2} \left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T = (x_2 - x_1) \left\{ \frac{(x_2 - x_1)^2}{2} \left(\frac{d^4\zeta}{dx_1^4}\right)_{pT} \right\},$$

ou bien

$$\left(\frac{dp}{dx_1}\right) = (x_2 - x_1) \frac{\left(\frac{d^4\zeta}{dx_1^4}\right)_{pT}}{\left(\frac{d^2v_1}{dx_1^2}\right)_{pT}},$$

on trouve que, dans le cas d'un point de plissement, la grandeur  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$  ne s'annule qu'une seule fois, à cause du facteur  $x_2 - x_1$ .

Pour mieux faire comprendre la série de figures (*a*, *b*, *c* etc.), je dirai encore que les quatre premières, de *a* à *d* se rapportent à des valeurs de *x* qui sont comprises entre un point à mi-chemin de  $x_E$  et  $x_A$  et le point *E* même, *x* allant d'ailleurs en diminuant. La fig. *d* se rapporte à  $x_E$  même. Les quatre figures suivantes se rapportent à des valeurs de *x* entre  $x_E$  et  $x_D$ , et la fig. *g* est la représentation pour  $T = T_{tr}$ .

Les autres figures (*b'*, *c'* etc.) se rapportent à des valeurs de *x* situées à droite. La fig. *g'* est à la droite de la représentation  $T = T_{tr}$ , et la fig. *d'* se rapporte à  $x = x_A$ .



## SUR LA PRESSION DES ONDES SONORES DANS L'ORGANE DE CORTI,

PAR

**H. ZWAARDEMAKER Czn.**

---

D'après l'hypothèse de HELMHOLTZ-HENSEN, les vibrations sonores qui pénètrent par l'étrier dans l'oreille interne y provoquent une résonance des fibres, transversalement tendues, de la membrane basilaire. Suivant la hauteur du son, telle ou telle fibre se met à vibrer fortement, et ce mouvement se communique aux cellules épithéliales sensibles de l'organe de Corti, ce qui provoque l'excitation de certaines fibres nerveuses. C'est aux fibres nerveuses qui sont ainsi atteintes que nous reconnaissons la note.

Pour expliquer que des fibres aussi courtes que les fibres transversales de la membrane basilaire réagissent sur les notes relativement basses de la voix humaine, HELMHOLTZ invoque 1°. la résistance dans des liquides et dans des masses cellulaires molles; 2°. la charge provenant des arcades de Corti, sur lesquelles reposent à leur tour un système de cellules.

On se représente aitautefois que la fibre vibrait dans toute sa longueur comme une corde librement tendue. Mais on a fait remarquer plus tard que la zone lisse (*pars arcuata*, la partie de la membrane que les arcades de Corti recouvrent à la façon d'une voûte) reste en repos pour la plus grande partie, tandis que la zone pectinée (*pars pectinata*, l'autre partie, qui n'est pas recouverte par les arcades) effectue les plus grands écarts. Dans ces conditions, il ne suffit plus d'une différence de longueur des fibres pour expliquer la différence de hauteur du son, pour lequel elles sont accordées, et l'on doit admettre en outre une différence de tension <sup>1)</sup> et de charge. Si l'on examine les rapports des

---

<sup>1)</sup> A. A. GRAY, *Journ. of anat. and physiol.* 34, 324, 1900.

diverses parties dans une série de préparations microscopiques, en acceptant que les arcades sont des éléments solides, on a bientôt la conviction qu'il est impossible que la zone lisse résonne avec les notes de la gamme perceptible. Ce ne sont pas les cellules basales, à la surface supérieure de la membrane, qui empêchent cette résonance, mais la grande veine à la face inférieure. D'ailleurs, les fibres transversales que l'on voit si nettement dans la zone pectinée manquent totalement dans la zone lisse. La faculté de résonance ne peut donc, à bon droit, être attribuée qu'aux fibres de la zone pectinée.

J'ai tâché de reproduire aussi fidèlement que possible, dans un modèle, les circonstances qui se présentent dans l'organe de Corti. On prend une corde en acier, horizontale, épaisse d'un demi-millimètre et un peu plus longue qu'un mètre, pour représenter une fibre transversalement tendue de la membrane basilaire. Sur une des extrémités s'appuie une reproduction en bois des arcades de Corti. L'autre extrémité est fixée à l'une des branches d'un diapason, dont les vibrations, transversales par rapport à la corde, sont entretenues par l'électricité. En chargeant suffisamment les arcades de Corti (au moyen d'éponges, ou bien, dans des épreuves de démonstration, au moyen d'une planchette recouverte d'un dessin), et en réglant la tension de la corde au moyen d'une vis micrométrique, il est possible de faire résonner le système avec le diapason, de telle sorte que de faibles écarts de ce dernier donnent lieu à des écarts particulièrement grands de la zone pectinée.

Dans les expériences d'étude proprement dites, il est recommandable de munir les reproductions en bois des arcades de Corti de tiges auxquelles on peut fixer, en toutes sortes de positions, des éponges de toutes les grandeurs. Aussi longtemps que les éponges sont sèches, tout le système se met à vibrer. Mais, quand on y verse de l'eau goutte à goutte, de manière à les imbiber et les alourdir graduellement, on voit le système amortisseur venir au repos et un noeud se former à l'endroit où s'appuie le pied du pilier externe. On peut faire en sorte que la corde ne soit pas trop fortement déprimée, en relevant au moyen d'un ressort le pilier interne à l'extrémité fixe. L'extrémité inférieure du pilier externe repose librement sur la corde. Il y a parfois quelque difficulté à produire uniquement des vibrations verticales de la corde, mais on y parvient toujours en déplaçant, en avant ou en arrière, le point d'appui fixe de la corde.

On constate alors :

- 1°. de grands écarts de la zone pectinée,
- 2°. l'immobilité de la zone lisse,
- 3°. l'immobilité des arcades de Corti,
- 4°. l'immobilité de la masse de charge.

Il va de soi que cette immobilité n'est pas absolue; au contraire, sol, table et autres meubles, tout tremble sous l'influence du diapason. Mais ces mouvements sont infiniment petits quand on les compare aux excursions de la zone pectinée, et ils sont tellement peu importants, qu'une photographie des parties que nous venons de considérer comme immobiles est parfaitement nette. Et sur cette même photographie on peut voir la zone pectinée dans les deux positions extrêmes, qu'elle atteint avec grande amplitude.

Les conditions auxquelles le modèle est soumis, je les ai choisies avec intention de telle sorte qu'elles correspondent en grands traits à celles que l'on trouve réalisées dans l'organe de Corti véritable. Il est impossible de les reproduire exactement, mais, dans des limites de ce qui peut être obtenu pratiquement, nous avons atteint ce que, sans idée préconçue, nous pouvions obtenir avec les ressources ordinaires du laboratoire. Or, admettant que nous avons le droit de voir dans le modèle en question une reproduction plus ou moins fidèle de la réalité, — et nous avons notamment le droit de le faire au point de vue de la manière dont nous avons apporté la charge, — il s'ensuit que l'organe lui-même, tant les arcades de Corti que les cellules dont elles sont chargées, reste en repos. Mais par là tombent toutes les idées, largement développées depuis longtemps, sur la mise en mouvement des cils des cellules filamenteuses de la membrane de Corti (*membrana tectoria*), la courbure de ces cils etc. Tout est en repos dans le système des arcades, dont la résonance est donc exclue.

Cependant, la transmission d'une excitation, que l'on croyait pouvoir expliquer par la résonance des filaments, ne doit pas rester un mystère; il suffit de songer à l'influence de la pression des ondes sonores.

Dans un travail sur la pression produite par les vibrations <sup>1)</sup>, Lord RAYLEIGH a traité un cas bien simple, qui est presque identique avec le nôtre. C'est celui d'une corde illimitée, mais obligée de vibrer entre

<sup>1)</sup> Lord RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, (6), 3, 339, 1902.

deux anneaux, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Quand le fil se met à vibrer, l'anneau mobile est déplacé vers l'extérieur, c. à d. vers l'extrémité du fil, par une force moyenne  $F = \frac{E}{l}$ , où  $E$  est l'énergie de la vibration et  $l$  la longueur de la corde.

Or, le pied du pilier externe se trouve dans les mêmes conditions que l'anneau mobile. D'après RETZIUS, le pilier est enveloppé par la masse assez consistante de la cellule de base; c'est de cette cellule-là qu'il serait issu et il en ferait encore partie. De cette manière est obtenu à la fois que le pilier est fixé dans la masse cellulaire et n'y a qu'une faible mobilité.

Ce pilier n'est pas seulement appliqué contre la fibre, mais, par l'inertie des grandes masses cellulaires auxquelles il est lié, il appuie sur la fibre, dès que celle-ci se met à vibrer. Il faut donc qu'au point d'appui la fibre présente un noeud et il faut nécessairement que la charge elle-même ait une grande influence sur les rapports de tension, pendant le mouvement vibratoire.

Le pilier a donc une double fonction à remplir: 1°. il joue le rôle de l'anneau mobile de RAYLEYGH, 2°. il transmet l'inertie d'une masse de charge, amortissante. En sa première qualité il subit une pression dirigée vers la columelle, et cette pression, on peut la mesurer au moyen de la formule de RAYLEYGH.

Le modèle permet même de faire voir cette pression. A cet effet nous avons enlevé les piliers et nous avons remplacé le pied du pilier externe, qui produit le noeud, par une lamelle en cuivre dans laquelle a été pratiquée une fente. Cette lamelle tendue embrasse la corde à la façon d'une petite fourchette. De cette manière le noeud est conservé. Cette lamelle, longue de 19,5 cm. et épaisse de 0,1 cm., a une certaine masse; quand on la dispose perpendiculairement à la corde, elle n'appuie pas sur cette dernière, mais produit nettement un amortissement, dès que la corde se met à vibrer.

A l'endroit où elle est fixée, la lamelle est en outre amincie notablement (épaisseur  $\pm 0,02$  cm.) sur une longueur de 6 cm., ce qui la rend flexible. Il en résulte que la lamelle, bien que placée exactement à l'endroit du noeud de la corde vibrante, se recourbe un peu vers l'extérieur, dès que l'amplitude des vibrations devient suffisamment grande. Il est vrai que la force qui tend à déplacer la fourchette est excessivement faible. Aussi, pour un écart de 4 mm. de la corde vibrante

(demi-amplitude), le déplacement de la fourchette n'était-il que de 3 mm. On ne constatait presque aucun tremblement dans la plaque déformée, de sorte qu'elle pouvait aisément être fixée dans sa nouvelle position par la photographie, et cette position pouvait donc être comparée avec l'état d'équilibre, qu'elle reprenait dès que la corde cessait de vibrer. Cette observation permettrait même de déterminer la force. A un point de vue physiologique, cette détermination sur le modèle n'aurait évidemment pas de sens; mais il serait bien important de l'effectuer pour les organes réels, *car c'est cette pression qui doit être la cause immédiate de l'audition*. C'est ce qu'on reconnaît aisément, du moins pour ce qui regarde les éléments sensitifs des piliers, situés du côté de la columelle.

Ainsi donc, la pression des ondes sonores, qui agit sur le pied du pilier externe, est dirigée parallèlement à la corde et du côté de la columelle. Une de ses composantes est dirigée suivant le pilier lui-même. Par là le pilier externe, dont l'extrémité supérieure est appliquée librement contre la tête (*capitulum*) du pilier interne, est déplacé parallèlement à lui-même, ce qui occasionne nécessairement une compression, quelque légère qu'elle soit, des cellules du côté columelle du système. La pression que ces cellules subissent est absolument constante, ou bien elle a une faible variation périodique. Au pied même du pilier, cette pression est maxima quand la corde passe par l'écart maximum, et elle est nulle quand la corde passe par l'état d'équilibre. Plus loin dans le système, ces différences seront probablement égalisées pour la plus grande partie, mais il en restera toujours quelque chose. Mais à chaque instant la pression est positive; jamais elle ne devient négative, comme ce serait le cas si les arcades de Corti, ainsi que les cellules dont elles sont chargées, suivaient les vibrations de la corde. Mais maintenant que ces organes restent en repos, la pression qui se manifeste dans les cellules sensitives du pilier interne, du côté de la columelle, ne peut jamais agir autrement que dans le même sens, notamment dans le sens de la columelle. Il se peut fort bien que les cils des cellules filamenteuses en subissent l'influence. Dans ce cas-là aussi l'effet se produit dans un seul sens.

Les circonstances sont un peu moins simples pour les éléments sensitifs situés du côté intérieur du pilier externe. Il me semble que ceux-là ne subissent aucune pression de la part du pilier externe, fixé dans la substance cellulaire molle de la cellule de base. Par contre, une pareille



pression provient bien des cellules de HENSEN, et à un certain degré aussi de la part des cellules d'appui.

Nous sommes libres de considérer ce groupe de cellules, situées au bord externe des éléments directement sensitifs, également comme un anneau de RAYLEYGH. Nous sommes d'autant plus tentés d'en faire l'essai, que chez les oiseaux les piliers manquent, de sorte que nous ne pouvons pas attribuer à ces organes une signification absolue. Si nous voulons tâcher de retrouver dans l'organe de Corti une analogie avec l'anneau mobile de RAYLEIGH, et à un point de vue théorique nous avons toujours le droit de chercher une pareille analogie, nous ne pouvons pas nous borner à considérer exclusivement les arcades. En agissant ainsi, nous enlèverions à cette analogie toute signification réelle pour la physiologie de l'audition.

Ainsi donc, les cellules de HENSEN aussi peuvent être considérées comme un anneau mobile de RAYLEYGH. Elles reposent aussi par une base relativement étroite sur les fibres de la membrane basilaire, tout près du pied du pilier, quand il s'agit de l'organe auditif humain. Par leur inertie elles exercent aussi une influence sur les fibres vibrantes, à la façon d'une charge ou d'un amortisseur. Elles aussi produisent un noeud plus ou moins prononcé et sont déplacées par la vibration du côté de la columelle. Or, s'il en est ainsi, elles compriment les éléments sensitifs qui sont situés entre ces cellules et le pilier <sup>1)</sup>).

Outre que les cellules elles-mêmes subissent cette pression latérale, il n'est pas tout à fait exclu que les cils aussi soient soumis à une pression, qui leur serait transmise par l'intermédiaire de la membrane réticulaire (*lamina reticularis*), qui est intimement liée aux têtes des piliers. Cette pression les appliquerait avec une force quelque peu variable, mais toujours positive, contre la *membrana tectoria*.

Pour l'organe auditif des oiseaux, tous ces raisonnements deviennent plus simples que pour celui de l'homme. Chez les oiseaux les piliers font défaut et l'on ne trouve que les éléments sensitifs et les cellules d'appui. L'ensemble de ces organes repose latéralement sur les fibres de la membrane basilaire et doit donc subir une pression latérale due aux vibrations sonores.

---

<sup>1)</sup> Pour des points situés en deçà du noeud, on peut aussi démontrer, d'une manière élémentaire, que des masses situées en ces points, et d'un côté seulement de la corde, subissent continuellement des chocs, dont la résultante peut être décomposée en une force permanente, dirigée vers le noeud.

La manière de voir que je viens de développer ici, et qui s'écarte de la manière ordinaire dont on conçoit le mécanisme de l'audition, offre cet avantage important qu'elle ramène la perception d'un son à celle d'une pression. L'action mécanique de la vibration, qui était vibratoire dans l'ancienne forme de la théorie de HELMHOLTZ-HENSEN, et alternativement positive et négative, devient maintenant une pression continue, dont l'intensité est encore quelque peu variable, il est vrai, mais dont le sens est le même à tout instant, notamment positif. Le sens de l'ouïe devient ainsi parfaitement l'analogue du toucher, et l'on peut tâcher de retrouver dans la physiologie de l'audition tout ce que l'on a appris au sujet du sens du toucher.

La nouvelle conception présente d'ailleurs encore quelques petits avantages secondaires.

En premier lieu s'explique la simple juxtaposition des têtes des piliers (sans articulations, comme en présentent les osselets de l'oreille). Or, cela suffit pour une pression toujours positive, mais non pour une vibration. En second lieu on comprend les formes et apparences variables de la membrane tectrice dans les préparations. Ces formes sont incompréhensibles comme partie intégrante de l'organe; elles sont faciles à expliquer, au contraire, quand ce que l'on voit dans les préparations n'est qu'une masse colloïdale coagulée ou élastique.

Enfin, notre manière de voir n'est absolument pas liée à la théorie de HELMHOLTZ-HENSEN. Elle est également admissible pour ceux qui voudraient remplacer cette théorie par celle d'EWALD. En effet, dans son mémoire, LORD RAYLEYGH traite aussi le cas d'une membrane vibrante, mais d'une membrane dont le bord est flexible et extensible, et capable de glisser le long de la surface, supposée à deux dimensions. Si les vibrations sont régulièrement distribuées dans un plan, la force par unité de longueur du contour, dirigée vers l'extérieur, sera mesurée par la moitié de la densité superficielle de l'énergie totale.

On pourrait donc appliquer également la notion de pression des ondes sonores à une membrane, telle que se la représente M. J. R. EWALD. Toutefois, sa membrane ne satisfait pas aux conditions données par RAYLEYGH, ce qui fait que les rapports quantitatifs ne se laissent pas examiner aussi aisément que dans le cas traité ci-dessus.

Et pour ce qui regarde enfin les théories modernes de l'audition, que je voudrais qualifier de pulsatoires, — parce qu'elles ont uniquement en vue les déformations périodiques de la membrane basilaire, produites

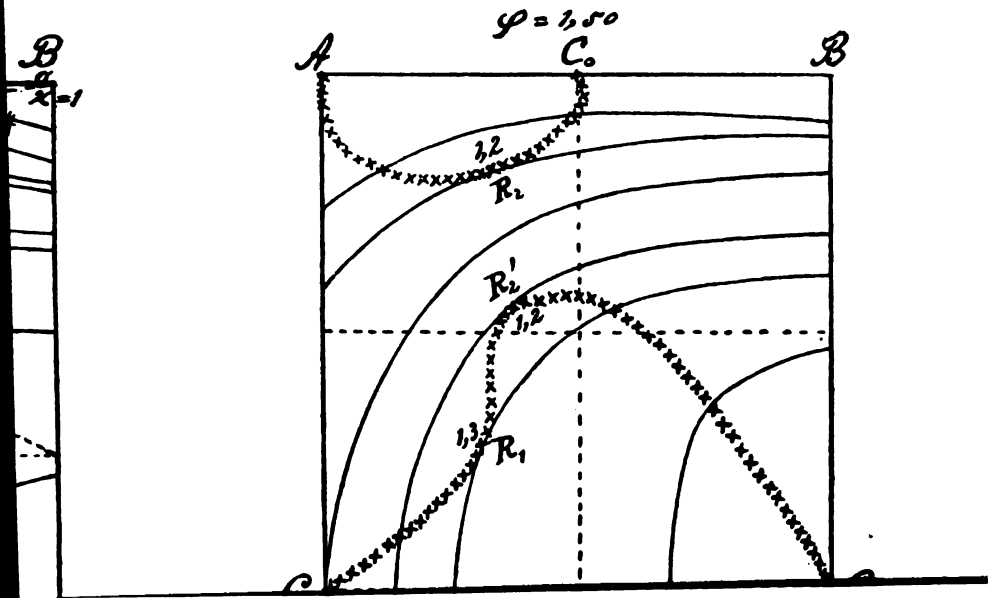
par le mouvement en piston de l'étrier, — il va de soi que l'hypothèse de la pression sonore n'y est pas applicable. En effet, ces théories négligent avec intention les mouvements vibratoires des petites parties, pour ne tenir compte que de l'effet global. Mais, si on perd de vue ce qu'il y a d'essentiel dans une vibration, il est évident que l'on n'a plus le droit d'invoquer les propriétés du mouvement vibratoire. Il me semble qu'il ne saurait alors être question de pression due au son.

Le lecteur aura compris que, dans nos considérations, nous partons de cette hypothèse, que la zone lisse et les arcades qui la recouvrent restent en repos. Ce repos est fort probable pour des raisons anatomiques. Cependant, si des recherches ultérieures prouvaient jamais que ce repos n'est pas absolu, mais seulement plus ou moins parfait, tout ce qui vient d'être dit subsisterait néanmoins et sans restriction aucune. La seule objection que l'on pourrait alors faire, ce serait la faible valeur de la pression des ondes sonores. Mais cette valeur pourrait alors être opposée à une autre, tout aussi faible, celle du mouvement possible des cellules filamenteuses. Une question de quantité donc. Dans ce cas les deux forces: pression et percussion ne s'excluraient d'ailleurs nullement l'une l'autre; elles agiraient au contraire l'une à côté de l'autre. Mais pour le moment je préfère, en admettant l'immobilité, ne pas tenir compte d'une percussion et ne conserver que la pression seule.

---

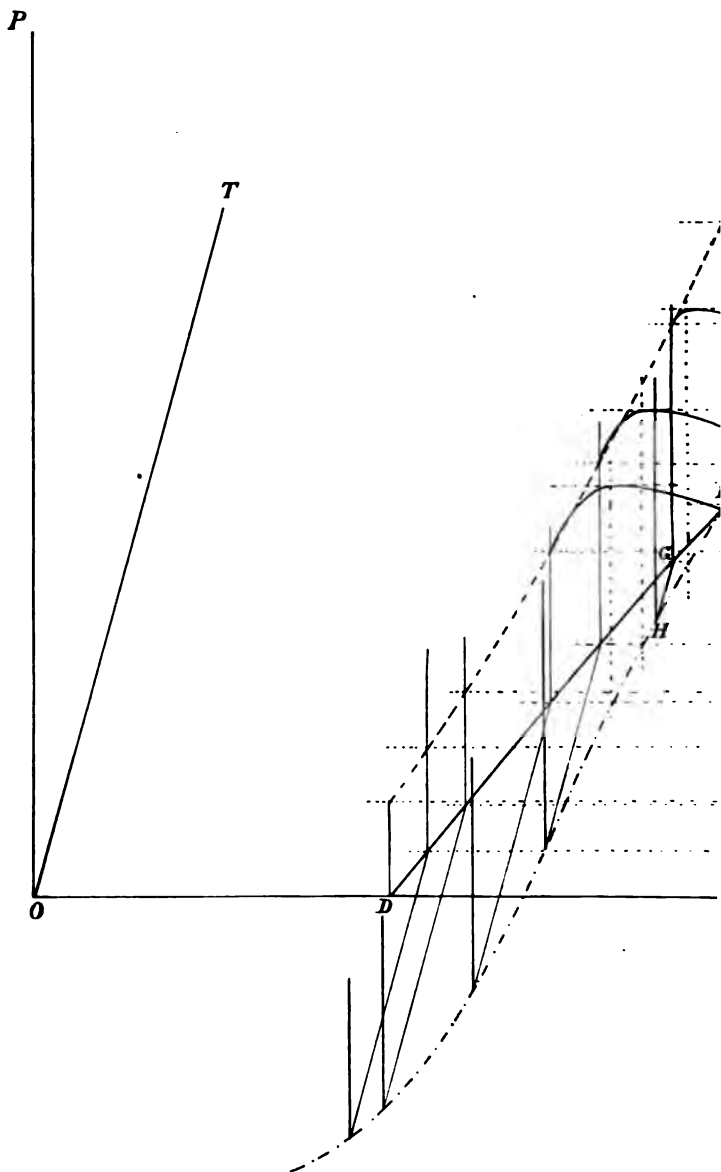
B  
2-1











J. D. VAN DER WAALS. — La forme des sections de la su  
ou existe, entre deux températures, un système de



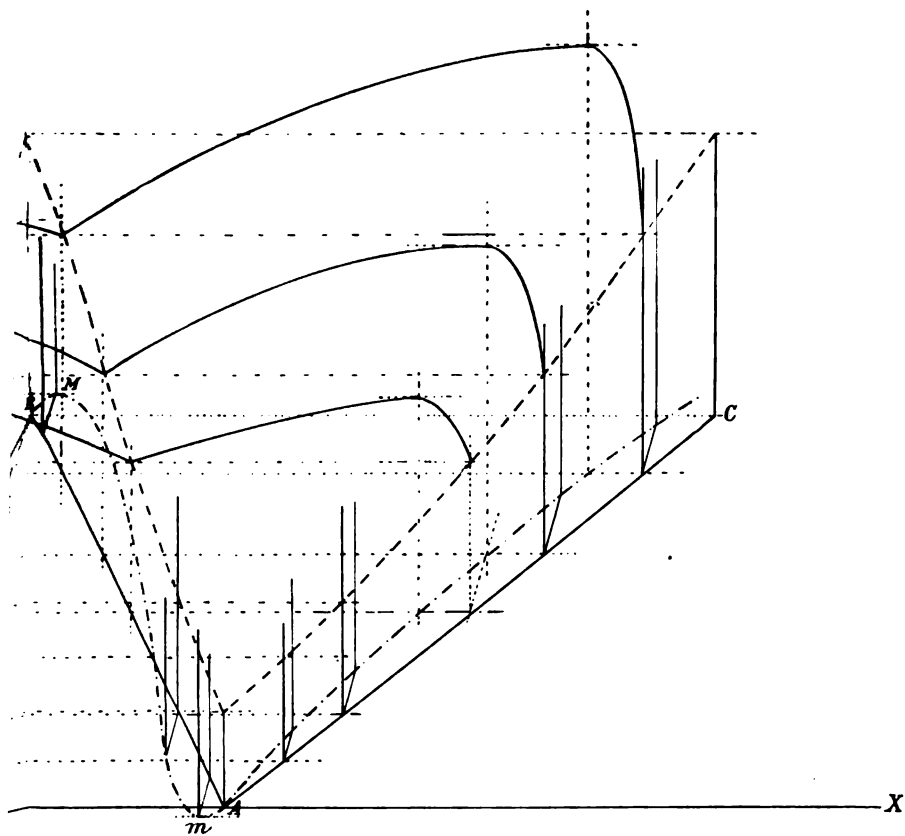


Fig. 3.

surface de saturation par des plans perpendiculaires à l'axe des  $x$ , dans le cas de trois phases.



*[Faint, illegible handwritten text]*

*[Faint, illegible handwritten text]*





## Cinquième Livraison.

J. J. van Laar. Sur l'allure des courbes spinodales et des courbes de plissement...	Page 373
W. Einthoven. Sur le galvanomètre à corde.....	" 414
J. D. van der Waals. La forme des sections de la surface de saturation par des plans perpendiculaires à l'axe des $x$ , dans le cas où existe, entre deux températures, un système de trois phases.....	" 483
H. Zwaardemaker Czn. Sur la pression des ondes sonores dans l'organe de Corti..	" 496

---

---

### CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants. Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.















U. HOLZER  
BINDER  
BOSTON, MASS.

Digitized by Google

