

RECHERCHES
SUR
LA THERMOMÉTRIE
ET SUR
LA DILATATION DES LIQUIDES

RECHERCHES
SUR
LA THERMOMÉTRIE
ET SUR
LA DILATATION DES LIQUIDES

par

J.-ISIDORE PIERRE

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN



CAEN

TYPOGRAPHIE DE F. LE BLANG-HARDEL

RUE FROIDE, 2 ET 4

1878

RECHERCHES

SUR LA

THERMOMÉTRIE

ET SUR LES DILATATIONS

(1840).



Dans une série de recherches, dont les premières datent de 1840, j'avais étudié la marche de la dilatation d'un grand nombre de liquides, sur une assez grande étendue de leurs échelles de liquidité respectives.

Ces recherches ont été publiées, par parties, dans un grand nombre d'ouvrages relatifs à la physique ; des citations successives, avec oubli d'origine, en ont été faites, à la suite desquelles il est arrivé qu'on a plusieurs fois attribué de bonne foi à d'autres une partie plus ou moins considérable de mon travail.

Je n'ai nullement l'intention de récriminer ici contre des erreurs sans doute involontaires, je me propose seulement de rassembler les différentes parties de mes recherches publiées dans des recueils divers,

à des intervalles de temps plus ou moins éloignés. Cette espèce de dissémination permet d'expliquer, dans une certaine mesure, l'embarras qu'ont pu éprouver plusieurs auteurs pour rendre à chacun ce qui lui est légitimement dû.

Sur les instances de plusieurs savants physiciens, je me suis décidé à réunir en un seul volume toute cette série de recherches qui avaient pour objectif un même sujet.



I.

ÉTUDES PRÉLIMINAIRES.

Avant de commencer l'étude de la dilatation des liquides et pour donner aux résultats une valeur pratique réelle, il était important de connaître les instruments employés, leur dilatabilité particulière, et la nature, aussi exacte que possible, des liquides employés.

Comme la méthode que j'ai suivie était basée sur l'emploi, comme liqueurs thermométriques, des divers liquides examinés, j'ai cru devoir commencer mon travail par la construction des thermomètres qui devaient me servir, parce qu'il est difficile de trouver, dans le commerce, des thermomètres d'une suffisante précision pour des observations aussi délicates.

Comme il y a quarante ans, on ne trouvait, dans les traités de physique usuels, aucune description circonstanciée des principales manipulations relatives à la construction et surtout à la graduation des thermomètres de précision, j'avais cru devoir indiquer d'abord comment avaient été gradués mes instruments, pour mettre chacun à même de contrôler le manuel opératoire.

GRADUATION DES THERMOMÈTRES (1).

On commence par choisir, dans un grand nombre de tubes capillaires, qui ne présentent pas de défauts visibles, comme grains de sables, bulles, irrégularités locales, etc., ceux dont le calibre intérieur approche le plus de la forme cylindrique, ce dont on s'assure en y promenant une colonne de mercure de 5 à 6 centimètres, et observant si elle occupe partout à peu près la même longueur.

Les tubes doivent, d'ailleurs, être très-propres à l'intérieur.

Lorsque les dimensions du calibre le permettent, on fait bien de faire passer, dans le tube, de l'acide azotique pur et concentré, et de chauffer le tube; les petites poussières et les matières grasses sont ainsi détruites, et, en faisant passer ensuite, à plusieurs reprises, de l'eau distillée, puis le desséchant avec précaution, on l'obtient parfaitement propre.

Ce nettoyage est assez difficile quand le tube est très-capillaire.

Dans ce tube de premier choix, on introduit une colonne de mercure d'environ 20 millimètres, et on le place sur la machine à diviser, *de manière que son axe coïncide avec l'axe du support* destiné à lui imprimer un mouvement de rotation sur lui-même.

Une lunette munie d'un réticule, adaptée au cha-

(1) Inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, t. V, 3^e série, 1842.

riot qui porte le tracelet de la machine, permet de déterminer exactement la position de chacune des extrémités de la colonne de mercure.

Après avoir amené le point de croisement des fils de la lunette sur l'extrémité gauche de la colonne, et après avoir noté la position de l'aiguille sur le cadran fixe sur lequel se meut la lunette, on fait mouvoir la vis au moyen de sa manivelle, et avec elle la lunette, jusqu'à ce que celle-ci vise l'extrémité droite de la colonne de mercure ; le nombre de tours et la fraction de tour dont la vis a marché, que l'on inscrit avec soin, donne la longueur de l'intervalle occupé par la colonne de mercure. Par un mouvement inverse de la vis, on ramène la lunette au point de départ, pour voir si l'extrémité gauche de la colonne ne s'est pas déplacée pendant l'opération.

Cette vérification faite, on trace sur le tube, à l'aide d'un pinceau très-délié, un trait à l'encre rouge ou à l'encre de Chine, à chacune des extrémités de l'intervalle ainsi déterminé.

Il est important de remarquer, dès à présent, que c'est la longueur de la colonne, inscrite avec soin sur un carnet spécial, qui nous servira pour notre calibrage. Les traits marqués au pinceau ne sont tracés sur le tube que pour permettre plus facilement de juxtaposer bout à bout deux intervalles consécutifs.

On fait ensuite avancer la colonne de mercure, de manière que son extrémité gauche occupe, aussi exactement que possible, la position occupée dans l'opération précédente par l'extrémité droite, et l'on mesure, au moyen de la vis, comme précédemment, un second intervalle *de même capacité* que le premier, que l'on inscrit avec le même soin, après avoir soumis

aux mêmes vérifications la position des extrémités de la colonne de mercure.

Après avoir tracé un nouveau trait au pinceau sur le tube, à l'extrémité droite de la colonne, on fait avancer celle-ci de manière que son extrémité gauche arrive à ce nouveau trait, et l'on continue ainsi à partager en intervalles d'égale capacité une longueur de tube égale à celle de la vis, en ayant toujours soin, avant d'inscrire le résultat de chaque opération partielle, de s'assurer que l'extrémité gauche de la colonne de mercure ne s'est pas déplacée.

On fait alors glisser longitudinalement le tube sur son support et l'on ramène la vis à son point de départ.

Dans la construction des thermomètres dont je me suis servi, on partageait, comme précédemment, en intervalles d'égale capacité, une seconde portion de la tige, à partir du dernier trait de la première portion; on opérait de la même manière sur une troisième, si cela était nécessaire.

Cette opération terminée, on recouvre le tube d'une couche mince d'un enduit composé de cire et de mastic blanc des graveurs.

Cet enduit, après avoir été fondu sur le tube, est assez transparent pour laisser voir les traits qu'on y a marqués au pinceau pendant l'opération précédente.

Je ne saurais trop rappeler que les véritables limites des intervalles d'égale capacité, dont les longueurs ont été notées avec soin, ont été déterminées *par les déplacements* de la lunette, et que les traits marqués au pinceau n'ont d'autre objet que d'en *faciliter la recherche* dans le cours des opérations.

On ajuste alors avec soin le tube sur son support tournant, et, au moyen d'une pointe d'acier qui sert de *tracelet*, on partage en trente parties égales, successivement, chacun des intervalles précédemment déterminés.

Il est important de remarquer ici que la partie de la vis qui sert à tracer les divisions de chaque intervalle est précisément celle qui a servi pour en déterminer la longueur et que, par suite, on se trouve indépendant des petites irrégularités que pourrait présenter la vis.

Lorsque cette division est terminée sur toute la *portée* de la vis, et qu'on a marqué sur le vernis, avec un poinçon, les chiffres qui correspondent aux dizaines de divisions, on expose le tube, dans un petit auget en plomb, à l'action de la vapeur d'acide fluorhydrique, après s'être assuré qu'il n'y a de dénudé, et par suite d'exposé à cette vapeur, que les traits de division marqués par le tracelet, et que, par conséquent, la partie du tube qui n'est pas encore divisée est bien exactement couverte par le vernis.

On laisse le tube exposé à la vapeur acide pendant un temps convenable, une vingtaine de minutes si les traits doivent être assez bien marqués pour être vus distinctement à une certaine distance sans emploi de lunette, et seulement une dizaine de minutes si les traits doivent être vus avec une lunette. Ils sont alors beaucoup plus déliés.

L'acide fluorhydrique gazeux a, sur l'acide liquide, l'avantage de pouvoir donner des traits extrêmement fins, d'un blanc mat qui peut les rendre très-visibles, malgré l'extrême finesse qu'on peut leur laisser, quand on doit les lire au moyen de lunettes.

L'acide liquide, au contraire, donne très-souvent des traits polis qui ne sont visibles que lorsque le tube est fortement entamé. Ces divisions peuvent alors donner lieu à des erreurs de lecture par suite de réfraction, à travers leurs surfaces obliques, des rayons lumineux partis du sommet de la colonne mercurielle thermométrique. Cet inconvénient est très-grave, surtout dans les tiges dont les divisions sont très-rapprochées, comme dans les thermomètres très-courts qui doivent cependant donner une grande précision.

Lorsque la tige graduée doit avoir une longueur plus grande que la portée de la vis (et c'était le cas de presque tous mes thermomètres), on recouvre du même enduit une seconde partie du tube, à la suite de la première; on ramène la vis à son point de départ, et l'on fixe de nouveau le tube sur son support horizontal tournant, de manière qu'il y occupe la même position que dans la seconde portée de l'opération préliminaire du *calibrage*.

Ensuite, la lunette étant ajustée, au moyen d'une vis de rappel, de telle manière que le fil du réticule coïncide avec le dernier trait marqué sur le vernis par le tracelet, dans l'opération précédente, on se trouve absolument dans les mêmes conditions que si l'on avait à continuer une portée déjà commencée. Le raccordement peut se faire ainsi avec une grande précision. On expose de la même manière aux vapeurs acides, et avec les mêmes précautions que pour la première, cette seconde portée de divisions, puis on procède, s'il est nécessaire, à la division d'une troisième portée.

Il est évident que, si la vis de la machine était

parfaite et le tube peu irrégulier, le mode de division que je viens de décrire donnerait des tiges parfaites, c'est-à-dire des tiges dans lesquelles l'intervalle compris entre deux traits consécutifs correspondrait à une capacité mathématiquement constante pour toute la longueur du tube. La vérification des tiges construites avec toutes ces précautions montre qu'avec un peu d'habitude on peut approcher beaucoup de ce résultat. Cependant, pour ne rien laisser à désirer sous ce rapport, pour les minimes imperfections s'il en existe, et pour en tenir compte, j'ai soumis chaque tube divisé à une vérification particulière que je vais exposer en peu de mots : je me suis servi d'un appareil construit par Deleuil, d'après les idées de Regnault. Cet appareil consiste principalement en une rainure métallique dans laquelle peuvent se mouvoir, parallèlement l'une à l'autre, deux petites lunettes munies chacune d'un réticule, et dont les axes sont perpendiculaires à la rainure. L'emploi simultané de deux lunettes a surtout pour but d'éviter les erreurs de lecture ou de visé des sommets de la colonne de mercure qu'on introduit dans la tige à vérifier.

Après avoir introduit dans cette dernière une colonne de mercure de longueur arbitraire, on place la tige horizontalement sur une des deux règles en laiton qui forment la rainure et on la maintient parallèlement à cette rainure au moyen de petites brides à ressort. On amène ensuite, au moyen de petites secousses, l'une des extrémités de la colonne de mercure au zéro de la graduation tracée sur le tube; on la vise avec une des lunettes et on fait glisser l'autre lunette dans la rainure jusqu'à ce que le point de croisement de ses fils coïncide avec l'autre

extrémité de la colonne de mercure ; après s'être assuré, au moyen de la première lunette, qui n'a pas bougé, que la première extrémité de la colonne, que nous supposons l'extrémité gauche, est toujours au zéro de la graduation, l'on note avec soin la division et la fraction de division correspondant à l'extrémité droite.

En inclinant la règle et en lui imprimant de petites secousses, on amène l'extrémité gauche de la colonne de mercure dans une autre position, à la dixième division, par exemple, et on l'y assure avec la lunette de gauche qu'on a déplacée à cet effet ; on fait mouvoir la lunette de droite jusqu'à ce qu'elle vise exactement l'extrémité droite de la colonne de mercure, et, après s'être assuré que l'extrémité gauche de cette colonne coïncide toujours exactement avec la dixième division, on note la division et la fraction de division correspondant à l'autre extrémité ; on fait ensuite glisser la colonne de mercure jusqu'à ce que son extrémité gauche coïncide avec la vingtième division, etc., etc., et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la colonne de mercure ait parcouru toute la longueur de la tige.

Au lieu de faire mouvoir la colonne de mercure d'une longueur égale à dix divisions à la fois, il est évident qu'on pourrait lui faire parcourir, dans chaque mesure partielle, un moins grand nombre de divisions, cinq par exemple ; mais lorsqu'on a choisi et calibré ses tiges avec le plus grand soin, il n'est pas nécessaire de s'astreindre à d'aussi petits déplacements de la colonne de vérification.

Après avoir procédé à cette vérification, on en fait une seconde avec une colonne de mercure différente,

qui doit, autant que possible, ne pas être un multiple ni un sous-multiple de la première.

On en fait ainsi trois ou quatre, avec les mêmes précautions, et avec des colonnes de mercure de longueurs différentes, qui ne soient pas entre elles dans des rapports simples.

Une précaution très-importante, et qu'il ne faut jamais négliger dans ces sortes d'opérations, c'est de s'assurer, à la fin de l'opération, que la colonne de mercure n'a pas sensiblement varié de longueur, par suite de quelque variation dans sa température; pour cela, on ramène dans la partie du tube qu'on a soumise la première à la vérification, la colonne de mercure, et l'on voit si elle y occupe la même longueur qu'auparavant.

Le nombre de divisions et la fraction de division qui exprime le déplacement de l'extrémité droite de la colonne équivaut évidemment au nombre de divisions dont s'est déplacée l'extrémité gauche de cette même colonne, c'est-à-dire à dix divisions dans le cas actuel.

L'emploi de plusieurs colonnes de mercure de longueurs différentes, et qui ne soient pas entre elles dans des rapports simples, permet d'exprimer, soit directement au moyen de chacune d'elles, soit en les combinant entre elles convenablement, les différentes parties de la capacité de la tige en fonction les unes des autres, et toutes en fonction de la partie la plus régulière, c'est-à-dire de la partie dans laquelle une même colonne de mercure ne varierait pas sensiblement de longueur pendant son mouvement de translation.

Comme cette partie *absolument* régulière peut n'être

pas très-longue, il est évident que c'est à l'aide d'une *petite* colonne de vérification qu'on en devra déterminer les limites.

L'emploi de longues colonnes permettra d'évaluer en fonction les unes des autres des parties de la tige très-distantes, indépendamment de la valeur des parties intermédiaires.

On obtiendra donc ainsi toutes les données nécessaires pour construire une ou plusieurs tables de correction, c'est-à-dire une ou plusieurs tables dans lesquelles les nombres de divisions indiquées sur la tige seront tous exprimés en divisions normales, ou en division d'un tube idéal parfaitement cylindrique et de même diamètre que la partie du tube dans laquelle on aura choisi ces divisions normales.

Si toutes les vérifications sont bien faites, il est évident que les diverses tables de correction qu'on en déduira pour une même tige ne pourront présenter que des différences insignifiantes.

Lorsque des tubes thermométriques ont été calibrés et divisés en suivant le procédé que je viens de décrire, les corrections auxquelles on se trouve conduit par une vérification ainsi faite sont toujours extrêmement petites et le plus souvent négligeables.

C'est ainsi qu'ont été calibrées, divisées et vérifiées *toutes* les tiges des thermomètres qui ont été employés pour mes recherches sur les dilatations des liquides.

II.

ÉTUDES SUR LA MARCHÉ COMPARATIVE DES THERMOMÈTRES À MERCURE CONSTRUITS AVEC DES VERRES DIFFÉRENTS (1841) (1).

Dans un mémoire inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, M. Regnault a montré que deux thermomètres à mercure, qui s'accordent pour le zéro et pour la température d'ébullition de l'eau, ne s'accordent plus à des températures élevées, s'ils ne sont pas construits exactement avec la même espèce de verre.

Il m'a semblé digne d'intérêt de rechercher si cette discordance ne se manifesterait pas déjà entre 0° et 100 degrés, et de voir si, dans l'observation des températures ambiantes, deux thermomètres à mercure de forme ordinaire et dont les réservoirs seraient formés de verres d'espèce différente, placés dans les mêmes circonstances, donneraient exactement la même température.

Les applications nombreuses des thermomètres à mercure, à la météorologie et à presque toutes les sciences d'observations, rendaient nécessaire la comparaison de ces instruments entre eux, et j'ai été

(1) Inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, t. V, 3^e série, 1842.

encouragé dans les travaux qu'a nécessités cette comparaison par M. Regnault lui-même, qui a bien voulu mettre à ma disposition, dans ce but, le laboratoire de physique du collège de France.

Je me suis servi, pour cette comparaison, de trois couples de thermomètres calibrés, divisés et vérifiés suivant la méthode décrite précédemment (p. 6). Chaque couple se composait d'un thermomètre à réservoir de cristal et d'un thermomètre à réservoir de verre ordinaire. On avait choisi à dessein le verre et le cristal pour en faire des réservoirs, dans le but de rendre plus grande la différence des indications fournies par les deux thermomètres à une même température réelle, lorsqu'ils sont placés dans des circonstances aussi semblables que possible.

Les tiges de chaque couple de thermomètre ont été prises sur un même tube capillaire aussi parfait que possible.

Le réservoir de verre soudé à l'une des tiges, et le réservoir de cristal soudé à l'autre tige, avaient la même forme cylindrique, étaient de même longueur, et avaient été pris sur des tubes ayant sensiblement même diamètre et même épaisseur.

Chaque degré centigrade correspondait à trois ou quatre des divisions tracées sur la tige.

Pour déterminer le point correspondant à l'ébullition de l'eau, on engageait les thermomètres par couples, au moyen d'un bouchon, dans la douille du couvercle d'un vase en fer blanc dans lequel on faisait bouillir de l'eau distillée. La vapeur qui se forme dans la partie inférieure de ce vase est obligée, pour s'échapper au dehors, de circuler dans un espace annulaire compris entre deux enveloppes concentri-

ques, après avoir circulé autour des thermomètres. Cette double enveloppe a pour but d'empêcher que la vapeur se refroidisse par le contact de l'air extérieur avant de s'échapper par un tuyau latéral qui la déverse dans l'atmosphère.

Ce tuyau avait un diamètre d'environ 28 millimètres. Une petite tubulure communiquant avec l'enveloppe intérieure permettait de s'assurer, au moyen d'un petit manomètre à eau, si la pression intérieure était la même que la pression extérieure.

Le réservoir de chaque thermomètre et la partie de la tige qui contenait la colonne de mercure, se trouvaient complètement plongés dans la vapeur de l'eau bouillante et hors du contact du liquide en ébullition.

Cette chaudière est semblable à celle qui a été décrite par M. Regnault dans les *Annales de chimie et de physique*, t. IV, 3^e série, fig. 4.

Pour déterminer le zéro de mes thermomètres, j'enveloppais de glace finement pilée le réservoir et la colonne de mercure. La glace était placée dans un réservoir cylindrique dont le fond était percé de trous pour permettre l'écoulement de l'eau provenant de la fusion de la glace.

Lorsque l'ébullition de l'eau n'avait pas lieu précisément sous la pression de 760 millimètres, et c'était le cas le plus ordinaire, on admettait qu'une différence de $\pm 26^m, 6$ dans la pression atmosphérique correspond à une différence de ± 1 degré centigrade dans la température d'ébullition de l'eau.

Pour déterminer en divisions du tube la valeur des 100 degrés de l'échelle centigrade, on prenait toujours la température de l'eau bouillante avant celle

de la glace fondante. Nous verrons, par la suite, que cette précaution n'est pas indifférente, à cause du déplacement qu'éprouve le zéro d'un thermomètre, lorsqu'on porte celui-ci à 100 degrés.

Avant de noter les points fixes de l'échelle thermométrique, on attendait que la colonne de mercure fût devenue stationnaire pendant une demi-heure au moins.

La tige de chaque thermomètre d'un même couple était surmontée, à sa partie supérieure, d'un réservoir plein d'acide carbonique parfaitement sec, afin que les deux colonnes thermométriques fussent dans les mêmes conditions de pression.

Pendant la détermination du zéro et pendant celle de la température d'ébullition de l'eau, les réservoirs des deux thermomètres de chaque couple sont restés constamment placés l'un à côté de l'autre, et leurs tiges parallèles entre elles. Pendant les expériences, les réservoirs et les tiges ont été constamment plongés de la même manière et simultanément dans le même milieu destiné à élever leur température. Enfin, pendant les intervalles qui séparaient les diverses séries d'expériences auxquelles ils ont servi, on les laissait également plongés côte à côte dans le même milieu.

Deux thermomètres ainsi construits et employés devaient évidemment se trouver dans les conditions les plus favorables pour mettre en évidence une différence de marche, s'il en existait une dans leurs indications, lorsqu'ils sont à la même température réelle.

Pour faire les observations comparatives sur chaque couple de thermomètres, on les disposait côte à

côte horizontalement et exactement de la même manière, dans une caisse pleine d'eau constamment agitée dans tous les sens, *pendant toute la durée des expériences.*

Chaque série d'expériences durait huit ou dix heures, et l'on avait soin de n'observer que des *maxima* de température; c'est-à-dire que, lorsqu'on approchait de la température à laquelle on devait faire une observation, on diminuait le feu et l'on rendait la température aussi stationnaire que possible par les moyens ordinaires, et l'on attendait que la température commençât à baisser.

Comme les deux thermomètres avaient leurs tiges maintenues horizontalement et parallèles entre elles, on pouvait observer simultanément sur les deux tiges la marche de la colonne de mercure, et saisir facilement, sur chacune d'elles, l'instant du maximum qui persistait ordinairement pendant plusieurs minutes.

Cette observation se faisait au moyen d'une petite lunette mobile dans un plan perpendiculaire aux tiges, et disposée de manière à pouvoir lire presque simultanément les indications des deux thermomètres.

On a obtenu ainsi, avec les trois couples de thermomètres, les résultats inscrits dans le tableau ci-après :

Première série d'observations faites avec les thermomètres n^{os} I et II.

Therm. n ^o I.	Therm. n ^o II.	Excès de température du n ^o I.
16°,60	16°,57	+ 0°,03
37, 86	37, 79	+ 0,07
		2

40, 66	40, 59	+ 0, 07
46, 48	46, 41	+ 0, 07
47, 91	47, 85	+ 0, 06
48, 06	47, 97	+ 0, 09
48, 16	48, 07	+ 0, 09
49, 78	49, 67	+ 0, 11
49, 93	49, 86	+ 0, 07
50, 32	50, 29	+ 0, 03
50, 87	50, 86	+ 0, 01
51, 37	51, 41	- 0, 04
52, 32	52, 33	- 0, 01
55, 05	55, 04	+ 0, 01
55, 55	55, 54	+ 0, 01
57, 26	57, 23	+ 0, 03
59, 04	58, 91	+ 0, 13

Deuxième série d'observations faites avec les thermomètres n^{os} I et II.

Therm. n ^o I.		Therm. n ^o II.		Excès de température du n ^o I.
24 ^o ,21	24,13	+ 0,08
29, 20	29,13	+ 0,10
35, 80	35,76	+ 0,04
41, 93	41,85	+ 0,08
39, 98	39,86	+ 0,12
40, 64	40,52	+ 0,12
41, 36	41,26	+ 0,10
42, 10	42,00	+ 0,10
45, 56	45,44	+ 0,12
48. 01	47,99	+ 0,02

51, 02	50,96	+ 0,06
52, 97	52,92	+ 0,05
55, 91	55,89	+ 0,02
58, 46	58,45	+ 0,01
60, 83	60,82	+ 0,01
65, 69	65,65	+ 0,04
71, 88	71,80	+ 0,08
79, 14	79,06	+ 0,08
84, 92	84,82	+ 0,10
91, 01	90,97	+ 0,04
99, 32	99,28	+ 0,04
78, 71	78,66	+ 0,05
72, 39	72,40	— 0,01
68, 03	68,00	+ 0,03
55, 26	55,21	+ 0,05
53, 19	53,23	— 0,04
48, 75	48,69	+ 0,06
44, 57	44,47	+ 0,10
37, 99	37,96	+ 0,03

Troisième série d'observations faites avec les thermomètres n^{os} III et IV.

Therm. n° III.	Therm. n° IV.	Excès de température du n° III sur le n° IV.
38 ^o ,55	38 ^o ,52	+ 0,03
43, 52	43, 45	+ 0,07
51, 32	51, 35	— 0,03
58, 69	58, 60	+ 0,09
66, 41	66, 34	+ 0,07

72, 38	72, 25	+ 0,13
76, 69	76, 59	+ 0,10
81, 06	80, 97	+ 0,09
88, 25	88, 16	+ 0,09
75, 39	75, 30	+ 0,09
65, 83	65, 82	+ 0,01

Quatrième série d'observations faites avec les thermomètres n° V et n° VI.

Therm. n° V.	Therm. n° VI.	Excès de température du n° V sur le n° VI.
39°,33	39,41	— 0,08
45, 46	45,45	+ 0,00
51, 29	51,29	0,00
57, 69	57,66	+ 0,03
61, 53	61,41	+ 0,12
64, 34	64,24	+ 0,10
67, 95	67,83	+ 0,12
72, 59	72,53	+ 0,06
78, 90	78,75	+ 0,15
85, 28	85,16	+ 0,12
88, 26	88,27	— 0,01
73, 49	73,32	+ 0,17
63, 36	63,33	+ 0,03
56, 44	56,37	+ 0,07
48, 14	48,07	+ 0,07

Dans les quatre premières séries d'observations, les thermomètres n° I, n° III et n° V ont leur

réservoir en cristal, tandis que ceux des thermomètres n° II, n° IV et n° VI sont en verre ordinaire.

On peut voir, à l'inspection de la troisième colonne de chaque série, que les différences sont, en général, très-petites, et que les plus grandes ne sont pas toujours circonscrites entre les mêmes limites de température; cependant la constance de signes de ces différences, dans un si grand nombre d'observations, semble indiquer que, *dans les mêmes circonstances et entre les deux points fixes de l'échelle centigrade, le thermomètre à réservoir de cristal est généralement un peu en avance sur le thermomètre à réservoir de verre ordinaire.*

Le soin avec lequel avaient été calibrées les tiges ne permettait guère d'attribuer les différences à des erreurs de calibrage, et il eût été au moins extraordinaire que ces erreurs se présentassent ainsi toutes dans le même sens et dans les trois couples de tiges. Cependant, pour ne pas laisser de doute à cet égard, on a permuté les réservoirs des thermomètres n° V et n° VI, c'est-à-dire que le réservoir de cristal du n° V a été soudé à la tige du n° VI, ce qui a donné le thermomètre n° VII, et que le réservoir de verre du n° VI a été soudé à la tige du n° V, ce qui a produit le thermomètre n° VIII.

Les résultats obtenus par l'observation de ce nouveau couple ont encore confirmé les résultats obtenus dans les quatre premières séries d'expériences, comme on pourra le reconnaître dans le tableau ci-après :

Cinquième série d'observations.

Therm. n° VII.	Therm. n° VIII.	Excès de température donné par le n° VII.
35°,77	35°,74	+ 0,03
44, 58	44, 49	+ 0,09
52, 76	52, 72	+ 0,04
61, 75	61, 76	— 0,01
67, 76	67, 71	+ 0,05
73, 52	73, 49	+ 0,03
79, 07	79, 01	+ 0,06
83, 11	83, 01	+ 0,10

COMPARAISON DES MÊMES THERMOMÈTRES AU-DESSUS
DE 100°.

J'ai pensé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt de répéter, avec de pareils thermomètres, les observations qu'avait faites M. Regnault, à de hautes températures, sur des thermomètres à poids construits avec des verres d'espèces différentes.

Pour cela, j'ai réduit au tiers environ de leur longueur les réservoirs des thermomètres III et IV du second couple, afin de pouvoir porter leurs températures jusqu'à 300 degrés et même au-delà.

Cette précaution avait en même temps pour but de permettre la comparaison au-dessus de 100, des indications de thermomètres formés identiquement

des mêmes substances que les thermomètres qui avaient été comparés entre zéro et 100 degrés.

Pour faire cette comparaison, on a placé les deux thermomètres à côté l'un de l'autre, de manière que leurs réservoirs fussent à la même hauteur et presque en contact; on les a fixés dans une position verticale au moyen d'un bouchon adapté au couvercle d'une cuve rectangulaire en cuivre remplie d'huile et placée sur un fourneau. Cette cuve étant précisément celle qui a servi à Regnault dans les expériences que je viens de rappeler, il est inutile d'en donner ici une description détaillée (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. V, p. 85).

L'huile était constamment brassée, pendant toute la durée de chaque série d'observations, au moyen de trois agitateurs qui permettaient d'établir une distribution de température aussi uniforme que possible dans toute la masse liquide.

Comme dans les séries d'expériences dont j'ai donné le compte-rendu précédemment (page 19 et suiv.), lorsqu'on voulait faire l'observation d'une température, on diminuait le feu, puis on fermait tous les ouvraux du fourneau jusqu'à ce que la température, d'abord ascendante, devint stationnaire, puis descendante, et l'on n'inscrivait que la température *maxima* indiquée par chaque thermomètre. Ce maximum avait lieu sensiblement au même instant dans les deux instruments.

Pour éviter les erreurs de réfraction dans la lecture des températures, on en faisait l'observation au moyen d'une petite lunette horizontale.

Enfin, avant chaque série d'observations, on dé-

terminait avec soin le point 100 et le point zéro de chaque thermomètre, dans des circonstances tout à fait identiques. C'est ainsi qu'on a obtenu les résultats suivants :

Première série d'observations.

Therm. n° III.	Therm. n° IV.	Excès de température du n° III sur le n° IV.
150°,57	155°,63	0°,94
203, 88	201, 20	2, 68
248, 33	245, 09	3, 24
274, 50	271, 19	3, 31
273, 79	270, 51	3, 28
313, 69	310, 83	2, 86

Observations faites pendant le refroidissement du bain d'huile.

300°,83	297°,86	2°,97
257, 91	255, 11	2, 80
233, 36	230, 87	2, 49

Deuxième série d'observations.

Therm. n° III.	Therm. n° IV.	Excès de température du n° III.
195°,00	194°,07	0°,93
249, 22	247, 95	1, 27
315, 14	312, 25	2, 49

Observations faites pendant le refroidissement du bain d'huile.

307°,28	304°,68	2°,60
236, 71	235, 77	0, 94

Troisième série d'observations.

Therm. n° III.	Therm. n° IV.	Excès de température du n° III:
159°,95	159°,61	0°,34
218, 04	217, 47	0, 57
272, 01	271, 05	0, 96
327, 82	325, 26	2, 56

Observations faites pendant le refroidissement du bain d'huile.

306°,12	303°,82	2°,30
-------------------	-------------------	-------

L'inspection de la troisième colonne de chacune des séries de résultats consignés dans les tableaux qui précèdent montre que le *thermomètre à réservoir de cristal est constamment en avance sur le thermomètre à réservoir de verre ordinaire, et que la différence, croissant généralement avec la température, comme Regnault l'avait déjà observé, peut s'élever à plusieurs degrés, lorsque les deux thermomètres sont portés à 250 ou 300 degrés.*

Toutefois, nos différences absolues ne sont pas les mêmes, ce qui ne doit pas surprendre, puisque nous n'avons pas opéré sur les mêmes espèces de verre, et que, d'ailleurs, d'après une remarque déjà faite par Regnault, et que j'ai eu l'occasion de vérifier un très-grand nombre de fois, *on ne trouve pas toujours exactement le même coefficient de dilatation pour un même appareil de verre, quoique dans des circonstances en apparence identiques* (1).

(1) Cette remarque acquiert une nouvelle confirmation par la différence qui existe entre les résultats annoncés par G. Magnus, il y a environ trente-cinq ans, sur la comparaison du thermomètre à air avec le thermomètre à mercure, et ceux qu'avait obtenus Regnault.

III.

VARIATION DES POINTS FIXES DE L'ÉCHELLE THERMOMÉTRIQUE.

Dans les nombreuses vérifications auxquelles j'ai soumis mes thermomètres, pour déterminer la position des points fixes de leur échelle, j'ai été à même d'observer un grand nombre de fois le déplacement de ces points fixes.

Considéré d'une manière générale, ce phénomène est bien connu des physiciens, depuis les travaux de Marcet, Eggen, Despretz, Legrand et de plusieurs autres physiciens. J'ai pensé, néanmoins, que les variations qu'on peut observer dans ces déplacements méritent encore l'attention des savants qui s'occupent de thermométrie, et l'étude de mes divers couples de thermomètres pouvait faire espérer quelque chose à glaner après les savants que je viens de nommer.

THERMOMÈTRE

Valeur exprimée en DIVISIONS de l'intervalle c

DATE DES OBSERVATIONS.	18	18	19	21	22	10	10	10
	Mai	Mai	Mai	Mai	Mai	Juin	Juin	Juin
	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.
Température à laquelle avait été porté, le même jour, le therm. avant l'observation.	Air amb.	99°80	59°10	99°32	Air amb.	Air amb.	100°03	Air amb.
Position du zéro, en di- visions du tube.	19 ^d 84	20 ^d 01	20 ^d 11	20 ^d 11	19 ^d 81	20 ^d 68	19 ^d 86	19 ^d 93

THERMOMÈTRE

Valeur exprimée en DIVISIONS de l'intervalle c

DATE DES OBSERVATIONS.	18	18	19	21	22	10	10	10
	Mai	Mai	Mai	Mai	Mai	Juin	Juin	Juin
	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.
Température à laquelle avait été porté, le même jour, le therm. avant l'observation.	Air amb.	99°80	59°10	99°32	Air amb.	Air amb.	100°03	305°
Position du zéro, en di- visions du tube.	171 ^d 00	171 ^d 40	171 ^d 60	171 ^d 60	171 ^d 30	171 ^d 00	171 ^d 25	171 ^d 72

(réservoir de cristal)

entre 0 et 100° = 397^{div},16 et 1 degré = 3^{div},972.

11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12
Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin
1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.
Air amb.	100°07	Air amb.	100°10	Air amb.	100°12	305°	100°09	300°	100°06	305°	100°06
20 ^d 50	20 ^d 00	20 ^d 10	19 ^d 90	20 ^d 23	19 ^d 98	21 ^d 40	21 ^d 23	20 ^d 56	21 ^d 04	20 ^d 63	21 ^d 49

(réservoir de verre).

entre 0° et 100° = 394^{div},13 et 1 degré = 3^{div},941.

11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12
Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin	Juin
1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.	1842.
Air amb.	100°07	309°	100°10	Air amb.	100°12	305°	100°09	300°00	100°06	305°	100°06
172 ^d 60	171 ^d 30	172 ^d 60	173 ^d 05	173 ^d 25	173 ^d 10	173 ^d 80	173 ^d 75	172 ^d 75	173 ^d 32	172 ^d 62	173 ^d 20

THERMOMÈTRE N° III (réservoir de cristal).

100 degrés valent 304,06; 100 degrés valent 98,32.

24 Mai 1842.	24 Mai 1842.	24 Mai 1842.	31 Mai 1842.	1 Juin 1842.	2 Juin 1842.	2 Juin 1842.	2 Juin 1842.	7 Juin 1842.	7 Juin 1842.	7 Juin 1842.	8 Juin 1842.	8 Juin 1842.
43,30	Air amb.	99,80	Air amb.	343,00	Air amb.	105,59	308,50	Air amb.	100,04	315,00	Air amb.	400,06
13,50	13,50	13,50	8,20	9,00	9,00	9,00	8,65	8,70	9,40	9,50	9,65	9,50

Le réservoir du thermomètre a été réduit au tiers, et le thermomètre reconstruit.

THERMOMÈTRE N° IV (réservoir de verre).

100 degrés valent 298,10; 100 degrés valent 100,50.

24 Mai 1842.	24 Mai 1842.	24 Mai 1842.	31 Mai 1842.	1 Juin 1842.	2 Juin 1842.	2 Juin 1842.	2 Juin 1842.	7 Juin 1842.	7 Juin 1842.	7 Juin 1842.	8 Juin 1842.	8 Juin 1842.
Air amb.	Air amb.	99,80	Air amb.	343,00	Air amb.	105,59	308,50	Air amb.	100,04	315,00	Air amb.	400,06
9,90	10,20	10,20	34,00	34,80	34,75	34,50	34,65	34,70	35,05	35,15	35,45	35,05

Le réservoir a été réduit au tiers, et le thermomètre reconstruit.

THERMOMÈTRE N° V.

Réservoir de cristal. 100 degrés valent 298^a,53. Réservoir de verre. 100 degrés valent 295^a,25.

DATE DES OBSERVATIONS.	48 Mai 1842.	22 Mai 1842.	41 Juin 1842.	42 Juin 1842.	41 Juin 1842.	42 Juin 1842.
Température à laquelle avait été porté, le même jour, le thermomètre avant l'observation.	Air ambiant.	Air ambiant.	Air ambiant.	Air ambiant.	100°07	99°73
Position du zéro, en divisions du tube.	32a06	34a97	32a49	32a36	412a41	412a91
Le réservoir de cristal a été remplacé par un réservoir de verre.						
					412a99	412a51

THERMOMÈTRE N° VI.

Réservoir de verre. 100 degrés valent 294^a,12. Réservoir de cristal. 100 degrés valent 308^a,82.

DATE DES OBSERVATIONS.	48 Mai 1842.	22 Mai 1842.	41 Juin 1842.	42 Juin 1842.	41 Juin 1842.	42 Juin 1842.
Température à laquelle avait été porté, le même jour, le thermomètre avant l'observation.	Air ambiant.	Air ambiant.	Air ambiant.	Air ambiant.	100°07	99°73
Position du zéro, en divisions du tube.	44a50	44a20	42a02	44a70	51a67	51a78
Le réservoir de verre a été remplacé par un réservoir de cristal.						
					52a45	51a92

Ces observations montrent que, dans les thermomètres dont je me suis servi et dans les circonstances dans lesquelles j'ai opéré, les déplacements du zéro dans les thermomètres à réservoir de cristal sont à peu près du même ordre de grandeur, et dans le même sens que dans les thermomètres à réservoir de verre.

Du reste, dans les uns et dans les autres, ces déplacements ont été extrêmement irréguliers : dans les quatre premiers, une température d'environ 300 degrés, obtenue par l'immersion dans un bain d'huile, a eu pour effet de faire remonter le zéro subitement d'une quantité assez notable, qui s'élève, dans les n^{os} III et IV, à près de 1 degré centigrade.

Dans les nombreuses expériences auxquelles je me suis livré, pour la détermination de la valeur de l'intervalle compris entre les deux points fixes de l'échelle thermométrique centigrade, j'ai été à même de m'assurer que cette valeur n'était pas trouvée absolument constante dans un même thermomètre, bien que déterminée de la même manière et avec le même soin et les mêmes précautions.

Il suffira, pour s'en convaincre, de jeter les yeux sur les tableaux ci-joints, dans lesquels on a réuni un grand nombre de déterminations faites sur les deux premiers couples de thermomètres.

THERMOMÈTRE N° I (réservoir en cristal).

DATE DES OBSERVATIONS.	48 Mai 1842.	22 Mai 1842.	40 Juin 1842.	40 Juin 1842.	41 Juin 1842.	41 Juin 1842.	42 Juin 1842.	42 Juin 1842.	42 Juin 1842.	42 Juin 1842.
Température à laquelle avait été porté, le même jour, le thermomètre avant l'observation.	Air ambiant. 19 ^d 84	199 ^d 32 20 ^d 14	100 ^d 03 Air ambiant. 20 ^d 68	100 ^d 03 46 ^d 93	Air ambiant. 20 ^d 30	100 ^d 07 20 ^d 40	Air ambiant. 20 ^d 23	305 ^d 21 ^d 40	300 ^d 20 ^d 56	305 ^d 20 ^d 63
Position du zéro, en divisions du tube, avant l'ébullition.	446 ^d 21	417 ^d 82	446 ^d 86	417 ^d 01	417 ^d 29	417 ^d 49	417 ^d 49	418 ^d 97	418 ^d 51	448 ^d 31
Position du point corresp. à l'ébullition de l'eau, en divisions.	99 ^d 80	99 ^d 81	100 ^d 03	400 ^d 02	100 ^d 07	100 ^d 10	400 ^d 12	100 ^d 09	100 ^d 06	100 ^d 06
Température correspondant à l'ébullition.	19 ^d 86	19 ^d 81	19 ^d 86	19 ^d 91	20 ^d 00	19 ^d 90	19 ^d 98	21 ^d 23	21 ^d 04	21 ^d 49
Position du zéro après l'ébullition.	397 ^d 46	398 ^d 46	396 ^d 06	397 ^d 04	396 ^d 71	396 ^d 99	396 ^d 78	397 ^d 21	397 ^d 71	397 ^d 44
Valeur de 100 degrés en prenant le zéro avant l'ébullition.	397 ^d 434	398 ^d 76	396 ^d 88	397 ^d 06	397 ^d 04	397 ^d 19	397 ^d 05	377 ^d 38	397 ^d 23	396 ^d 88
Valeur de 100 degrés en prenant le zéro après l'ébullition.										

THERMOMÈTRE N° II (réservoir en verre).

DATE DES OBSERVATIONS.	48 Mai 1842.	22 Mai 1842.	40 Juin 1842.	40 Juin 1842.	44 Juin 1842.	44 Juin 1842.	42 Juin 1842.	42 Juin 1842.	42 Juin 1842.
Température à laquelle avait été porté, le même jour, le thermomètre avant l'observation.	Air ambiant.	99°32	Air ambiant.	306°	Air ambiant.	309°	Air ambiant.	300°	305°
Position du zéro, en divisions du tube, avant l'ébullition.	171°00	171°10	171°00	171°42	172°60	172°60	173°25	172°75	173°62
Position du point corresp. à l'ébullition, en divisions du tube.	564°32	564°42	565°28	566°25	566°76	567°54	567°75	567°90	567°45
Température correspond. à l'ébullition.	99°80	99°81	100°03	100°02	100°07	100°10	100°12	100°06	100°06
Position du zéro après l'ébullition.	471°00	471°30	471°25	472°40	472°30	473°05	473°10	473°32	473°20
Valeur de 100 degrés en prenant le zéro avant l'ébullition.	394°41	394°10	394°46	394°45	393°88	394°66	394°02	394°91	394°62
Valeur de 100 degrés en prenant le zéro après l'ébullition.	394°41	393°90	393°94	394°07	394°48	394°31	394°17	394°34	394°04

THERMOMÈTRE N° III (réservoir en cristal). THERMOMÈTRE N° IV (réservoir en verre).

DATE DES OBSERVATIONS.	31 Mai 1842.	7 Juin 1842.	8 Juin 1842.	31 Mai 1842.	7 Juin 1842.	8 Juin 1842.	31 Mai 1842.	7 Juin 1842.	8 Juin 1842.
Température à laquelle avait été porté, le même jour, le thermomètre avant l'observation.	Air ambiant.	315°	327°	Air ambiant.	315°	Air ambiant.	Air ambiant.	315°	327°
Position du zéro, en divisions du tube, avant l'observation.	8420	8665	9350	3400	34375	35415	3400	34375	35415
Position du point corresp. à l'ébullit. de l'eau, en div. du tube.	406362	407208	408340	434369	435320	435381	434369	435320	435381
Températ. corresp. à l'ébullition de l'eau.	400°10	400°04	400°06	400°10	400°04	400°06	400°10	400°04	400°06
Position du zéro après l'ébullition.	8330	8370	9365	34309	34370	35315	34309	34370	35315
Valeur de 100 degrés en prenant le zéro avant l'ébullition.	98332	98339	98354	400359	400344	400360	400359	400344	400360
Valeur de 100 degrés en prenant le zéro après l'ébullition.	98322	98334	98339	400350	400346	400360	400350	400346	400360

En prenant la glace fondante d'abord, et l'eau bouillante ensuite, on observe, dans les résultats fournis par le thermomètre n° I, que la plus grande différence correspond aux valeurs obtenues le 22 mai et le 10 juin; cette différence s'élève à 2^a,40, équivalant à environ 0^o,6. On trouve ensuite des différences de 1^a,65, 1^a,38, 1^a,15, 1^a,10, etc., équivalant respectivement à 0^o,42, 0^o,35, 0^o,29, 0^o,29, etc.

En prenant l'eau bouillante d'abord, et la glace fondante ensuite, dans le même thermomètre, la plus grande différence correspond aux valeurs obtenues le 22 mai et le 12 ou le 13 juin : cette différence s'élève à 1^a,88, équivalant à 0^o,47.

On trouve ensuite des différences de 1^a,75, 1^a,71, 1^a,70, etc., équivalant respectivement à 0^o,44, 0^o,43, 0^o,43, etc.

Dans le thermomètre n° II, en prenant le zéro avant l'eau bouillante, on observe de même des différences de 1^a,03, 0^a,78, 0^a,74, etc., équivalant à 0^o,26, 0^o,20, 0^o,18, etc., et des différences dont la plus grande ne s'élève qu'à 0^a,44, ou 0^o,11, si l'on prend l'eau bouillante d'abord et la glace fondante ensuite.

Il paraît résulter, de la comparaison de ces observations, que la valeur absolue de l'intervalle compris entre 0° et 100° présente de moindres variations, lorsqu'on prend le zéro après le point 100, que lorsqu'on opère dans l'ordre inverse. Il en résulterait aussi que la valeur absolue de ces variations serait moindre, toutes choses égales d'ailleurs, dans les thermomètres à réservoir de verre que dans les thermomètres à réservoir de cristal.

Les résultats fournis par les thermomètres n^{os} III et IV semblent venir à l'appui de cette remarque, ainsi que les résultats observés sur les thermomètres du troisième couple.

On reconnaît de même que la valeur absolue de l'intervalle compris entre 0° et 100°, ainsi que ses variations, ne paraissent pas éprouver d'influence sensible par l'élévation préalable des thermomètres à une haute température.

S'il était permis de tirer des conséquences d'un aussi petit nombre d'expériences, je hasarderais les suivantes : 1° deux thermomètres à mercure, construits avec le même soin et qui s'accordent pour le point 100° et pour le point 0°, ne s'accordent pas toujours exactement pour les températures comprises entre ces deux points fixes, vers le milieu des intervalles qu'ils comprennent; les différences paraissent néanmoins très-faibles et négligeables dans la plupart des circonstances; 2° deux thermomètres à mercure de forme ordinaire, dont l'un a son réservoir en cristal et l'autre son réservoir en verre, qui s'accordent pour le point 100° et pour le point 0°, peuvent accuser, dans des circonstances identiquement les mêmes, des températures dont la différence peut s'élever à plusieurs degrés, lorsqu'ils sont portés à 250 ou 300 degrés; 3° en déterminant de la même manière, et avec les mêmes précautions, la valeur absolue de l'intervalle compris entre les points fixes de l'échelle centigrade, on ne trouve pas toujours la même valeur absolue pour cet intervalle, et il paraît que les thermomètres à réservoir de verre subissent à cet égard de moins grandes variations que les thermomètres à réservoir de cristal.

Mais, comme rien n'est plus variable que la composition des verres du commerce, et que le travail du souffleur peut avoir, sur les modifications moléculaires de la substance des réservoirs des thermomètres, une influence qu'il est difficile d'apprécier (1), la conséquence la plus légitime et la plus importante de ce travail, c'est que le thermomètre à mercure, même construit avec les plus grands soins et en ayant égard à toutes les causes d'erreur signalées jusqu'à ce jour par les physiciens, présente encore d'assez grandes incertitudes dans ses indications, et qu'il ne faut jamais perdre ce point de vue dans les expériences où l'on cherche une grande précision.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome IV, pages 66 et 67. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome V (août 1842).

IV.

RECHERCHES SUR LA DILATATION DES LIQUIDES.

PREMIER MÉMOIRE

Inseré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, 1845.

HISTORIQUE SOMMAIRE DE LA QUESTION.

La physique demande encore, pour les basses températures, un thermomètre vraiment comparable et d'un usage plus commode que le thermomètre à air.

Les thermomètres à alcool, même ceux qui sortent des mains des meilleurs artistes, présentent déjà, vers 30 ou 35 degrés, des discordances qui peuvent s'élever à plusieurs degrés.

On peut, jusqu'à un certain point, s'expliquer ces discordances par la difficulté de se procurer ou de préparer soi-même un alcool de composition constante, et des tubes thermométriques suffisamment bien calibrés.

Il est évident que toute tentative ayant pour objet le choix d'un liquide propre à servir aux basses températures, devait être nécessairement précédée de recherches précises sur la marche de la dilatation des liquides dont la préparation à l'état de pureté et

la conservation ne présentent pas de trop grandes difficultés.

Tel est, en partie, l'objet des recherches dont les résultats sont consignés dans la série de mémoires que nous réunissons dans ce volume.

Ces recherches offraient encore un intérêt spécial en ce qu'elles pouvaient permettre de discuter de nombreux travaux de physique moléculaire, et en particulier ceux qui se rapportent aux volumes atomiques ou spécifiques.

Plusieurs physiciens se sont occupés, à différentes époques, de recherches sur la dilatation de quelques liquides ; mais, si l'on excepte un très-petit nombre de ces travaux, presque tous laissent quelque chose à désirer sous le rapport du nombre et du choix des liquides, et surtout sous le rapport de la pureté de ces derniers.

Deluc, vers la fin du siècle dernier, a étudié la marche de thermomètres construits avec différents liquides ; mais il n'indique pas la manière dont il a vérifié la pureté de ces liquides, et malgré tous les soins qu'il a pu apporter à ses expériences, il est certain qu'à l'époque où il travaillait, on n'était pas encore parvenu à construire des thermomètres doués de la même précision que ceux qui sont construits aujourd'hui. Ses recherches, d'ailleurs, n'avaient pas pour objet spécial la mesure des dilatations.

Plus tard, *Rumford*, *Dalton* et quelques autres physiciens, parmi lesquels il faut citer d'une manière toute particulière *Haëllrom*, ont étudié la dilatation de l'eau et celle de quelques dissolutions salines, dans le but particulier d'en déterminer le maximum de densité.

Plus récemment encore, *Despretz* a fait un travail remarquable sur la dilatation de l'eau et sur la détermination de la température du maximum de densité de l'eau distillée, de l'eau de mer et d'un assez grand nombre de dissolutions salines. Cet habile expérimentateur a, le premier, fait remarquer l'influence du déplacement du zéro sur les résultats qu'on obtient dans ce genre de recherches (1).

Si l'on excepte le travail de *Desprez* sur la dilatation de l'eau, la plupart des travaux que nous venons de rappeler avaient pour but la détermination d'un maximum de densité dans les liquides qui en font l'objet.

Gay-Lussac a publié, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. II, une note sur les dilatactions comparatives de l'eau, de l'alcool, de l'éther et du sulfure de carbone; mais il exprimait lui-même le regret de n'avoir pas tenu compte de la dilatation du verre, et d'ailleurs ses observations ne s'étendent pas aux basses températures.

Vers 1836, *Muncke* a publié, sur la dilatation de l'eau, de l'alcool, de l'éther ordinaire, du sulfure de carbone et de quelques autres liquides, tels que l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, l'huile de naphte et le pétrole, deux mémoires très-étendus dans lesquels sont rapportées un nombre considérable d'expériences.

La faveur avec laquelle ont été accueillies, surtout en Allemagne, les expériences de *Muncke*, m'impose l'obligation de présenter quelques remarques sur sa

(1) Il s'agit ici du déplacement que peut éprouver le zéro pendant la durée des expériences.

manière d'opérer et sur les liquides dont il s'est servi, pour tâcher d'expliquer les différences qui existent entre les résultats obtenus par cet habile physicien et ceux auxquels je suis parvenu moi-même.

1° *Muncke* opérait avec des thermomètres à boule, dont le réservoir avait 25 millimètres de diamètre; nous pensons qu'il devait être très-difficile de maintenir un pareil réservoir suffisamment longtemps à la même température, ainsi que le bain dans lequel il était plongé, pour établir un parfait équilibre de température.

Il serait donc fort possible que les températures observées sur un pareil thermomètre ne fussent que des moyennes entre celles des différentes couches correspondant à la sphère liquide ;

2° *Muncke* n'indique pas s'il faisait l'observation de ses températures par maxima ou minima; mais, si l'on remarque que toutes les observations consignées dans son travail correspondent à des nombres exacts de degrés centésimaux, sans fraction, on sera porté à croire qu'il n'en est pas ainsi ;

3° Les liquides de même nom, dont l'étude nous est commune, n'ont pas le même poids spécifique, et, par suite, n'ont probablement pas la même composition chimique centésimale ni le même degré de pureté.

Il est regrettable que *Muncke* n'ait pas indiqué comment il a préparé ses liquides, et comment il en a vérifié la pureté; il serait pénible d'être obligé de reconnaître que le savant physicien a consacré un temps précieux et considérable à étudier des liquides dans un état d'imparfaite pureté.

Enfin, comme le fait observer *Despretz* avec raison, dans son mémoire sur la dilatation de l'eau (*Annales*

de Chimie et de Physique, 2^e série, t. LXX), *Muncke* ne paraît pas avoir tenu compte du déplacement du zéro de ses thermomètres.

Pour terminer l'historique sommaire des principaux travaux entrepris jusqu'en 1845 sur la dilatation des liquides, je dois ajouter que *Regnault* avait commencé sur ce sujet, vers 1840, une série de recherches à laquelle le temps ne lui a pas permis de donner suite, à cause de la longueur vraiment rebutante des calculs qu'on est obligé de faire pour obtenir les résultats définitifs.

MÉTHODE D'OBSERVATION ADOPTÉE.

Plusieurs méthodes se présentaient pour étudier la marche de la dilatation d'un liquide à différentes températures :

1^o La méthode aréométrique d'Haëlstrom, qui consiste à peser dans le liquide, à des températures déterminées, une boule de verre d'un volume connu; mais cette méthode, qui peut être excellente pour l'eau, ne peut être employée pour la plupart des autres liquides, parce qu'ils sont presque tous altérés par l'oxygène ou par l'humidité atmosphérique. D'autres sont trop volatils; enfin, cette méthode exige l'emploi d'une quantité de liquide très-considérable;

2^o La méthode des flacons à densité, à laquelle on peut substituer avec beaucoup d'avantages le petit appareil décrit par *Regnault* dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. IX, 1843.

Cet appareil, pl. I, fig. 1, dont j'ai constamment

fait usage pour la détermination des poids spécifiques des liquides qui font l'objet de ce travail, permet d'atteindre une précision inconnue jusque-là dans ce genre de détermination.

Celui dont je me suis servi pour les liquides un peu abondants consistait en un matras de 232^{cc}, 128 de capacité à zéro, auquel était soudé un tube d'un *très-petit* diamètre intérieur, surmonté lui-même d'un tube plus large servant d'entonnoir. Ce tube large est bouché à l'émeri (1), et le petit tube porte, à quelques centimètres au-dessus de sa soudure, un petit trait de repère *m n*. On remplit de liquide le matras préalablement desséché, ainsi qu'une partie du tube-entonnoir, et pour obtenir la densité à zéro, on enveloppe le tout de glace pilée fondante, et l'on attend que le niveau du liquide devienne stationnaire, ce qui exige souvent plus d'une demi-heure.

Si, pendant le refroidissement, le niveau du liquide baisse très-vite, on en ajoute par petites quantités successives, de manière à maintenir le niveau supérieur constamment au-dessus du trait *m n*. Lorsque le volume ne paraît plus changer, on enlève l'excès du liquide avec un petit tube de verre effilé; enfin, lorsque le niveau supérieur s'est maintenu en *m n* pendant au moins une demi-heure, on essuie avec soin le tube supérieur et le tube étroit jusqu'au trait, avec un petit morceau de papier Joseph roulé finement; on ferme avec le bouchon, et on retire le matras de la glace;

(1) Cette fermeture hermétique a pour objet d'empêcher l'évaporation du liquide pendant le transport et la pesée du matras, et d'interdire tout accès à l'humidité extérieure que le liquide pourrait absorber.

on l'essuie bien avec du papier Joseph, et on le pèse plein de liquide, après avoir attendu, pour finir de l'essuyer, que sa température se soit mise en équilibre avec celle de l'air de la chambre où se trouve la balance ; sans cette précaution, il se déposerait, à la surface du matras, de l'humidité qui occasionnerait une surcharge (1).

Lorsque la quantité de liquide que j'avais à ma disposition n'était pas très-considérable ou que je voulais le ménager pour un motif quelconque, je me servais d'appareils beaucoup plus petits, fig. 2, dont la capacité variait depuis 8 jusqu'à 20 centimètres cubes ; mais ce sont toujours les mêmes qui ont servi aux déterminations définitives.

La densité D du liquide a été calculée en se servant de la formule

$$D = \frac{P + V \delta}{V}$$

dans laquelle V représente le volume de l'appareil jusqu'au trait $m n$ (volume déterminé préalablement avec soin par un jaugeage au mercure), P le poids apparent du liquide, et δ de la densité de l'air contenu dans le ballon vide.

Les conditions de température et de pression ont généralement trop peu varié dans l'intervalle des pesées du ballon plein d'air sec et plein de liquide pour qu'il ait été nécessaire d'en tenir compte.

On a également négligé la petite cause d'erreur

(1) Ce matras était précisément celui qui a servi à Regnault pour déterminer le poids spécifique du mercure.

résultant de ce que, dans la pesée du ballon plein de liquide, l'air compris entre le trait *m n* et le bouchon devait être saturé de la vapeur du liquide; cet espace n'était, d'ailleurs, qu'une minime fraction du volume *V*.

On peut ensuite porter l'appareil à différentes températures, en opérant avec les mêmes précautions, et la connaissance des densités ainsi obtenues permettra d'en déduire les volumes correspondants.

Cette méthode offrirait des difficultés réelles si l'on faisait usage d'un ballon de 250 à 300 centimètres cubes, parce qu'il serait très-difficile de maintenir la température ambiante suffisamment longtemps constante pour être sûr que la température du liquide contenu dans le ballon serait parfaitement uniforme.

Cette méthode présente néanmoins de grands avantages pour les températures, que l'on peut maintenir constantes aussi longtemps qu'on le veut, comme la température de la glace fondante, celle de l'eau bouillante, etc.

On peut déterminer ainsi avec précision la densité des liquides à certaines températures fixes, et ces déterminations sont comme autant de points de repère pouvant servir à contrôler les résultats obtenus par d'autres méthodes.

Une troisième méthode consiste à construire, avec chaque liquide, des thermomètres semblables aux thermomètres ordinaires, et à comparer la marche de ces divers thermomètres avec celle d'un thermomètre étalon vérifié avec le plus grand soin.

C'est la méthode qu'ont suivie Gay-Lussac, Despretz, Muncke, et que Regnault se proposait de suivre aussi; c'est celle à laquelle je me suis arrêté. C'est la

méthode la plus directe et celle qui offre le moins de difficulté pratique pour faire les observations ; mais c'est la plus pénible lorsqu'il s'agit de calculer les résultats définitifs.

En employant cette méthode, je me proposais d'étudier, aussi exactement que possible, la marche de la dilatation d'un certain nombre de liquides, au moyen d'un très-grand nombre d'observations, afin de voir s'il ne serait pas possible de déterminer, dans beaucoup de cas, à l'aide d'un nombre restreint d'observations faites sur chaque liquide, les constantes d'une formule propre à représenter assez exactement la dilatation de ce liquide ; mais, dans la plupart des cas, les constantes que j'ai pu déterminer ainsi n'ont pu représenter que par parties la marche de la dilatation des liquides auxquels elles se rapportaient.

L'ensemble du travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui se partage naturellement en quatre parties distinctes :

- 1° La préparation et la vérification des liquides à employer ;
- 2° La préparation des thermomètres ;
- 3° La description de l'appareil à l'aide duquel on portait les thermomètres aux différentes températures d'observation ;
- 4° L'observation et le calcul des résultats.

PRÉPARATION ET VÉRIFICATION DES LIQUIDES DESTINÉS AUX EXPÉRIENCES.

Je n'ai pas cru devoir faire de cette partie de mon travail un chapitre séparé ; j'ai pensé qu'il était plus

rationnel d'appliquer à chacun de mes liquides soumis à l'expérience les renseignements propres à faire connaître son degré de pureté et les moyens de vérification à l'aide desquels j'ai pu constater ce degré de pureté.

PRÉPARATION ET CONSTRUCTION DES THERMOMÈTRES;
 DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DILATATION
 APPARENTE ET ABSOLUE DES ENVELOPPES DE VERRE,
 ETC.

Les thermomètres ont tous été construits et vérifiés avec les précautions que j'ai précédemment indiquées (Voir pages 7 et suivantes).

Les tiges de ces thermomètres ont été fabriquées en 1841, à la cristallerie de Choisy-le-Roi, et M. Bontemps, dont les physiciens ont pu apprécier maintes fois l'obligeante complaisance, avait bien voulu les faire étirer tous de la même fusion. Leurs extrémités avaient été fondues immédiatement après l'étirage, pour éviter l'introduction de poussières et autres impuretés.

Beaucoup de ces tiges étaient d'une cylindricité remarquable, comme on en pourra juger par les exemples suivants, extraits de mes notes de calibrage :

Tige n° 24.

Numéros des intervalles	Longueur de la colonne de mercure.	Numéros des intervalles.	Longueur de la colonne de mercure.
1	18 ^m /m, »	4	17 ^m /m,96
2.	17,96	5.	17,96
3.	17,90	6.	17,96

7.	18,05	14.	18,14
8.	18,10	15.	18,15
9.	18,02	16.	18,24
10.	18,07	17.	18,40
11.	18,07	18.	18,40
12.	18,02	19.	18,34
13.	18,11		

Tige n° 29.

1.	22 ^{m/m} ,64	12.	22 ^{m/m} ,34
2.	22,70	13.	22,54
3.	22,79	14.	22,48
4.	22,76	15.	22,49
5.	22,79	16.	22,57
6.	22,76	17.	22,81
7.	22,70	18.	22,73
8.	22,54	19.	22,82
9.	22,49	20.	22,78
10.	22,46	21.	22,88
11.	22,44	22.	22,94

Tige H.

1.	27,16	8.	27,15
2.	27,13	9.	27,10
3.	27,24	10.	27,05
4.	27,14	11.	27,92
5.	27,17	12.	28,88
6.	27,04	13.	28,84
7.	27,01		

J'ai cédé une partie de cette livraison au Collège

de France et une autre partie à l'École normale supérieure, et ces deux établissements en ont pu constater aussi bien que moi la qualité exceptionnelle.

La plupart des autres tiges dont je me suis servi étaient presque aussi parfaites que les précédentes; je me croirais obligé de les citer, si l'on ne savait pas qu'il est possible de construire un excellent thermomètre avec une tige même imparfaitement cylindrique, pourvu que la vérification en soit faite avec beaucoup de soin.

Pour déterminer le coefficient de la dilatation du cristal qui formait l'enveloppe de chaque instrument, on construisait avec chacun d'eux un thermomètre à mercure ordinaire à réservoir *soufflé* en olive, pour ne pas introduire de verre étranger. Chacun de ces thermomètres était successivement porté à la température de l'eau bouillante et à celle de la glace fondante, ensuite on pesait avec soin la quantité de mercure contenue dans l'instrument; puis, connaissant celle qu'occupait, à zéro, un nombre m de divisions, on obtenait ainsi le rapport de la capacité du réservoir à celle d'une division.

Pour déterminer avec plus d'exactitude la quantité de mercure contenue dans une division, j'ai suivi la méthode indiquée par Desprez dans son mémoire sur la dilatation de l'eau; cette méthode consiste à introduire plusieurs fois de suite du mercure dans la portion graduée de la tige et à peser tout ce mercure en une seule fois; l'erreur de pesée n'affecte plus alors que d'une quantité insensible le nombre qui exprime le poids de mercure contenu dans une seule division.

En admettant, comme l'ont établi Dulong et Petit,

que le coefficient de la dilatation absolue du mercure soit $\frac{1}{5550}$ dans les conditions dans lesquelles nous nous trouvons, le coefficient k cherché sera donné par la formule

$$V_0 \left(1 + \frac{y}{5550} \right) = V_y (1 + k y),$$

dans laquelle V_0 représente le volume *réel* occupé par le mercure à zéro, V_y le volume *apparent* à la température y d'ébullition de l'eau (1).

Le coefficient Δ de la dilatation apparente du mercure dans le verre qui formait chaque thermomètre a été calculé par la formule

$$y \Delta = \frac{y}{5550} - y k, \text{ ou } \Delta = \frac{1}{5550} - k.$$

On a réuni, dans le tableau suivant, toutes ces déterminations :

Désignation des therm.	Valeur de k .	Valeur moyenne de k .	Valeur de Δ .
N° 8...	0,000 026 064		
Id. ...	0,000 025 986...	0,000 026 025...	0,000 154 155
B ...	0,000 024 487		
Id. ...	0,000 024 300...	0,000 024 393...	0,000 155 787
A ...	0,000 022 538		
Id. ...	0,000 022 399...	0,000 022 468...	0,000 157 712

(1) On admettait que, pour une différence de 0^m,0267 de pression barométrique, la température d'ébullition de l'eau distillée varie de un degré.

N° 20...0,000 021 315
Id. ...0,000 021 252
Id. ...0,000 021 200...0,000 021 256...0,000 158 924
N° 7...0,000 022 181
Id. ...0,000 022 302...0,000 021 241...0,000 156 939
N° 34...0,000 019 096
Id. ...0,000 018 956...0,000 019 026...0,000 161 154
N° 37...0,000 021 286...0,000 021 286...0,000 158 894
N° 24...0,000 021 338
Id. ...0,000 021 262...0,000 021 300...0,000 158 880
N° 29...0,000 020 023...0,000 020 023...0,000 160 157
H ...0,000 019 895...
Id. ...0,000 019 981...0,000 019 938...0,000 160 242
N° 31...0,000 021 347...0,000 021 347...0,000 158 833
N° 21...0,000 022 119...0,000 022 119...0,000 158 060
N° 15...0,000 022 514...0,000 022 514...0,000 157 666

J'ai déterminé aussi les coefficients de dilatation des appareils à densité, ce qui m'a donné les résultats suivants :

Appareil n° 1 0,000 026 214
— n° 2 0,000 025 594
— n° 4 0,000 026 649
— n° 5 0,000 024 851

Ces appareils avaient été formés d'un bout de gros tube de verre soudé à une tige presque capillaire. Les réservoirs ont été pris consécutivement sur le même gros tube; il en est de même pour les tiges.

On a construit d'abord avec ces appareils des thermomètres à poids, pour les jauger au mercure et pour en déterminer le coefficient de dilatation

entre zéro et 100 degrés ; ce n'est qu'après cette détermination qu'on a soudé l'entonnoir supérieur.

Plusieurs de mes thermomètres avaient un avantage bien précieux pour ce genre de recherches : c'est que leur zéro ne variait que très-peu, même pendant de longs intervalles de temps, bien qu'ils fussent souvent portés à des températures de 50, 60 et même 80 degrés.

Le thermomètre n° 24, qui a constamment servi de thermomètre étalon à mercure, après avoir présenté, dans la position de son zéro, des variations dont les extrêmes forment une différence de 0°,21, est devenu ensuite remarquablement stationnaire, et pendant vingt mois consécutifs, la position de son zéro n'a pas varié d'une quantité appréciable, bien que la température ait été portée une fois jusqu'à 115°,9.

J'en ai fait souvent prendre le zéro par d'autres personnes qui ne connaissaient pas la position primitive de cette indication.

Les thermomètres II et n° 29, qui jouissaient de la double propriété d'avoir des coefficients de dilatation sensiblement égaux, et leur zéro presque aussi invariable que celui du n° 24, ont été employés presque exclusivement pour la construction des thermomètres avec la plupart des liquides étudiés dans le cours de ce travail.

Lorsque les séries d'observations se trouvaient comprises dans des limites de température peu étendue, on se contentait de vérifier la position du zéro à la fin et au commencement de chaque série ; mais si les séries comprenaient un intervalle de plus de 20 degrés, et surtout lorsque la

température était élevée, la position du zéro était vérifiée au commencement et à la fin de chaque journée d'observations, comprenant ordinairement quatre ou cinq observations.

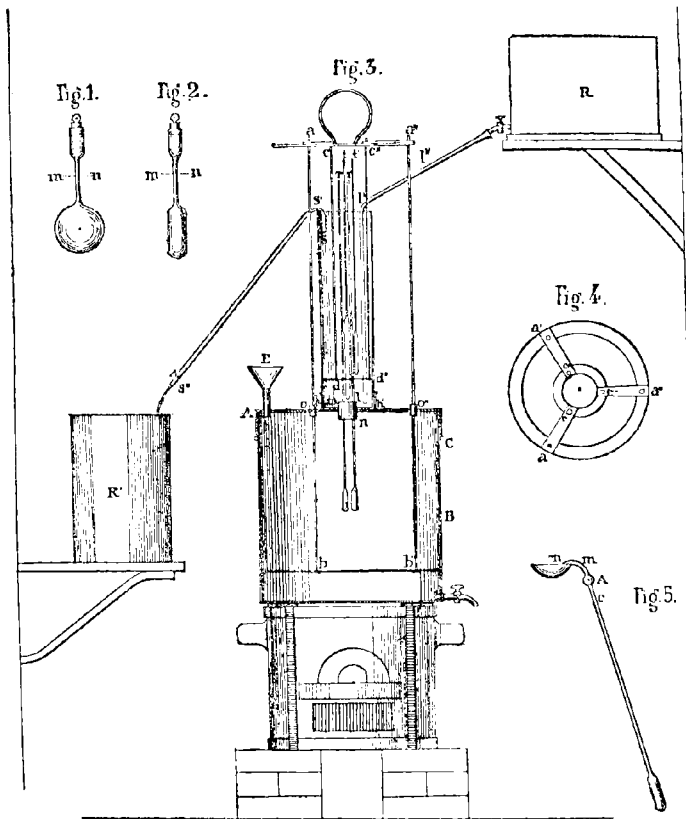
L'inspection du tableau précédent nous fait aisément comprendre toute l'importance d'une détermination spéciale du coefficient de dilatation pour l'enveloppe de cristal de chaque thermomètre, puisque ce coefficient peut varier, d'un thermomètre à un autre, dans le rapport de 19 à 26, c'est-à-dire de *plus du quart* de sa valeur, comme dans les thermomètres n^{os} 8 et 34, bien que le verre dont étaient formés ces thermomètres fût dans des conditions d'homogénéité que l'on n'avait pas encore cherché à obtenir jusqu'à présent.

On peut faire, pour Δ , une remarque semblable; le nombre $\frac{1}{0,180} = 0,000\ 154\ 321$ donné par Dulong, diffère notablement de la plupart des valeurs de Δ consignées dans ce tableau.

Il est extrêmement probable que les bonnes qualités des thermomètres dont je me suis servi provenaient du soin avec lequel on avait fabriqué les tiges à la verrerie, et des précautions que l'on avait prises pour *souffler sur tige* les réservoirs de chacun d'eux.

MODE D'EXPÉRIMENTATION. — DESCRIPTION DE
L'APPAREIL, ETC.

L'appareil dont je me suis servi, pour porter mes thermomètres aux diverses températures d'observation, consistait principalement en un vase cylin-



drique AB de tôle galvanisée (fig. 3) de 25 centimètres de diamètre sur 26 centimètres de hauteur.

Sur son couvercle AC, muni d'un entonnoir E, était soudée une couronne hh' de même métal, dans laquelle on fixait, à l'aide de bandelettes en cuir gras, un manchon cylindrique de verre de 27 centimètres de hauteur sur 77 millimètres de diamètre.

Au centre du couvercle et de la couronne est une douille descendante, dans laquelle on fixait verticalement, au moyen d'un bouchon de liège, le thermomètre étalon à mercure T et le thermomètre à liquide T'.

Ces deux thermomètres avaient leurs tiges et leurs réservoirs de dimensions respectives peu différentes, et leurs réservoirs étaient toujours maintenus sensiblement à la même hauteur, de manière à occuper simultanément les mêmes régions de la masse liquide destinée à les échauffer.

Deux autres thermomètres étaient complètement plongés dans l'eau du manchon de verre jusqu'au dessus du point où pouvait s'élever, dans la tige, le liquide thermométrique qu'ils contenaient.

Le premier, t , thermomètre à mercure, avait un très-long réservoir cylindrique dont le diamètre était peu différent de celui des tiges des deux longs thermomètres; t' était un autre thermomètre à long réservoir, contenant le même liquide que le thermomètre T'. Ces deux thermomètres étaient destinés, le premier t , à donner la température de l'eau du manchon et des portions de tiges qui s'y trouvaient plongées; le second t' , fonctionnant comme thermomètre à liquide, permettait d'évaluer

la correction à introduire au volume apparent du liquide du thermomètre T' .

Un double agitateur $aa'a''$, $bb'b''$, $cc'c''$, $dd'd''$, permettait d'agiter simultanément l'eau du grand vase et celle du manchon, de manière à établir, dans chacune de ces deux colonnes liquides, une température uniforme. La partie supérieure de cet agitateur est représentée en projection horizontale par la figure 4.

Malgré toutes ces précautions, il eût été assez difficile de maintenir sensiblement constante la température de l'eau du manchon, réchauffée au contact du couvercle AC, surtout lorsque la température du vase AB était un peu élevée.

Pour y parvenir, on faisait arriver d'un réservoir R un courant d'eau froide, dont on réglait la vitesse au moyen d'un robinet r . Ce filet d'eau était conduit par un petit tube de plomb coudé $ll'l''$, jusqu'au fond du manchon. Un siphon $ss's''$ à robinet soutirait constamment du manchon, par la partie supérieure, une quantité d'eau égale à celle que laissait arriver le robinet r . La vitesse du courant d'eau nécessaire pour maintenir sensiblement constante, pendant une vingtaine de minutes, la température du manchon, variait avec la température du vase inférieur.

Le vase AB était placé sur un grand fourneau, de telle manière qu'on pût régler convenablement le tirage de ce dernier quand on voulait maintenir la température constante pour faire les observations.

On s'arrangeait, pour chaque observation, de manière à maintenir sensiblement constante, pendant quinze à vingt minutes, la température du bain in-

férieur et celle du manchon, puis on attendait, en agitant toujours, l'instant du maximum ou du minimum de hauteur de la colonne thermométrique de chacun des instruments T et T'; on notait alors les températures qu'on observait avec une petite lunette horizontale. L'instant du maximum ou du minimum de T' différait à peine de celui de T. On notait de suite les indications des thermomètres t et t' .

Lorsque la température ambiante était supérieure à celle à laquelle on voulait faire une observation, on faisait arriver par l'entonnoir E un filet d'eau refroidie, et l'on faisait écouler par le robinet B une quantité d'eau égale, et lorsque la température était devenue stationnaire, on fermait le robinet B, et l'on cessait de faire arriver de l'eau froide en E, puis on continuait d'agiter jusqu'à l'instant du minimum de T et de T',

Le liquide était toujours agité, sans discontinuité, pendant une demi-heure au moins avant chaque observation.

Pour éviter un refroidissement ou un réchauffement trop rapide dans les observations faites à des températures très-différentes de celles de l'air ambiant, on enveloppait le vase AB avec des lisières de laine formant une couverture d'environ 1 centimètre. Avec ces précautions et un peu d'habitude, je suis parvenu à maintenir stationnaires, pendant plus de dix minutes, des indications thermométriques de 98 degrés centigrades.

Pour les températures inférieures à zéro, je me suis servi d'un appareil plus petit et plus simple. Cet appareil consistait en un large bocal de verre cylindrique de 15 à 16 centimètres de diamètre sur 21 de

hauteur, sur lequel on posait une planchette percée d'un grand trou destiné à recevoir un manchon de verre de 6 centimètres de diamètre.

L'agitateur double consistait alors en deux petites planchettes circulaires percées de trous, et reliées ensemble par une autre planchette supérieure dans laquelle étaient implantées les tiges qui reliaient le système. L'agitateur inférieur était lesté par des lames de plomb qui l'empêchaient de remonter à la surface.

Comme presque toutes les observations correspondant à de basses températures ont été faites en plein air, à une température inférieure de plusieurs degrés à celle de la fusion de la glace, on remplissait le manchon d'eau alcoolisée, parce que l'eau seule s'y serait congelée.

L'abaissement de la température, dans le bocal, s'obtenait à l'aide d'un mélange de glace pilée ou de neige et de chlorure de calcium cristallisé, qu'on introduisait par la partie de l'ouverture du grand bocal non recouverte par la planchette supportant le manchon supérieur; par des additions convenables de chlorure ou de neige, on parvient à maintenir constantes, pendant au moins un quart-d'heure, des températures de -35° et même de -36° , lorsque l'air ambiant est à zéro, et même à $+1^{\circ}$ ou $+2^{\circ}$.

Toutes les observations de T et de T' ont été faites par minimum à ces températures inférieures à zéro.

CALCUL DES OBSERVATIONS.

Si nous appelons :

X la température réelle du bain inférieur,

x la température observée sur le thermomètre T,
 θ celle du manchon,

n le nombre de degrés de la colonne thermométrique T plongée dans le manchon à la température θ ,

k' le coefficient de la dilatation apparente du mercure dans le cristal qui forme l'enveloppe du thermomètre T, la formule

$$X = x + n k' (X - \theta)$$

donnera la valeur de X.

Si nous désignons maintenant par V_0 le volume, à zéro, du liquide contenu dans les thermomètres T' et t';

Par V_0' le volume, à zéro, de la partie du thermomètre T' plongée dans le vase AB;

Par V_0'' le volume, à zéro, de la partie de liquide de T' plongée dans le manchon;

Par V_x le volume total du liquide à X degrés;

Par δ_x l'accroissement de volume du liquide de zéro à X degrés;

Par δ_0 l'accroissement de l'unité de volume du même liquide de zéro à θ degrés;

Et enfin par k le coefficient de dilatation cubique de l'enveloppe de cristal du thermomètre T', on aura

$$V_x = V_0 (1 + \delta_x);$$

$V_0' (1 + kX)$ représentera le volume à X degrés du liquide plongé dans le bain inférieur;

$V_0'' (1 + k\theta)$ le volume à θ degrés du liquide plongé dans le manchon;

Ce volume, en passant à la température X, deviendrait

$$V_o'' \frac{(1 + k\theta)(1 + \delta_x)}{1 + \delta_\theta}.$$

On aura par conséquent :

$$V_o(1 + \delta_x) = V_o'(1 + kX) + \frac{V_o''(1 + k\theta)(1 + \delta_x)}{1 + \delta_\theta};$$

d'où :

$$1 + \delta_x = \frac{V_o'(1 + kX)(1 + \delta_\theta)}{V_o(1 + \delta_\theta) - V_o''(1 + k\theta)},$$

$1 + \delta_\theta$ était donné par le thermomètre t' dont tout le liquide était à la température θ .

Cette valeur de $1 + \delta_\theta$ était donnée par la formule $U_o(1 + \delta_\theta) = U_o'(1 + k''\theta)$, dans laquelle U_o représentait le volume du liquide à zéro, k'' le coefficient de dilatation de l'enveloppe de cristal du thermomètre t' ,

Et U_o' le volume apparent occupé à 0 degré par le liquide.

Tous ces volumes V_o , V_o' , V_o'' , U_o , U_o' étaient déterminés par des jaugages au mercure.

EXPOSÉ DES RÉSULTATS OBTENUS.

Les liquides que j'ai examinés dans ce premier travail sont au nombre de douze, savoir :

L'eau,

L'alcool éthylique,

L'alcool méthylique (esprit de bois),

Le sulfure de carbone ,
L'éther éthylique (oxyde d'éthyle) ,
Le chlorure d'éthyle ,
Le bromure d'éthyle ,
L'iodure d'éthyle ,
Le bromure de méthyle ,
L'iodure de méthyle ,
Le formiate d'oxyde d'éthyle (éther formique) ,
L'acétate d'oxyde de méthyle (éther acétique de
l'esprit de bois) .

J'ai préparé moi-même toutes ces substances dont une, le bromure de méthyle, n'était pas encore connue avant ce travail.

J'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt, au point de vue du degré de confiance que pourront offrir les résultats obtenus, de donner quelques détails sur les propriétés essentielles de ces divers liquides, sur la manière dont ils ont été purifiés, etc.

Une des propriétés les plus importantes et les plus caractéristiques des corps simples ou composés, c'est leur poids spécifique, et c'est peut-être celui qui a été le moins exactement défini jusqu'à présent, surtout dans les liquides.

Plusieurs circonstances permettent, jusqu'à un certain point, d'en trouver les raisons : la première, c'est que les chimistes croient trouver, dans la constance de la température d'ébullition d'un liquide, un indice presque sûr de sa pureté, indice assez facile à vérifier ; la seconde, c'est qu'en ne prenant pas, pour la détermination du poids spécifique, une température facile à maintenir constante, cette détermination présente quelques difficultés de plus. Enfin, les divers chimistes qui se sont occupés

de l'étude d'une même substance, ne s'étant pas astreints à déterminer son poids spécifique dans les mêmes circonstances de température, la comparaison des résultats devenait d'autant plus difficile que la loi de la dilatation de cette substance n'était presque jamais connue.

Regnault a insisté, avec raison, sur la nécessité de déterminer ces poids spécifiques à la température constante de zéro, qu'il est toujours facile de reproduire à volonté et qu'on peut maintenir aussi longtemps qu'on veut. Par là toute difficulté, toute incertitude disparaît, et le poids spécifique d'un liquide devient un caractère presque aussi déterminatif que la constance de sa température d'ébullition.

Toutes mes déterminations de poids spécifiques ont été faites à cette température, au moyen du petit appareil dont j'ai déjà parlé plusieurs fois.

DILATATION DE L'EAU.

L'eau distillée dont je me suis servi a été prise dans le second tiers du produit de la distillation d'environ vingt litres d'eau ordinaire. Elle ne contenait aucune trace de matières étrangères appréciables à l'aide de réactifs ordinaires, et ne laissait aucun résidu quand on l'évaporait soit seule, soit avec de l'ammoniaque, soit avec de l'acide chlorhydrique.

Il est extrêmement difficile de remplir un thermomètre d'eau parfaitement purgée d'air, et il m'a été impossible d'y parvenir sûrement en opérant comme pour un thermomètre à mercure. Une dis-

position qui m'a toujours bien réussi est la suivante :

Après avoir rempli d'eau distillée bouillie le thermomètre dont l'ampoule supérieure (A, fig. 5) était terminée par un tube étiré et recourbé *Amn*, je faisais plonger l'extrémité effilée dans une capsule remplie d'eau distillée maintenue en pleine ébullition.

Je faisais bouillir alors simultanément l'eau du réservoir, celle de la tige et celle de l'ampoule supérieure, puis je laissais refroidir le réservoir et la tige en maintenant toujours en ébullition l'eau de la capsule. Je répétais la même manœuvre jusqu'à ce que je ne visse plus apparaître la moindre trace de bulle d'air dans le réservoir ou dans l'ampoule pendant deux ou trois refroidissements successifs après ébullition.

Lorsque cette condition était remplie, je laissais refroidir le thermomètre, par la partie inférieure d'abord, en maintenant toujours l'eau de la capsule en pleine ébullition jusqu'à ce que l'instrument fût complètement refroidi; je fermais ensuite la partie effilée, laissant le thermomètre jusqu'au moment de son emploi.

Pour opérer cette fermeture, j'introduisais dans la capsule, au contact de la pointe effilée, une petite boulette de cire; en appuyant la pointe, celle-ci se ferme, et dès que l'eau s'était retirée de quelques millimètres par le refroidissement, je fondais au chalumeau la partie effilée *mn*; de cette manière, il reste un petit espace vide au-dessus de l'eau.

Lorsqu'on veut se servir, comme thermomètre, d'un tube ainsi rempli d'eau, on place horizontalement dans la glace fondante le réservoir et la portion

de tige dans laquelle on veut conserver du liquide à cette température ; ensuite, avec une lampe à esprit de vin, on divise la colonne et l'on chasse dans le réservoir A, également refroidi, le reste du liquide contenu dans la partie supérieure de la tige, puis on étire et on ferme en *c* la tige préalablement effilée avant l'introduction de l'eau. De cette manière, on évite complètement l'accès de l'air.

Les thermomètres construits avec les autres liquides ne présentent pas les mêmes difficultés, parce que ces liquides ne dissolvent pas l'air à la manière de l'eau.

J'avais d'abord eu la pensée d'employer des index de mercure pour faciliter la lecture des indications de mes instruments ; mais des essais préalables m'ayant montré que ces index de mercure se divisent presque toujours et laissent très-souvent passer du liquide par suite d'une obturation défectueuse, surtout lorsque la colonne éprouve des mouvements de descente ou d'ascension un peu rapides et quand les observations sont interrompues, j'ai dû les rejeter et opérer toujours à colonne libre.

Il sera facile de juger, en observant dans quel ordre ont été faites les observations, s'il existe une différence entre les résultats observés sur la colonne ascendante et ceux qui l'ont été sur la colonne descendante. La première colonne de chaque tableau représente l'ordre dans lequel ont été faites les observations ; la deuxième, la température du manchon de verre supérieur ; la troisième, la température du bain inférieur ; la quatrième, celle du liquide à la température X, en prenant pour unité le volume à zéro ; la cinquième,

le coefficient de dilatation moyen, en admettant que le liquide se dilate uniformément depuis zéro jusqu'à X° (1).

Première série. — Thermomètre B. — Deux jours consécutifs d'observations.

N° d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à V ₀ = 1.	Valeur de α en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X°.
1	0°,00	0°,00	0,000 000 000	
5	9,99	0,39	0,999 984 139	— 0,000 044 06
1	9,54	0,80	0,999 955 129	— 0,000 056 09
2	8,64	2,37	0,999 900 059	— 0,000 042 17
4	8,64	3,36	0,999 883 813	— 0,000 034 58
6	8,64	4,00	0,999 880 989	— 0,000 029 75
9	9,09	4,67	0,999 884 795	— 0,000 024 10
3	9,09	5,13	0,999 893 846	— 0,000 020 69
8	9,09	6,63	0,999 934 289	— 0,000 009 91
7	11,12	7,12	0,999 961 960	— 0,000 005 34

(1) La valeur de α , qui peut être sans erreur sensible considérée comme constante aux basses températures, ne peut plus être considérée comme telle lorsque la température s'élève. Il faudrait alors faire usage d'une formule de la forme

$$1 + \Delta x = 1 + ax^2 + bx + cx^3,$$

dans laquelle x ne varie que dans des limites assez resserrées, de quelques degrés, 6 à 8 degrés au plus.

Deuxième série. — Thermomètre 29. — Deux jours consécutifs d'observations.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0 = 1$.	Valeur de α en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X° .
1	8°,64	3°,06	0,999 887 464	— 0,000 036 83
2	8,64	3,82	0,999 880 268	— 0,000 031 34
6	9,09	4,83	0,999 887 975	— 0,000 023 19
5	9,09	5,34	0,999 895 302	— 0,000 019 61
3	11,12	6,84	0,999 949 944	— 0,000 007 32
10	11,42	7,42	0,999 981 307	— 0,000 002 52
7	11,43	8,24	1,000 023 254	+ 0,000 002 82
4	11,43	8,45	1,000 035 773	+ 0,000 004 24
8	12,96	10,07	1,000 144 327	+ 0,000 004 33
9	10,89	10,49	1,000 176 022	+ 0,000 016 78

Troisième série. — Thermomètre B. — Un jour d'observations.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0 = 1$.	Valeur de α en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X° .
5	9°,09	5°,57	0,999 898 721	— 0,000 018 18
1	11,41	7,59	0,999 986 686	— 0,000 001 75
4	11,43	9,39	1,000 094 919	+ 0,000 010 11
2	12,28	12,44	1,000 394 345	+ 0,000 031 70
3	12,61	12,76	1,000 435 987	+ 0,000 034 17

Quatrième série. — Thermomètre 15. — Deux jours consécutifs d'observations.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de a en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X° .
5	10°,24	6°,44	0,999 931 652	— 0,000 010 61
1	9,54	7,09	0,999 960 202	— 0,000 005 61
6	11,41	7,72	0,999 989 874	— 0,000 001 31
7	11,43	8,93	1,000 069 650	+ 0,000 007 80
2	11,34	9,55	1,000 112 148	+ 0,000 011 74
4	11,34	9,27	1,000 132 283	+ 0,000 013 54
9	12,95	9,92	1,000 131 805	0,000 013 29
8	12,62	13,07	1,000 474 549	0,000 036 31
3	12,33	13,79	1,000 568 290	0,000 041 21

Cinquième série. — Thermomètre B. — Un seul jour d'observations.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de a en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X° .
3	+ 9°,08	+ 6°,16	0,999 913 145	— 0,000 014 10
2	11,44	7,85	0,999 996 744	— 0,000 000 42
4	11,43	9,22	1,000 089 291	+ 0,000 009 68
5	11,35	10,25	1,000 164 135	+ 0,000 016 00
1	12,97	10,33	1,000 166 105	+ 0,000 016 08

Sixième série. — Thermomètre n° 29. — Deux jours consécutifs d'observations.

N° d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à $V_0 = 1.$	Valeur de α en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X°.
8	+ 9°,10	+ 6°,73	0,999 940 394	— 0,000 008 85
5	11,35	7,36	0,999 977 380	— 0,000 003 07
6	11,45	8,03	1,000 007 054	+ 0,000 000 88
7	11,43	8,67	1,000 053 693	+ 0,000 006 19
4	12,61	14,44	1,000 653 324	+ 0,000 045 24
1	12,79	14,75	1,000 696 255	0,000 047 20
2	12,37	16,01	1,000 874 779	0,000 054 64
3	12,64	18,09	1,001 239 282	0,000 068 51

Septième série. — Thermomètre B.

N° d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à $V_0 = 1.$	Valeur de α en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X°.
17	+14°,04	+21°,24	1,001 887 541	+ 0,000 083 87
24	16,61	22,98	1,002 248 143	0,000 097 83
1	13,86	25,54	1,002 914 051	0,000 114 08
2	14,76	17,97	1,003 549 533	0,000 126 91
3	15,76	31,41	1,004 204 194	0,000 133 85
4	16,86	33,25	1,004 775 389	0,000 143 62
23	21,35	34,20	1,005 461 278	0,000 150 69
5	17,02	35,24	1,005 496 167	0,000 155 52
21	22,04	35,87	1,006 052 096	0,000 168 72
22	22,04	35,97	1,006 120 273	0,000 172 93
6	17,11	37,86	1,006 776 046	0,000 178 98
20	21,68	39,02	1,007 209 421	0,000 184 76
10	22,94	39,09	1,007 489 930	0,000 187 29
7	18,56	41,63	1,008 248 724	0,000 198 14
11	23,53	41,69	1,008 288 602	0,000 198 82
19	20,67	43,75	1,009 069 946	0,000 207 31
8	19,46	43,28	1,009 145 832	0,000 208 43
9	20,09	46,22	1,010 155 582	0,000 219 72
18	18,73	46,27	1,010 157 259	0,000 219 52
12	24,43	46,95	1,010 465 065	0,000 222 71
13	25,65	51,10	1,012 313 012	0,000 240 96
16	29,14	52,50	1,013 000 513	0,000 247 53
14	26,16	54,15	1,013 782 150	0,000 254 52
15	27,86	57,29	1,015 315 841	0,000 267 34

Huitième série. — Thermomètre n° 29. — Trois jours d'observations. — Intercalle de deux jours entre le second et le troisième.

N ^o d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à V ₀ =1.	Valeur de α en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X°.
1	23°,75	54°,69	1,014 322 692	0,000 261 89
2	25,46	60,10	1,017 186 745	0,000 285 97
12	23,28	64,05	1,019 433 406	0,000 303 41
11	27,69	67,57	1,021 420 202	0,000 317 01
3	23,37	71,54	1,023 905 868	0,000 334 16
4	28,79	71,70	1,023 973 258	0,000 334 36
5	27,86	76,77	1,027 127 720	0,000 355 09
10	25,85	76,96	1,027 214 380	0,000 354 49
6	34,69	81,44	1,030 281 384	0,000 371 82
7	34,82	85,42	1,032 804 345	0,000 385 39
9	37,58	89,78	1,036 151 945	0,000 402 67
8	41,34	97,72	1,042 033 481	0,000 430 14

Neuvième série. — Thermomètre B, au-dessous de zéro. — Deux jours d'observations.

N ^o d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à V ₀ =1.	Valeur de α en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X°.
1	+10°,22	— 0°,39	1,000 038 453	0,000 098 56
6	10,24	— 0,89	1,000 088 869	0,000 099 85
5	9,80	— 2,36	1,000 232 243	0,000 098 41
7	10,06	— 2,40	1,000 236 678	0,000 098 61
4	10,17	— 2,80	1,000 277 490	0,000 099 10
8	10,20	— 3,83	1,000 400 222	0,000 104 50
3	9,97	— 5,38	1,000 642 602	0,000 119 44
9	9,77	— 7,44	1,001 058 663	0,000 142 29
2	9,95	— 9,59	1,001 688 224	0,000 165 61
10	9,99	—11,25	1,002 109 702	0,000 187 53
11	9,85	—13,14	1,002 800 787	0,000 213 62

Le réservoir du thermomètre B s'est brisé entre 14°,25 et 14°,30, par suite de la congélation de l'eau qu'il renfermait, peu après la onzième observation ; le volume augmentait toujours.

J'ai vainement essayé de représenter par une expression de la forme

$$1 + \Delta x = 1 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4$$

la marche de la dilatation de l'eau dans toute l'étendue de l'échelle thermométrique comprise entre — 13°,14 et 100 degrés.

Une formule de ce genre ne peut exprimer la marche de la dilatation de l'eau avec quelque exactitude que dans des limites de température de 5 à 6 degrés.

La discussion des trois premières séries d'observations montre, ainsi que Desprez l'avait déjà trouvé, que le maximum de densité de l'eau doit être compris entre 3°,8 et 4 degrés.

ALCOOL ÉTHYLIQUE.

L'alcool du commerce, même préparé et purifié avec le plus grand soin, contient toujours une petite quantité d'eau qu'il est assez difficile de lui enlever.

Pour obtenir l'alcool anhydre, j'ai opéré de la manière suivante :

J'ai éteint de la chaux vive avec la plus petite quantité possible d'eau, puis j'ai calciné ensuite fortement cette chaux délitée.

J'en ai rempli à moitié plusieurs flacons d'un litre à un litre et demi, et j'ai versé par dessus

de bon alcool à 36 degrés, par petites portions successives, de manière à éviter une trop grande élévation de température et, par suite, une perte notable d'alcool.

Le mélange a été agité plusieurs fois par jour, pendant trois jours, pour mettre la chaux en suspension dans le liquide et multiplier ainsi les points de contact des deux substances ; le quatrième jour, on a distillé au bain-marie et recueilli le liquide dans des flacons bien secs et contenant de la chaux préparée comme il a été dit précédemment.

On a laissé digérer, et agité comme la première fois, et distillé de nouveau au bain-marie ; la perte éprouvée dans cette seconde opération a été beaucoup moins considérable que dans la première.

On a fait subir au produit liquide ainsi obtenu un nouveau traitement dans lequel on a remplacé la chaux par un mélange de parties égales de potasse à la chaux et de carbonate de potasse bien sec, dans la proportion de 500 à 550 grammes de mélange par litre d'alcool rectifié sur la chaux (1).

Il s'est formé deux couches, dont l'une supérieure contenait l'alcool.

On a décanté, le quatrième jour, la couche supérieure, qu'on a immédiatement rectifiée au bain-marie salé.

On a trouvé à zéro, pour la densité de l'alcool provenant de cette rectification, le nombre 0,819 69.

Une nouvelle rectification après un nouveau traitement par un mélange d'une partie de potasse et

(1) L'addition de la potasse a eu en partie pour effet de détruire diverses substances étrangères qui se trouvent souvent dans l'alcool.

deux parties de carbonate, dans les mêmes proportions d'environ 500 grammes de mélange par litre d'alcool, a donné un produit ayant pour densité, à zéro, 0,815 11.

Par une troisième rectification, faite dans les mêmes conditions, a donné un liquide ayant pour densité, à zéro, 0,815 08.

Enfin, une quatrième opération a donné un produit ayant pour poids spécifique, à zéro, 0,815 10, bouillant à 78°,3 sous la pression de 0^m,758 et parfaitement neutre.

Composition centésimale.

Dans une analyse par l'oxyde de cuivre, 0^{gr},405 de cet alcool ont donné :

0^{gr},201 d'acide carbonique, d'où 51,85 pour 100 de carbone;

0^{gr},489 d'eau, d'où 13,33 pour 100 d'hydrogène.

On trouve, en comparant ces résultats avec ceux que donnerait la formule $C_4H_6O_2$:

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.	51,85 . . .	52,18
Hydrogène.	13,33 . . .	13,04
Oxygène.	34,82 . . .	34,78

Muncke dit que l'alcool qui lui a servi dans son second travail perdit de sa fluidité naturelle à une température d'environ —28°; celui dont je me suis servi n'avait rien perdu de sa fluidité à —33°.

Après avoir rempli les thermomètres qui devaient servir aux expériences, j'ai renfermé le reste de

l'alcool dans des flacons à l'émeri bien bouchés, dont le bouchon a été recouvert d'un morceau de vessie goudronnée, après avoir été ficelé autour du col des flacons. Cette précaution avait pour but de conserver un témoin de l'état de pureté de l'alcool employé, et de parer aux accidents qui pouvaient arriver pendant les expériences.

Première série. — Thermomètre n° 7.

N° d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de α .
5	5°,66	6°,98	1,007 562 610	0,001 083 47
1	7,42	7,04	1,007 659 231	0,001 087 96
2	8,66	16,93	1,018 322 332	0,001 082 24
6	8,15	22,86	1,024 495 110	0,001 071 53
3	11,36	28,00	1,030 747 176	0,001 098 11
4	14,99	39,93	1,044 793 770	0,001 121 81

Deuxième série. — Thermomètre n° 29.

N° d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de α .
1	11°,23	33°,46	1,037 136 220	0,001 109 87
4	15,88	47,52	1,053 563 181	0,001 127 17
2	17,13	50,33	1,056 763 606	0,001 127 83
3	23,32	56,26	1,064 160 064	0,001 140 42
5	21,66	60,41	1,069 887 230	0,001 156 88
6	19,01	73,70	1,087 804 849	0,001 191 38
7	22,81	76,73	1,091 675 835	0,001 194 78

Troisième série. — Thermomètre H, au-dessous de zéro.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de α .
5	+ 6°,51	— 4°,54	0,995 242 408	0,001 047 93
1	+ 5,97	— 9,66	0,990 051 826	0,001 029 83
4	+ 5,62	— 15,44	0,984 226 253	0,001 021 62
2	+ 4,36	— 27,02	0,972 847 685	0,001 004 99
3	+ 5,15	— 32,22	0,967 958 613	0,000 994 46

La marche de la dilatation de ce liquide est assez bien représentée par la formule

$$1 + \Delta x = 1 + 001\ 048\ 630\ 106\ 063x + 0,000\ 001\ 750\ 990\ 620x^2 + 0,000\ 000\ 001\ 345\ 183x^3,$$

dont les constantes ont été déterminées à l'aide des observations 3 et 4 de la première série, 5 et 7 de la deuxième, 3 et 4 de la troisième.

Dans le premier de ses deux mémoires, Muncke avait conclu, de la formule par laquelle il représentait la marche de la dilatation de l'alcool (1), que ce liquide devait avoir un maximum de den-

(1) La formule par laquelle Muncke représentait la marche de la dilatation de l'alcool, dans son premier mémoire, est la suivante :

$$1 + \Delta x = 1 + 0,000\ 989\ 666\ 0787x + 0,000\ 003\ 034\ 892\ 828x^2 - 0,000\ 000\ 039\ 592\ 41x^3 + 0,000\ 000\ 000\ 363\ 64x^4.$$

sité vers $-56^{\circ},6$; dans son second mémoire, il avait fixé ce point à $-89,5$ (1).

La formule à laquelle j'ai été conduit semble indiquer, au contraire, que l'alcool n'a pas de maximum de densité, puisque l'équation

$$0,001\ 048\ 630\ 106\ 063 + 0,000\ 001\ 750\ 990\ 620\ x \\ + 0,000\ 000\ 001\ 345\ 183\ x^2 = 0,$$

qui servirait à déterminer la température de ce maximum, a ses deux racines imaginaires.

ALCOOL MÉTHYLIQUE (ESPRIT DE BOIS).

Pour obtenir l'alcool méthylique suffisamment pur, on a laissé digérer pendant plusieurs jours, sur du chlorure de calcium desséché réduit en poudre, de l'esprit de bois incolore du commerce; on agitait le mélange plusieurs fois par jour. On l'a ensuite distillé au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus sensiblement de matières volatiles, et on a eu soin de n'élever la température du bain que le moins possible au-dessus de 80 degrés centigrades. Le résidu, mélé avec un volume d'eau égal à celui du liquide employé, a été de nouveau distillé au bain-marie, et a donné pour produit de l'esprit de bois rendant l'eau légèrement opaline. On a répété, sur l'esprit de bois obtenu, la même série

(1) Il s'est servi, dans son second mémoire, de la formule suivante :

$$1 + \Delta x = 1 + 0,001\ 045\ 414\ 884\ 8x + 0,000\ 003\ 088\ 408\ 29x^2 \\ - 0,000\ 000\ 049\ 245\ 856\ 8x^3.$$

d'opérations que sur le premier liquide employé, puis on a rectifié le nouveau produit sur de la chaux vive en poudre, en prenant toutes les précautions indiquées pour l'alcool éthylique.

La densité à zéro de ce nouveau produit, qui ne troublait pas l'eau, a été trouvée égale à 0,823 14.

En rectifiant une seconde fois au bain-marie, sur la chaux, entre 71 et 80 degrés, et fractionnant le produit de la distillation, on a trouvé :

Pour la densité, à zéro, du premier produit condensé.	0,820 76
Pour celle du dernier.	0,820 92

On avait eu la précaution d'arrêter la distillation lorsque celle-ci ne donnait plus que 25 à 30 gouttes par minute.

Enfin, une troisième et dernière rectification sur la chaux, faite avec les mêmes précautions, a donné un liquide ayant pour densité, à zéro, 0,820 74, bouillant à 66°,3 sous la pression de 0^m,759, et parfaitement neutre aux papiers réactifs.

Il est assez difficile d'obtenir bien exactement sa température d'ébullition, parce qu'il produit souvent des soubresauts difficiles à éviter, même en mettant des fragments de verre dans la cornue; ces soubresauts sont accompagnés de variations brusques de température qui s'élèvent quelquefois à plus de 1 degré.

Composition centésimale.

0^{gr},415 de matière ont donné 0^{gr},577 d'acide carbonique, d'où 37,92 pour 100 de carbone; 0,483 d'eau, d'où 12,93 pour 100 d'hydrogène.

Comparant ces résultats à ceux que donnerait la formule $C_2H_4O_2$, on trouve, par cette comparaison :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.	37,92	37,45
Hydrogène.	12,93	12,50
Oxygène	49,15	50,05

Première série d'observations. — Thermomètre H, au-dessous de zéro.

N ^o d'ordre des observations.	θ (1)	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de α .
1	-1°,26	-5°,28	0,993 823 086	0,001 169 87
2	-4,40	-16,67	0,981 144 835	0,001 151 08
3	-4,36	-22,21	0,974 506 142	0,001 147 86
4	-4,56	-27,49	0,968 587 939	0,001 142 67
6	-5,06	-31,40	0,964 048 601	0,001 144 95
5	-4,30	-37,99	0,957 008 725	0,001 141 95

(1) Pour éviter la congélation de l'eau dans le manchon, on avait remplacé l'eau pure par de l'eau alcoolisée.

Deuxième série. — Thermomètre n° 29.

N ^{os} d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à V ₀ =1.	Valeur de α.
1	+15°,78	+11°,35	1,013 799 286	0,001 215 80
2	15,41	11,69	1,014 225 732	0,001 216 91
3	16,54	18,00	1,022 015 158	0,001 223 06
4	17,11	18,88	1,023 146 307	0,001 225 97
5	17,95	23,61	1,029 079 749	0,001 231 67
6	18,35	25,48	1,031 477 163	0,001 233 37
17	16,30	25,90	1,031 945 812	0,001 235 43
7	19,76	29,94	1,037 235 153	0,001 243 66
14	18,53	34,09	1,042 748 124	0,001 253 98
18	18,61	35,62	1,044 734 625	0,001 255 88
8	20,15	36,11	1,045 188 385	0,001 251 41
10	18,37	36,22	1,045 357 404	0,001 252 27
13	20,35	39,40	1,049 645 227	0,001 260 03
11	17,38	39,57	1,049 905 866	0,001 261 20
9	19,05	39,64	1,050 054 352	0,001 262 72
15	19,25	41,96	1,053 358 329	0,001 271 65
19	16,17	44,90	1,057 049 683	0,001 270 59
12	21,93	45,09	1,057 303 052	0,001 270 86
16	16,64	49,83	1,064 420 927	0,001 292 81
20	22,45	49,88	1,064 125 860	0,001 285 60
26	19,83	52,04	1,064 511 974	0,001 297 31
21	21,90	57,03	1,074 761 756	0,001 310 92
22	24,27	59,76	1,078 830 929	0,001 319 12
23	26,91	63,17	1,084 000 120	0,001 329 75
24	21,73	64,52	1,086 323 586	0,001 337 93
25	29,55	67,47	1,090 638 208	0,001 343 38
27	27,29	67,90	1,091 245 680	0,001 343 82
28	31,43	69,38	1,093 531 841	0,001 348 11

La marche de la dilatation de ce liquide est assez bien représentée par la formule

$$1 + \Delta x \approx 1 + 0,001\ 185\ 569\ 707\ 407x + 0,000\ 001\ 564\ 932\ 615x^2 + 0,000\ 000\ 009\ 111\ 344x^3,$$

déduite des observations 1, 3, 5 de la première série, et 1, 7, 12, 19, 24 et 28 de la deuxième série.

Il résulte de l'ensemble des observations et de la discussion de la formule qui les représente, que l'esprit de bois n'a pas de maximum de densité, du moins entre 69°,38 et — 37°,99.

De la formule précédente, il semble résulter que l'existence d'un pareil maximum est peu probable au-dessous de ces limites de température, parce que l'équation $\frac{d(1 + \Delta x)}{dx} = 0$, dont les racines devraient donner la température de ce maximum de densité, a ses deux racines imaginaires.

SULFURE DE CARBONE.

On a rectifié plusieurs fois de suite, sur du chlorure de calcium et dans une cornue bien sèche, du sulfure de carbone préparé par les procédés ordinaires, et l'on avait soin de rejeter, à chaque rectification, les quinze ou vingt premiers grammes et les quinze derniers condensés. Le produit principal était reçu, chaque fois, dans des récipients desséchés avec le plus grand soin.

Après la seconde rectification, le sulfure de carbone obtenu avait pour densité, à zéro, 1,293 14.

Après une troisième rectification, cette densité était 1,293 10, c'est-à-dire à peu près exactement la même; on a considéré alors le sulfure de carbone comme suffisamment pur.

Il bouillait à 47°,9 sous la pression de 0^m,755 8. Conservé pendant bien des années dans des tubes bien secs, fermés à la lampe, il a conservé toute sa limpidité primitive.

Première série d'observations. — Thermomètre n° 34.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de a .
1	+ 8°,71	+ 4°,45	1,005 023 022	0,001 428 77
2	8,54	5,03	1,005 697 020	0,001 432 61
3	9,13	6,80	1,007 849 287	0,001 453 36
16	10,31	9,41	1,010 885 574	0,001 456 81
4	12,10	11,81	1,013 714 075	0,001 461 23
10	14,90	18,32	1,021 554 662	0,001 476 56
6	15,93	21,65	1,025 624 398	0,001 483 57
7	13,74	26,25	1,031 208 470	0,001 488 89
5	14,90	28,17	1,033 710 265	0,001 496 67
9	9,73	28,59	1,034 301 394	0,001 499 77
8	15,53	30,22	1,036 276 211	0,001 200 40
11	13,41	31,95	1,038 554 499	0,001 206 71
15	15,15	32,02	1,038 662 727	0,001 207 46
12	16,21	33,85	1,041 116 048	0,001 214 65
13	20,13	40,80	1,050 054 295	0,001 226 84
14	18,52	45,52	1,056 472 979	0,001 240 62

Deuxième série d'observations. — Thermomètre H, au-dessous de zéro.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de a .
3	+ 0°,10	-14°,84	0,983 432 289	0,001 416 42
1	2,50	- 30,75	0,966 084 572	0,001 073 67
2	2,19	- 34,91	0,962 551 879	0,001 072 70

Troisième série d'observations. — Thermomètre n° 29.

N° d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de α .
1	13°,14	14°,74	1,017 219 407	0,001 168 21
2	15,94	23,32	1,027 702 459	0,001 187 93
19	14,37	28,58	1,034 295 095	0,001 199 94
3	15,03	32,19	1,038 752 963	0,001 203 89
18	13,23	32,25	1,038 963 039	0,001 207 07
17	16,06	35,00	1,042 501 480	0,001 214 33
5	14,72	36,97	1,044 990 033	1,001 216 93
8	15,53	38,63	1,047 222 521	1,001 222 43
9	17,80	42,23	1,051 948 232	1,001 230 13
4	17,16	42,28	1,052 184 620	1,001 234 26
13	19,42	45,51	1,056 312 549	1,001 237 37
16	19,49	45,68	1,056 632 031	1,001 239 76
10	15,66	47,61	1,059 079 441	1,001 240 90
12	18,35	49,61	1,061 731 938	1,001 244 34
11	20,42	51,46	1,064 093 868	1,001 245 51
7	16,99	52,55	1,065 949 140	1,001 254 98
15	16,16	55,38	1,073 801 385	1,001 332 64
14	17,11	57,76	1,077 053 553	1,001 334 03
6	26,19	59,55	1,079 340 383	1,001 352 33

La marche de la dilatation de ce liquide est assez bien représentée par la formule

$$1+\Delta x = 1+0,001\ 139\ 803\ 833\ 952x+0,000\ 001\ 370\ 651\ 328x^2 \\ +0,000\ 000\ 019\ 122\ 546x^3,$$

dont les coefficients ont été déterminés au moyen des observations 1, 8, 12, 13 de la première série, 1, 2 et 3 de la deuxième, 6 et 7 de la troisième.

L'observation montre que le sulfure de carbone, entre $59^{\circ},55$ et $-34^{\circ},91$, n'a pas de maximum de densité; la formule précédente paraît confirmer ce résultat, puisque l'équation $\frac{d(1+\Delta x)}{dx} = 0$, qui devrait permettre de trouver la valeur de x correspondant à ce maximum de densité, a ses deux racines imaginaires.

Muncke était arrivé à la même conclusion en discutant la formule

$$1+\Delta x = 1+0,001\ 125\ 690\ 638\ 968x + 0,000\ 001\ 715\ 049\ 347x^2 \\ + 0,000\ 000\ 001\ 211\ 660\ 765\ 69x^3,$$

au moyen de laquelle il représente la marche de la dilatation du sulfure de carbone.

ETHER ÉTHYLIQUE (OXYDE D'ÉTHYLE).

Pour le purifier, j'ai fait digérer, pendant quatre jours, de l'éther rectifié du commerce, sur environ deux fois son volume de chlorure de calcium desséché, et le mélange fut agité trois ou quatre fois par jour; ensuite j'ai distillé au bain-marie, entre 40 et 50 degrés, le liquide provenant de ce premier traitement. Il avait pour densité $0,737\ 69$.

Une nouvelle quantité d'éther semblable au premier, traitée de la même manière, donna un produit ayant pour densité $0,737\ 79$.

Rectifiant de nouveau sur du chlorure de calcium sec l'éther provenant des deux opérations précédentes, la densité descendit à $0,735\ 81$.

Enfin, rectifiant encore une fois ce dernier produit, on trouva pour la densité du liquide résultant $0,735\ 68$.

L'éther ainsi purifié entre en ébullition régulière à 35°,5, sous la pression de 0^m,7558 ; un abaissement de température de — 31°,93 ne paraît pas diminuer sa fluidité. Versé sur la peau, il la blanchit instantanément.

Première série d'observations. — Thermomètre H, au-dessous de 0°.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à V ₀ =1.	Valeur de a.
1	+ 9°,78	— 5°,54	0,991 646 973	0,001 507 77
2	9,09	— 7,36	0,988 915 995	0,001 505 98
8	8,64	— 10,11	0,984 782 722	0,001 505 17
3	8,56	— 11,51	0,982 826 683	0,001 492 03
5	8,83	— 12,19	0,981 807 888	0,001 492 38
6	9,60	— 13,25	0,980 364 589	0,001 481 92
4	8,46	— 14,60	0,978 523 067	0,001 471 02
7	8,40	— 15,36	0,977 419 340	0,001 470 09

Deuxième série d'observations. — Thermomètre n° 21.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à V ₀ =1.	Valeur de a.
1	8°,66	7°,71	1,011 639 317	0,001 509 64
2	9,00	10,26	1,015 508 266	0,001 513 00
4	9,34	13,04	1,019 751 234	0,001 514 66
3	9,32	15,09	1,023 302 163	0,001 544 21
9	10,13	18,98	1,029 410 282	0,001 549 54
5	10,64	20,64	1,031 825 074	0,001 551 91
6	10,09	23,36	1,036 566 450	0,001 565 34
8	11,70	26,16	1,041 266 770	0,001 577 48
7	12,78	28,83	1,045 817 348	0,001 589 22
14	16,75	31,86	1,050 891 037	0,001 597 33
10	13,68	31,99	1,051 238 318	0,001 601 70
11	14,63	34,07	1,054 898 691	0,001 611 35
12	15,40	35,85	1,058 120 119	0,001 621 20
13	16,25	38,14	1,062 157 492	0,001 629 72

La marche de la dilatation de ce liquide peut être représentée avec assez d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta x = 1 + 0,001\,513\,244\,795\,061\,9x + 0,000\,002\,359\,182\,881x^2 \\ + 0,000\,000\,040\,051\,24x^3,$$

déduite des observations 1, 7 et 8 (première série), 1, 2, 3, 11, 13 et 14 de la deuxième série.

L'observation directe ne donne aucune indication de maximum de densité entre $-15^{\circ},36$ et $+38^{\circ},14$. La formule précédente paraît confirmer ces prévisions, puisque l'équation $\frac{d(1 + \Delta x)}{dx}$, qui donnerait la valeur de x correspondant à ce maximum, a ses deux racines imaginaires.

Muncke, en représentant la marche de la dilatation de l'éther par la formule

$$1 + \Delta x = 1 + 0,001\,502\,684\,47x + 0,000\,002\,255\,214x^2 \\ - 0,000\,000\,157\,83x^3 + 0,000\,000\,004\,146\,6x^4,$$

en avait déduit, pour la valeur de x correspondant à un maximum de densité, $x = -36$ degrés.

CHLORURE D'ÉTHYLE (ÉTHÉR CHLORHYDRIQUE DE L'ESPRIT DE VIN).

Pour le préparer, j'ai distillé, à une température modérée, dans une cornue tubulée munie d'un tube-entonnoir de sûreté, un mélange de volumes égaux d'alcool à 40 degrés de l'aréomètre et d'acide chlorhydrique concentré. A la cornue était adapté un tube qui amenait le produit de la distillation dans un

flacon à trois tubulures à moitié rempli d'eau distillée; la majeure partie de l'eau, de l'alcool et de l'acide entraînés dans l'opération avec l'éther qui distille, vient se condenser dans ce flacon, et si l'on maintient ce dernier à 25 ou 30 degrés dans un bain-marie, l'éther produit ne fait qu'y passer et va se rendre, avec l'aide d'un tube recourbé, dans un condenseur en U placé dans un mélange réfrigérant à -20 ou -25 degrés.

A la partie inférieure de ce tube en U est soudé un tube de diamètre plus petit, qui permet au liquide condensé de s'écouler directement dans un flacon ou dans une fiole adaptée à ce tube au moyen d'un bon bouchon de liège, et plongée elle-même dans un mélange réfrigérant.

Je me suis servi presque exclusivement de condenseurs de ce genre dans la préparation de liquides volatils, dont je me suis servi pour les recherches qui font l'objet de ce mémoire. Je les désignerai par la suite, à cause de leur forme, sous le nom de *tubes condenseurs en Y*.

Lorsqu'il ne reste plus, dans la cornue, que le tiers environ du volume primitif du mélange, on peut considérer l'opération comme terminée.

Cette opération doit être conduite avec lenteur, et l'on est guidé par le dégagement des bulles qui passent dans le flacon laveur.

De 700 grammes d'acide chlorhydrique concentré et d'un pareil volume d'alcool on peut retirer environ 100 grammes d'éther chlorhydrique rectifié.

Le produit ainsi obtenu a été mis en digestion sur du chlorure de calcium et distillé au bain-marie à 20 degrés environ, et pour éviter, autant

que possible, les pertes de produit inévitables dans le transvasement, on avait préalablement introduit, dans la fiole récipient, le chlorure de calcium desséché sur lequel l'éther devait être rectifié pour la première fois.

On l'a rectifié de la même manière une seconde fois, avec les mêmes précautions, et, en fractionnant les produits, on a trouvé :

Pour la densité du premier produit, à zéro	0,921 65
Pour celle du second	0,920 90

Une troisième rectification a donné :

Pour le premier produit.	0,921 60
Pour le second.	0,921 16

L'éther étant la substance la plus volatile parmi celles qu'on a soumises à la rectification, le premier produit doit être le plus pur ; aussi la comparaison des premiers produits nous les montre comme ayant des densités à peu près identiques : 0,921 65 et 0,921 60, dont la moyenne est 0,921 63.

Le liquide ainsi obtenu, excessivement volatil, a une odeur éthérée très-forte, brûlante, très-légèrement alliagée, incolore, dégageant des vapeurs extrêmement denses ; il coule sur le verre sans le mouiller d'une manière apparente, bout à 11° sous la pression de 0^m,758, est incolore et conserve sa limpidité et sa fluidité à — 31°,63. Il est parfaitement neutre aux papiers réactifs ; mis sur la peau, il s'y vaporise instantanément avec un sifflement très-fort.

Lorsque les bouchons des appareils qui en contiennent ou dans lesquels on le reçoit perdent un

peu, il se produit, à leur surface, une espèce de neige blanche cristalline, exhalant l'odeur du chlorure d'éthyle, et dont la production doit être attribuée au froid produit par l'évaporation.

Le liquide obtenu et purifié a été enfermé, immédiatement après sa préparation, dans des tubes fermés à la lampe.

Première série d'observations. — Thermomètre H, au-dessous de zéro.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de α .
1	+ 8 ^o ,25	— 4 ^o ,17	0,993 739 562	0,001 501 30
7	7,76	— 9,16	0,986 439 648	0,001 481 39
2	6,35	— 16,06	0,976 259 718	0,001 478 22
3	3,41	— 21,71	0,968 158 706	0,001 467 66
6	5,12	— 23,02	0,966 242 770	0,001 466 43
4	0,93	— 26,23	0,961 935 779	0,001 401 17
5	— 0,05	— 31,63	0,954 529 724	0,001 435 35

Deuxième série d'observations. — Thermomètre n^o 29.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de α .
1	7 ^o ,47	5 ^o ,46	1,008 683 635	0,001 590 41
2	7,47	6,53	1,010 452 326	0,001 600 66
7	8,33	10,23	1,016 387 406	0,001 601 90
3	9,31	14,51	1,023 261 662	0,001 601 84
6	10,69	20,16	1,032 925 188	0,001 633 19
4	10,69	21,90	1,035 876 278	0,001 638 20
5	10,69	26,41	1,043 855 551	0,001 660 57

La formule

$$1 + \Delta x = 1 + 0,001\,574\,578\,4234x + 0,000\,002\,813\,6581x^2 \\ + 0,000\,000\,015\,6987x^3,$$

déduite des deux observations extrêmes et de l'observation 1 de la deuxième série, c'est-à-dire de *trois observations seulement*, représente assez bien la marche de la dilatation du chlorure d'éthyle.

L'observation directe n'a pas indiqué de maximum de densité entre $+26^{\circ},41$ et $-31^{\circ},63$, et comme l'équation $\frac{d(1+\Delta x)}{dx} = 0$ a ses deux racines imaginaires, nous en pouvons conclure qu'il est extrêmement probable qu'il n'existe pas non plus de maximum à une température plus basse.

BROMURE D'ÉTHYLE (ÉTHÉR BROMHYDRIQUE DE L'ESPRIT DE VIN).

Pour le préparer, j'ai dissous 5 parties de brome dans 80 parties d'alcool à 42 degrés de l'aréomètre, en opérant à l'abri du contact des rayons solaires, et en ayant soin de ne verser le brome que par petites quantités à la fois, et attendant, à chaque fois, que le mélange fût bien effectué et refroidi.

Le mélange étant fait dans une cornue tubulée munie d'une allonge qui la faisait communiquer avec un tube condenseur en Y refroidi, j'ai ajouté dans la cornue, par la tubulure, deux parties de phosphore par fragments successifs bien essuyés.

A froid, il se produit une réaction à peine sensible; mais si l'on chauffe un peu et très-lentement,

la réaction devient plus vive et pourrait même devenir tumultueuse, si la température n'était pas ménagée. Lorsqu'on a soin de n'élever la température que peu à peu et très-lentement, l'opération marche très-régulièrement et ne présente pas la moindre difficulté. — On distille ensuite.

J'ai traité par l'eau *froide* le liquide obtenu par distillation; il s'en est séparé un liquide oléagineux, qui s'est rassemblé au fond du récipient et qui n'était autre chose que du bromure d'éthyle.

Ce liquide, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée froide, a été ensuite décanté au moyen d'un entonnoir à robinet, et mis en digestion sur du chlorure de calcium desséché, dans un flacon bien bouché.

Le lendemain, je l'ai rectifié deux fois de suite sur du chlorure de calcium desséché; en fractionnant les produits de la dernière rectification, leur densité a fourni les résultats suivants :

Premier produit, densité à zéro.	1,473 09
Deuxième produit, densité à zéro.	1,473 50
Moyenne.	<u>1,473 30</u>

Le bromure d'éthyle est un liquide très-volatil, incolore, parfaitement limpide, et conservant sa fluidité et sa limpidité à une température de $-31^{\circ},37$; son odeur est vive, éthérée, suffocante, à peine alliacée. Il bout à $40^{\circ},7$ sous la pression de $0^m,757$; la température peut s'élever quelquefois jusque au-dessus de 50 degrés, sans que le liquide entre en ébullition; puis tout à coup, au moment où l'ébullition commence, la température s'abaisse brusque-

ment à 40°,7 pour y persister jusqu'à la fin de la distillation.

Le bromure d'éthyle est plus stable que l'iode, puisqu'il reste incolore dans des conditions où ce dernier se colore en jaune plus ou moins foncé, sous l'influence de l'oxygène de l'air, par exemple.

Il brûle avec une flamme verte, en dégageant du brome, et se décompose à une température voisine du rouge sombre, comme il est facile de s'en assurer en chauffant sur des charbons ardents le col d'une petite cornue contenant quelques gouttes de bromure d'éthyle et chauffant la panse lorsque le col est sur le point d'atteindre le rouge sombre; aussi, lorsqu'on veut fermer à la lampe des tubes de verre contenant ce liquide, il est nécessaire de chauffer préalablement avec un charbon la partie du tube qu'on veut chauffer avec le dard du chalumeau, afin d'en expulser ou d'en déplacer les traces de liquide adhérent. Sans cette précaution, le brome provenant de la décomposition de cette petite quantité d'éther tomberait en partie dans le tube et pourrait en colorer le contenu.

Composition centésimale (1).

I. 1^{er},3555 de matière ont donné 0,9872 de brome, soit 72,80 pour 100.

(1) L'analyse des bromures et des iodures d'éthyle et de méthyle se compose de deux parties distinctes : le dosage du brome ou de l'iode, et le dosage du carbone et de l'hydrogène.

Pour doser le brome ou l'iode, je me suis servi d'un tube en verre vert de 40 à 45 centimètres de longueur, ouvert par un bout et

II. 1^{er},4455 de la même substance ont donné 1^{er},177 d'acide carbonique et 0^{gr},606 d'eau.

On en déduit, pour la composition du bromure analysé :

	I.	II.	Calculé d'après la formule C ₄ H ₅ Br.
Carbone . . .	22,20 . . .	» . . .	22,03
Hydrogène. .	4,65 . . .	» . . .	4,59
Brome	73,15 . . .	72,83 . . .	73,38

fermé par l'autre. Après y avoir introduit un peu de chaux de marbre à gros grain récemment calcinée et parfaitement exempte de chlorure, de bromure ou d'iodure, j'y fais glisser une petite ampoule de verre contenant l'éther, et j'achève de remplir le tube avec de la chaux. J'adoptais à l'extrémité ouverte pour servir de témoin un tube à boule contenant une dissolution faible de potasse bien exempte de chlorures, bromures ou iodures. Je conduisais l'opération comme s'il s'était agi d'une analyse organique ordinaire. J'avais soin de m'assurer à la fin de l'opération que le tube à potasse n'avait pas absorbé d'acide bromhydrique ou de brome. Cela n'arrive presque jamais, si l'opération est bien conduite.

On traite par l'eau acidulée par l'acide azotique toute la chaux contenue dans le tube. Le bromure se dissout, on lave et on filtre le résidu, et après avoir acidulé la liqueur, on précipite le brome par une dissolution titrée de nitrate d'argent acide. Par le poids de liqueur titrée employée, on détermine la quantité correspondante de brome.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène se faisait dans un tube à analyse ordinaire d'environ 1 mètre de longueur; seulement, outre l'oxyde de cuivre, on mettait, dans la région du tube occupée par la matière à analyser, une colonne de 8 à 10 centimètres de planures de cuivre grillées, puis réduites par l'hydrogène; on en mettait encore 20 à 25 centimètres à l'extrémité ouverte du tube.

Enfin, après chaque analyse, on s'assurait que le tube témoin ne contenait aucune trace de bromure. Cela ne m'est arrivé qu'une fois et l'on a rejeté l'analyse qui, d'ailleurs, avait été conduite trop rapidement.

*Première série d'observations. -- Thermomètre H,
au-dessous de zéro.*

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à V ₀ = 1.	Valeur de a.
1	+5°,48	— 7°,35	0,990 222 279	0,001 330 30
6	5,04	— 11,29	0,985 089 585	0,001 320 76
5	4,67	— 17,30	0,977 564 941	0,001 296 82
2	7,43	— 22,95	0,970 427 298	0,001 288 57
3	6,57	— 24,18	0,968 921 146	0,001 285 31
4	5,86	— 31,87	0,959 666 980	0,001 265 55

Deuxième série d'observations. — Thermomètre n^o 29.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à V ₀ = 1.	Valeur de a.
1	+6°,42	+5°,59	1,007 483 884	0,001 338 79
2	6,62	9,86	1,013 360 307	0,001 355 00
3	7,58	15,19	1,020 718 979	0,001 363 99
4	9,68	23,27	1,032 407 006	0,001 392 65
6	11,57	27,87	1,039 201 323	0,001 406 58
9	15,64	38,08	1,054 537 105	0,001 432 17
7	11,19	40,35	1,058 394 739	0,001 447 20
5	16,78	45,07	1,066 062 405	0,001 465 77
10	14,72	47,34	1,068 395 940	0,001 444 78
8	19,03	52,48	1,078 058 665	0,001 487 40
11	18,81	53,66	1,079 997 543	0,001 490 75

On peut représenter avec assez d'exactitude la dilatation du bromure d'éthyle par la formule

$$1 + \Delta x = 1 + 0,001\,337\,627\,678\,064\,x + 0,000\,001\,501\,348\,513\,x^2 \\ + 0,000\,000\,016\,900\,026\,x^3,$$

déduite des observations 1, 4 et 5 (première série) et 1, 3, 4, 5, 8 et 11 (deuxième série).

Par l'observation directe, on ne trouve aucun indice d'un maximum de densité entre 53°,66 et —31°,87.

L'équation $\frac{d(1 + \Delta x)}{dx} = 0$ confirme cette induction et rend en outre peu probable l'existence d'un maximum de ce genre au-dessous de —31°,87.

IODURE D'ÉTHYLE (ÉTHÉR IODHYDRIQUE DE L'ESPRIT DE VIN).

Pour préparer l'*iodure d'éthyle*, j'ai mis dans une cornue tubulée 40 parties d'iode et 100 parties d'alcool à 42° de l'aréomètre, et ensuite, par petites parties successives, dans l'espace d'un quart-d'heure, 3 parties de phosphore.

Lorsque la réaction qui se produit sous l'influence du phosphore paraît terminée, on distille lentement, à la plus basse température possible, en faisant communiquer la cornue avec un tube en Y. Lorsque les quatre cinquièmes environ du liquide ont passé à la distillation, on arrête, on laisse refroidir le résidu, et on y ajoute 32 parties de nouvel alcool et on continue la distillation jusqu'à

ce qu'on soit parvenu à peu près au même point de concentration du résidu que la première fois.

Les deux produits de la distillation, réunis et traités par l'eau froide, ont laissé séparer l'iodure d'éthyle sous forme de gouttelettes oléagineuses, qui se sont rassemblées au fond du vase; on a lavé à plusieurs reprises, en agitant chaque fois, puis on a décanté l'éther à l'aide d'un entonnoir à robinet.

Après avoir fait digérer l'iodure sur du chlorure de calcium desséché, pendant vingt-quatre heures, on l'a distillé au bain-marie, puis rectifié deux fois de suite sur du chlorure de calcium bien sec, en ne dépassant pas la température de 80 degrés dans le bain-marie.

En fractionnant les produits de la dernière rectification, et prenant la densité à zéro de chacun d'eux, on a trouvé :

Pour la densité du premier produit.	1,975 64
Pour celle du dernier	1,975 88
Moyenne.	<hr/> 1,975 76

L'iodure d'éthyle est un liquide mobile, incolore, qui ne perd rien de sa limpidité ni de sa fluidité à $-33^{\circ},16$; son odeur éthérée, un peu alliacée, rappelle, en outre, sensiblement celle du sulfure de carbone.

Il entre en ébullition à 70 degrés sous la pression de 0^m,7517.

Il ne mouille pas le verre, est parfaitement neutre aux papiers réactifs.

Il se colore en jaune plus ou moins foncé au contact de l'air, même dans des tubes fermés au chalumeau, si ces tubes ne sont pas complètement remplis.

Composition centésimale.

I. 2^{sr},5385 ont donné { 1^{sr},490 d'acide carbonique;
0,777 d'eau.

II. 3^{sr},786 ont donné { 2^{sr},1905 d'acide carbonique;
1,131 d'eau.

III. 1^{sr},2785 ont donné 1^{sr},0342 d'iode.

IV. 1^{sr},509 ont donné 1^{sr},2235 d'iode.

On déduit de là, pour la composition de l'iodeure :

	I	II	III	IV	Calculé d'après la formule C ₄ H ₅ I.
Carbone. .	16,00	15,78	»	»	15,49
Hydrogène	3,40	3,32	»	»	3,21
Iode. . . .	»	»	80,89	81,08	81,39

*Première série d'observations, au-dessous de zéro.
Thermomètre H.*

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à V ₀ = 1.	Valeur de a.
11	— 6°,05	— 6°,58	0,992 602 270	0,001 124 27
1	— 3,46	— 8,53	0,990 447 473	0,001 120 23
2	— 4,73	— 11,86	0,886 743 666	0,001 147 73
10	— 6,05	— 12,38	0,986 179 625	0,001 116 35
9	— 6,12	— 15,42	0,982 945 565	0,001 105 99
8	— 5,92	— 18,31	0,979 759 663	0,001 105 42
3	— 6,12	— 18,54	0,979 507 970	0,001 105 29
4	— 6,12	— 22,62	0,975 240 667	0,001 094 58
5	— 6,44	— 27,85	0,969 768 709	0,001 085 50
6	— 6,73	— 33,16	0,964 157 459	0,001 080 59
7	— 7,01	— 34,81	0,962 587 817	0,001 074 75

Deuxième série. — Thermomètre n° 29.

N° d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à V ₀ =1.	Valeur de α.
1	+ 6°,90	+11°,96	1,013 601 266	0,001 137 23
2	11,41	24,54	1,028 732 165	0,001 170 33
5	10,33	27,42	1,032 249 243	0,001 176 72
3	12,42	30,88	1,036 555 925	0,001 183 81
6	13,33	35,29	1,042 094 450	0,001 192 81
7	16,05	41,94	1,050 825 684	0,001 211 87
4	14,99	42,37	1,051 372 501	0,001 212 47
8	15,46	53,99	1,066 751 639	0,001 236 37
9	22,45	57,71	1,074 489 539	0,001 238 77
12	23,02	58,99	1,073 474 426	0,001 245 53
10	26,53	66,69	1,084 217 396	0,001 262 82
11	17,67	71,86	1,090 841 413	0,001 264 47

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de l'iodure d'éthyle par la formule

$$1 + \Delta x = 1 + 0,001\ 142\ 251\ 234\ 512x + 0,000\ 001\ 963\ 811\ 34x^2 + 0,000\ 000\ 006\ 206\ 415x^3,$$

déduite des observations 4, 7, 11 de la première série, et 1, 2, 3, 9, 10, 11 de la deuxième série.

Il n'existe aucun indice de maximum de densité entre 71°,86 et -34°,81 dans les données fournies par l'observation directe, et comme l'équation $\frac{d(1 + \Delta x)}{dx} = 0$ a ses racines imaginaires, il est à croire qu'il n'existe pas davantage de maximum de densité au-dessous de 34°,81.

BROMURE DE MÉTHYLE (ÉTHER BROMHYDRIQUE DE
L'ESPRIT DE BOIS).

Cette substance n'avait pas encore été étudiée avant les présentes recherches. Pour le préparer, on dissout avec précaution, par petites parties à la fois, à une température inférieure à 5 ou 6 degrés, et à l'abri de l'action des rayons solaires directs, 50 parties de brome dans 200 parties d'esprit de bois purifié; puis, après avoir introduit le mélange dans une cornue tubulée, on ajoute, toujours à froid, à 5 ou 6 degrés tout au plus, 7 parties de phosphore par très-petits morceaux successifs. On élève la température avec une extrême lenteur au moyen d'un bain-marie. Vers 7 ou 8 degrés, la réaction commence et la température s'élève assez pour fondre le phosphore.

On laisse refroidir, et on accélère même le refroidissement par une affusion d'eau froide dans le bain-marie. On décante et l'on introduit dans une nouvelle cornue tubulée le liquide de couleur paille résultant de la réaction, ainsi que les quelques gouttes qui ont distillé sous l'influence de la chaleur produite par la réaction, et qu'on a reçues dans un matras tubulé refroidi, adapté au col de la cornue.

On fait communiquer avec un condenseur en Y la cornue contenant le liquide obtenu par la réaction précédente et l'on distille avec beaucoup de précaution; pour peu que la température s'élève un peu trop, il se produit de violents soubresauts.

On traite par de *l'eau distillée à zéro* le produit de

la distillation, dans lequel se trouvent du bromure de méthyle, de l'esprit de bois et de l'acide bromhydrique ; le bromure, plus dense, se dépose au fond du vase sous forme de gouttelettes oléagineuses qui se réunissent bientôt ; on décante, au moyen d'un entonnoir à robinet, la presque totalité de l'eau et on lave le bromure avec de l'eau froide à peine alcalisée pour enlever les dernières traces d'acide ; enfin, on décante cette eau et on la remplace par de nouvelle eau distillée à zéro, puis on sépare le bromure à l'aide d'un entonnoir à robinet, et on le met à digérer sur du chlorure de calcium desséché, dans une fiole ou dans un flacon *préalablement refroidi à zéro*, qu'on laisse dans la glace avec son contenu.

Le lendemain, on distille au bain-marie à 20 ou 25 degrés tout ou plus ; on reçoit le produit dans une fiole *refroidie* contenant du chlorure de calcium desséché en petits morceaux ; on distille de nouveau au bain-marie en ayant soin, cette fois, de ne pas dépasser 20 degrés. Le bromure de méthyle est ordinairement pur après cette rectification.

Si, dans cette préparation, on employait un excès d'esprit de bois, on n'obtiendrait que peu ou point d'éther, parce que ce dernier étant très-soluble dans l'esprit de bois, la quantité d'eau qu'il faudrait employer pour effectuer la séparation pourrait se trouver assez considérable pour dissoudre la presque totalité ou même la totalité de l'éther.

D'un autre côté, si l'on employait une beaucoup plus grande quantité de brome, et surtout si l'on effectuait le mélange trop rapidement, le liquide

s'échaufferait trop, et le dégagement instantané d'une grande quantité d'acide chlorhydrique pourrait projeter hors du vase une partie du mélange.

Le bromure de méthyle est beaucoup plus dense que l'eau; il bout à 13° environ, sous la pression de 0^m,759. Cette dernière circonstance explique pourquoi il est indispensable d'employer, pour le laver, de l'eau préalablement refroidie.

Les soubresauts continuellement intermittents qui accompagnent son ébullition ne m'ont pas permis de déterminer avec plus de précision la température à laquelle a lieu cette ébullition.

Son odeur est éthérée, pénétrante et un peu alliécée; il est incolore, parfaitement limpide, et un abaissement de température de --35°,5 ne lui fait rien perdre de sa transparence ni de sa fluidité. Dans des tubes fermés à la lampe, n'en contenant qu'à peine un vingtième de leur capacité, ce liquide ne se colore pas comme l'iodure.

Lorsque après l'avoir chauffé, dans un tube fermé, à une température un peu supérieure à celle de son ébullition, on donne subitement issue à sa vapeur, la température du liquide restant peut s'abaisser de plusieurs degrés au-dessous de la température de la glace fondante.

En fractionnant les produits de la dernière rectification dont il a été parlé plus haut, j'ai trouvé, pour la densité du bromure, à zéro :

Premier produit.	1,664 48
Deuxième produit.	1,664 38
	<hr/>
Soit, en moyenne.	1,664 43

Composition centésimale.

- I. 0^{gr},380 de bromure ont donné :
 0^{gr},185 d'acide carbonique, soit 13,27 pour 100
 de carbone;
 0^{gr},124 d'eau, soit 3,63 pour 100 d'hydrogène.
- II. 2^{gr},017 de matière ont donné :
 0^{gr},945 d'acide carbonique, soit 12,78 pour 100
 de carbone (1);
 0^{gr},590 d'eau, soit 3,20 pour 100 d'hydrogène.
- III. 1^{gr},799 de bromure ont donné, par la disso-
 lution titrée de nitrate acide d'argent :
 1^{gr},5068 de brome, soit 84,10 pour 100.
- IV. 2^{gr},0015 de matière ont donné :
 1^{gr},6816 de brome, soit 84,02 pour 100.

Comparant ces résultats avec ceux de la formule C_2H_3Br , on trouve :

	I	II	III	IV	Calculé d'après la formule.
Carbone . .	13,27	12,78	»	»	12,64
Hydrogène.	3,63	3,25	»	»	3,16
Brome . .	»	»	84,10	84,02	84,20

(1) La deuxième analyse offre plus de garantie que la première, non parce qu'elle donne des résultats plus voisins de ceux qu'indique la théorie, mais parce qu'elle a été faite sur une plus grande quantité de matière.

*Première série d'observations, au-dessous de zéro.
Thermomètre H.*

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de a .
1	+ 4°,22	— 26°,69	0,961 591 993	0,001 439 04
2	3,78	— 28,69	0,958 974 902	0,001 429 94
4	2,92	— 29,33	0,958 146 240	0,001 426 99
3	3,59	— 34,64	0,951 215 867	0,001 408 32

Deuxième série d'observations. — Thermomètre 29.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de a .
1	+ 7°,34	+ 7°,75	1,011 058 843	0,001 426 30
2	8,58	15,83	1,023 793 683	0,001 503 07
3	9,82	20,97	1,032 237 035	0,001 537 29
4	12,32	27,76	1,043 754 300	0,001 576 16

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide par la formule

$$1 + \Delta z = 1 + 0,001\,415\,206\,168\,177x + 0,000\,003\,315\,281\,301x^2 + 0,000\,000\,113\,809\,01x^3,$$

dont les coefficients ont été calculés au moyen des observations 1 et 3 de la première série, et 1, 2, 3, 4 de la deuxième.

L'équation $\frac{d(1 + \Delta x)}{dx} = 0$, dont les deux racines sont imaginaires, nous fait penser que le bromure de méthyle n'a pas de maximum de densité, du moins entre 27°,76 et — 34°,64.

IODURE DE MÉTHYLE (ÉTIER IODHYDRIQUE DE L'ESPRIT DE BOIS).

Pour le préparer, on a pris 90 parties d'esprit de bois incolore du commerce, dans lequel on a mis peu à peu 48 parties d'iode; après avoir mis le mélange dans une cornue tubulée communiquant avec un condenseur en Y, on a ajouté, par très-petits morceaux à la fois, 5 parties de phosphore.

Les premiers fragments de cette dernière substance ont déterminé une réaction très-vive, accompagnée d'une abondante production d'acide bromhydrique, même à froid, et les derniers fragments ne produisent presque plus de réaction apparente.

On a distillé le mélange à une température telle qu'on pouvait placer, sans se brûler, la main sur la cornue; on a continué tant qu'il s'est dégagé d'une manière appréciable du bromure, c'est-à-dire de manière à faire passer dans le récipient les trois quarts environ du volume du mélange.

Vers la fin de l'opération, il est prudent, pour éviter les soubresauts, de chauffer la cornue de côté au lieu de la chauffer par dessous. En traitant par l'eau distillée très-froide le liquide condensé, on sépare l'iodure de méthyle qui se dépose au fond du vase sous forme de gouttes oléagineuses qui se

rassemblent facilement. On lave celui-ci plusieurs fois avec de l'eau à zéro, puis on sépare l'éther au moyen d'un entonnoir à robinet. Si, au lieu de prendre de l'eau glacée pour ce lavage, on prenait de l'eau à la température ordinaire, on s'exposerait à perdre une quantité assez considérable du produit qu'on se proposait d'obtenir.

Après l'avoir fait digérer pendant vingt-quatre heures sur un mélange de chlorure de calcium sec et de massicot, on a distillé et reçu le produit de la distillation sur un nouveau mélange de chlorure de calcium et de massicot, puis distillé de nouveau après un jour de digestion; enfin, on a distillé encore une fois sur chlorure de calcium sec, et en fractionnant les produits, on a obtenu :

Une première partie ayant pour densité à 0°	2,199 50
Une seconde partie ayant pour densité à 0°	2,198 94
Moyenne.	<u>2,199 22</u>

L'iodure de méthyle est un liquide parfaitement neutre, sans action sur la peau ou sur l'amidon, incolore lorsqu'il est bien pur et conservant toute sa limpidité et sa fluidité à $-35^{\circ},43$. Par une action prolongée à l'air, il se colore peu à peu; cette coloration s'observe même dans des tubes fermés, pourvu qu'il reste du vide dans les tubes.

Par une distillation ménagée, on peut laisser dans la cornue la matière colorante formée probablement, en grande partie, d'iode dissous dans de l'esprit de bois régénéré. Cet éther coloré passe à la distillation parfaitement incolore.

L'iodure de méthyle entre en pleine et régulière

ébullition à 43°,8, sous la pression de 0^m,7502; son odeur est éthérée, piquante et à peine alliécée; sa vapeur excite dans les yeux un picotement accompagné d'un abondant larmolement. Respirée, même en petite quantité, cette vapeur excite une abondante salivation accompagnée d'agacement de dents.

En opérant avec soin, on peut obtenir un rendement d'éther parfaitement pur, égal à 80 pour 100 de l'iode employé.

Composition centésimale.

- I. 2^{gr},6745 de matière ont donné :
- 0^{gr},890 d'acide carbonique, soit 9,07 pour 100 de carbone ;
- 0^{gr},538 d'eau, soit 2,23 pour 100 d'hydrogène.
- II. 1^{gr},811 d'iodure ont donné, par l'azotate acide d'argent titré :
- 1^{gr},612 d'iode, soit 89,01 pour 100.
- III. 2^{gr},0445 ont donné :
- 1^{gr},8180 d'iode, soit 88,90 pour 100.

Comparant ces résultats de l'analyse avec ceux qu'on déduirait de la formule C₂H₃I, nous trouvons :

	I	II	III	C ₂ H ₃ I
Carbone. . .	9,07	»	»	8,46
Hydrogène. .	2,23	»	»	2,12
Iode.	»	89,01	88,92	89,42

*Première série d'observations. — Thermomètre H,
au-dessous de zéro.*

N ^o d'ordre des observations	0	X	Volume rapporté à V ₀ = 1.	Valeur de α .
1	-1°,36	-5°,85	0,993 090 383	0,001 181 13
2	-4,70	-10,35	0,987 801 572	0,001 178 59
9	-4,91	-15,07	0,982 263 799	0,001 176 92
3	-5,30	-18,74	0,978 027 828	0,001 172 47
4	-5,62	-23,89	0,972 010 503	0,001 171 60
8	-5,52	-26,69	0,969 354 582	0,001 167 56
5	-5,26	-28,24	0,967 115 952	0,001 164 45
6	-5,45	-31,06	0,963 872 813	0,001 163 14
7	-4,95	-35,43	0,959 224 832	0,001 150 87

Deuxième série d'observations. — Thermomètre n^o 29.

N ^o d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à V ₀ = 1.	Valeur de α .
1	+6°,54	+6°,77	1,008 149 924	0,001 203 83
5	7,66	9,55	1,011 718 877	0,001 227 11
2	7,97	16,76	1,020 840 051	0,001 243 44
6	9,37	23,91	1,030 198 916	0,001 263 02
3	10,85	28,79	1,036 688 444	0,001 274 35
4	14,97	39,76	1,052 593 820	1,001 322 78
7	17,51	44,80	1,059 498 534	1,001 328 09
8	20,34	48,75	1,065 218 608	1,001 337 82
9	22,89	53,95	1,072 878 787	1,001 350 86
10	26,06	61,52	1,083 689 936	1,001 360 37

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide par la formule

$$1 + \Delta x = 1 + 0,001\,199\,590\,835\,123x + 0,000\,002\,163\,318\,353x^2 \\ + 0,000\,000\,010\,051\,21x^3,$$

dont les coefficients ont été calculés au moyen des observations 1, 4, 7 de la première série, et 1, 2, 5, 7, 9, 10 de la deuxième.

Comme l'équation $\frac{d(1 + \Delta x)}{dx} = 0$ a ses racines imaginaires, on en peut conclure que l'iodure de méthyle, qui n'a pas de maximum de densité entre $+61^{\circ},52$ et $-35^{\circ},43$, n'en a très-probablement pas non plus au-dessous de cette dernière température.

FORMIATE D'OXYDE D'ÉTHYLE (ÉTHÉR FORMIQUE DE L'ALCOOL).

Dans une cornue tubulée bien sèche, munie d'un entonnoir à long bec plongeant jusqu'au fond, on introduit 7 parties de formiate de soude sec, puis 6 parties d'alcool à 90 degrés centésimaux, et ensuite, par parties, 10 parties d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe de lui-même considérablement, et une partie de l'éther passe dans le récipient sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

Lorsqu'on veut opérer sur des quantités un peu considérables, il est prudent de ne mettre d'abord que la moitié du mélange dans la cornue, et de n'ajouter le reste que lorsque la réaction s'est opérée sur la première partie et que la matière s'est ensuite

refroidie. Lorsque la seconde moitié a subi la même réaction, on peut mélanger le tout et chauffer peu à peu et très-modérément jusqu'à la fin de l'opération.

En négligeant ces précautions, on peut s'exposer à de violentes projections.

Vers la fin de l'opération, la masse se boursoufle, il se produit beaucoup d'écume et le résidu devient de plus en plus brun.

Pour dépouiller l'éther formique obtenu de l'acide entraîné avec lui pendant la distillation, on le mêle avec son volume de lait de chaux, en ayant soin de ne le verser que par parties dans le lait de chaux; autrement le mélange pourrait s'échauffer beaucoup et projeter la majeure partie de l'éther, si l'on en versait une trop grande quantité à la fois; il est prudent, pour éviter un accident, de maintenir dans l'eau froide ou dans la glace, en l'agitant doucement, le vase dans lequel on opère le mélange.

On ajoute ensuite du chlorure de calcium desséché en morceaux, et on laisse digérer jusqu'au lendemain. Il se forme ordinairement trois couches: la couche supérieure est de l'éther presque pur; la couche inférieure contient l'excès de chaux, les sels de chaux et de l'alcool combiné avec le chlorure de calcium; la couche moyenne est un mélange.

On décante la couche supérieure, qu'on fait digérer de nouveau sur du chlorure de calcium sec, et on continue la même série d'opérations jusqu'à ce que le liquide séparé ne devienne plus visqueux et que le chlorure de calcium ne soit plus visiblement mouillé.

En procédant ainsi, on perd beaucoup d'éther; il m'a paru beaucoup plus commode, et surtout beau-

coup plus avantageux, de distiller immédiatement au bain-marie, à une température ne dépassant pas 70 degrés centigrades, le liquide obtenu par la décantation de la première couche provenant du mélange du produit brut avec le lait de chaux et le chlorure de calcium. L'éther qui passe alors à la distillation est presque pur; on le distille de nouveau sur du chlorure de calcium desséché, mélangé d'une petite quantité de magnésie calcinée. Enfin, distillant de nouveau l'éther obtenu et fractionnant les produits condensés, j'ai trouvé, pour leur densité à zéro, les résultats suivants :

Premier produit	0,935 38
Deuxième produit	0,935 92
	<hr/>
Moyenne.	0,935 65

J'ai obtenu, de cette manière, un liquide parfaitement neutre, incolore, d'une odeur éthérée, d'une saveur fraîche et épicée, bouillant à 52°,9 sous la pression de 0^m,752. Un abaissement de température de —32°,43 ne lui fait rien perdre de sa limpidité ni de sa fluidité.

Il a été enfermé, immédiatement après sa préparation, dans des tubes scellés à la lampe.

Composition centésimale.

1. 0^{gr},4405 de matière ont donné :
0^{gr},794 d'acide carbonique, soit 49,15 pour 100 de carbone ;
0^{gr},326 d'eau, soit 8,22 pour 100 d'hydrogène.

II. 0^{gr},711 de la même substance ont donné :

1^{gr},2775 d'acide carbonique, soit 48,99 pour 100 de carbone ;

0^{gr},5375 d'eau, soit 8,40 pour 100 d'hydrogène.

Comparant ces résultats avec ceux qu'on déduirait de la formule $C_2H_3O_3C_4H_5O = C_6H_6O_4$, on trouverait :

	I	II	Calculé
Carbone . . .	49,11 . . .	48,99 . . .	48,65
Hydrogène. . .	8,20 . . .	8,40 . . .	8,18
Oxygène. . .	42,63 . . .	42,60 . . .	43,17

Première série d'observations, au-dessous de zéro.

Thermomètre II.

N ^o d'ordre des observations.	0	X	Volume rapporté à $V_0 = 1$.	Valeur de a .
1	—4°,26	—3°,00	0,996 037 786	0,001 320 74
2	— 5,72	—10,79	0,985 949 799	0,001 302 14
3	— 5,85	—16,44	0,979 113 716	0,001 270 45
11	— 6,32	—20,68	0,974 020 208	0,001 256 28
4	— 5,97	—21,58	0,772 962 559	0,001 252 89
10	— 6,71	—23,80	0,970 193 459	0,001 252 38
5	— 6,19	—25,85	0,967 717 634	0,001 248 83
6	— 6,95	—30,27	0,962 363 798	0,001 243 35
7	— 6,75	—31,53	0,960 919 027	0,001 239 48
9	— 6,88	—32,28	0,960 095 093	0,001 236 21
8	— 6,82	—32,43	0,959 900 395	0,001 236 50

Deuxième série. — Thermomètre n° 29.

N ^{os} d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à V ₀ =1.	Valeur de α.
1	+8°,15	+11°,16	1,015 188 887	0,001 361 01
4	7,24	18,05	1,024 802 841	0,001 375 64
2	9,04	19,42	1,026 847 032	0,001 382 44
3	10,89	25,61	1,035 986 684	0,001 405 18
5	12,22	34,95	1,050 043 200	0,001 431 85
6	13,47	39,45	1,057 053 017	0,001 446 21
7	14,73	42,93	1,062 724 729	0,001 461 09
10	12,59	45,35	1,066 524 237	0,001 466 91
8	17,61	50,05	1,074 433 525	0,001 487 18
9	19,19	56,00	1,084 295 703	0,001 505 28
11	16,73	56,38	1,084 886 522	0,001 505 61
12	20,10	61,64	1,093 874 239	0,001 522 94

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide par la formule

$$1 + \Delta x = 1,001\,325\,204\,736\,811x + 0,000\,002\,862\,484\,865x^2 + 0,000\,000\,006\,618\,006x^3,$$

dont les constantes ont été déterminées au moyen des observations 1, 9, 11 de la première série, et 1, 2, 4, 8, 11, 12 de la deuxième.

Ce liquide ne paraît pas avoir de maximum de densité entre + 61°,64 et - 32°,43; et comme l'équation $\frac{d(1 + \Delta x)}{dx} = 0$ a ses deux racines imaginaires, il est extrêmement probable que le formiate d'oxyde d'éthyle n'a pas non plus de maximum de densité au-dessous de - 32°,43.

ACÉTATE D'OXYDE DE MÉTHYLE (ÉTHER ACÉTIQUE DE
L'ESPRIT DE BOIS).

Je l'ai préparé en traitant à feu doux, dans une cornue de verre tubulée, deux parties d'esprit de bois rectifié, une partie d'acide acétique hydraté et une partie d'acide sulfurique concentré. On a fait communiquer la cornue avec un condenseur en Y, dont le récipient inférieur contenait du chlorure de calcium sec et concassé; en ménageant le feu, l'opération marche régulièrement, laissant dans la cornue un résidu poisseux, qu'il est difficile d'en détacher. On a laissé le produit digérer pendant vingt-quatre heures sur le chlorure de calcium, en agitant le mélange de temps en temps, pour faire absorber par le chlorure l'eau et l'excès d'esprit de bois passés à la distillation. On a décanté le liquide supérieur et on l'a fait digérer de nouveau et agité sur du chlorure de calcium desséché et concassé, additionné d'un peu de magnésie caustique; on a décanté de nouveau et distillé au bain-marie au-dessous de 70 degrés sur du chlorure de calcium. En distillant de nouveau et fractionnant le produit condensé, on a trouvé :

Pour la densité à 0° du premier produit.	0,867 00
Pour celle du deuxième	0,866 60
Pour celle du troisième	0,866 91
	<hr/>
Moyenne.	0,866 84

On a obtenu ainsi un liquide incolore, parfaitement

limpide, même à $-34^{\circ},30$; son odeur, éthérée, rappelle faiblement celle de l'esprit de bois rectifié.

Il bout à $59^{\circ},5$ sous la pression de $0^m,7,612$. Il serait difficile de le maintenir en ébullition régulière, et d'éviter les soubresauts, si l'on n'avait la précaution de mettre au fond de la cornue des petits fragments de verre ou des petits bouts de fil de platine; avec cette précaution, au contraire, l'ébullition a lieu sans le moindre accident de soubresaut.

Composition centésimale.

0^{gr},881 de matière ont donné :

1^{gr},558 d'acide carbonique, soit 48,22 pour 100 de carbone ;

0^{gr},658 d'eau, représentant 8,29 pour 100 d'hydrogène.

Comparant ces résultats avec ceux qu'on déduirait de la formule $C_4H_3O_3$, C_2H_3O ou $C_6H_6O_4$, on trouve :

	Expérience.	Calcul.
Carbone.	48,22.	48,65
Hydrogène.	8,29.	8,18
Oxygène	43,40.	43,17

L'étude de la dilatation de cette substance a fourni les résultats suivants :

*Première série d'observations, au-dessous de zéro.
Thermomètre H.*

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de a .
1	+4°,21	-7°,11	0,991 064 838	0,001 256 70
2	+4,04	-8,89	0,988 834 693	0,001 255 94
3	+3,85	-11,48	0,985 598 224	0,001 254 51
9	-5,72	-23,00	0,971 305 814	0,001 247 57
8	-5,72	-25,55	0,958 322 978	0,001 239 80
4	-5,31	-28,32	0,965 042 707	0,001 234 37
7	-5,74	-30,23	0,962 720 458	0,001 233 20
5	-6,10	-33,39	0,959 196 117	0,001 222 04
6	-5,62	-34,39	0,958 168 603	0,001 219 57

Deuxième série d'observations. — Thermomètre n^o 29.

N ^o d'ordre des observations.	θ	X	Volume rapporté à $V_0=1$.	Valeur de a .
20	+7°,10	+4°,91	1,006 484 304	0,001 320 63
19	8,35	8,92	1,011 815 309	0,001 324 59
1	8,13	9,75	1,012 959 657	0,001 326 46
6	6,41	10,79	1,014 317 705	0,001 326 96
2	8,56	12,55	1,016 712 268	0,001 331 65
3	9,73	18,31	1,024 648 535	0,001 346 18
7	8,97	20,40	1,027 636 502	0,001 354 73
4	10,54	22,34	1,030 355 535	0,001 358 80
5	10,73	26,78	1,036 833 918	0,001 375 43
8	11,41	28,10	1,038 683 181	0,001 376 62
10	12,65	29,92	1,041 440 720	0,001 385 05
14	12,41	33,30	1,046 510 640	0,001 396 72
9	14,92	35,46	1,049 739 296	0,001 402 69
11	16,00	38,78	1,054 894 834	0,001 415 54
15	14,66	40,47	1,057 546 761	0,001 421 96
12	19,38	44,83	1,064 472 442	0,001 438 15
16	19,31	49,36	1,071 786 809	0,001 454 35
13	13,30	56,45	1,083 281 808	0,001 475 32
17	17,69	61,26	1,091 409 772	0,001 492 16
18	18,63	66,26	1,100 022 406	0,001 509 54

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide par la formule

$$1 + \Delta x = 1 + 0,001\,295\,954\,262\,601 x + 0,000\,002\,909\,820\,13 x_2 + 0,000\,000\,004\,256\,971 x_3$$

dont les constantes ont été calculées au moyen des observations 1, 6 et 9 de la première série, et 2, 7, 9, 12, 18 et 20 de la deuxième série.

On ne trouve rien, dans les observations, qui fasse soupçonner l'existence d'un maximum de densité, et l'équation $\frac{d(1 + \Delta x)}{dx} = 0$, ayant ses deux racines imaginaires, nous apprend que l'acétate d'oxyde de méthyle, qui n'a pas de maximum de densité entre $+66^{\circ},26$ et $-34^{\circ},30$, ne peut guère en avoir non plus au-dessous de cette dernière température.

RÉSUMÉ SOMMAIRE DES OBSERVATIONS PRÉCÉDENTES
ET EMPLOI, COMME SUBSTANCES THERMOMÉTRIQUES,
DES DIVERS LIQUIDES EXAMINÉS.

L'inspection des tableaux qui précèdent nous apprend qu'*aucun des liquides qui ont fait l'objet de ces recherches n'a son coefficient de dilatation constant*, et qu'*en exceptant l'eau*, qui présente une anomalie à raison de son maximum de densité, *tous ces liquides ont un coefficient de dilatation qui croît avec la température.*

Si l'on prenait pour point de départ la température de son maximum de densité, l'eau suivrait la règle générale pour les températures plus élevées; mais pour les températures plus basses que celles du maximum de densité, le coefficient de dilatation

croît encore et même beaucoup plus rapidement que pour les températures supérieures ; ainsi, à $4^{\circ} - x$, le coefficient de dilatation est plus grand qu'à $4^{\circ} + x$. Par exemple, à $-13^{\circ},14$, le coefficient de dilatation de l'eau est le même qu'à $+45$ degrés, tandis que si la dilatation s'opérait symétriquement au-dessus et au-dessous de 4° , ce coefficient, à $-13^{\circ},14$, aurait la même valeur qu'à 21 ou 22 degrés.

Quant à la valeur absolue du volume, elle est, à $-13^{\circ},14$, la même qu'à $+25^{\circ},2$.

Mes résultats diffèrent extrêmement peu de ceux de Despretz, mais ils sont constamment plus faibles que ceux de Muncke jusqu'à environ 40 degrés ; ensuite ils deviennent constamment plus forts, et la différence devient de plus en plus considérable à mesure que la température s'élève [Voir *Mémoires des savants étrangers* (Académies de St-Petersbourg), t. I, p. 300].

Si l'on compare les résultats que j'ai trouvés pour l'eau avec ceux de Halstrom, on verra que ces derniers sont notablement plus forts que les miens entre 0 et 9° ; au-dessus de cette température, ils sont plus faibles. La différence est notablement plus considérable que pour ceux de Despretz.

Tous les autres liquides se dilatent beaucoup plus que l'eau, et tous suivent une loi de dilatation différente en partant de zéro.

Rangés dans l'ordre de leur dilatabilité croissante, à partir de zéro, ils se classent dans l'ordre suivant :

1^o Eau ; — 2^o alcool ; — 3^o iodure d'éthyle ; — 4^o sulfure de carbone ; — 5^o esprit de bois ; — 6^o iodure de méthyle ; — 7^o acétate d'oxyde de méthyle ; — 8^o formiate d'oxyde d'éthyle ; — 9^o bromure d'é-

thyle; — 10° bromure de méthyle; — 11° oxyde d'éthyle; — 12° chlorure d'éthyle.

Le coefficient de dilatation de l'eau varie depuis zéro jusqu'à 0,000 430 139 entre 4 degrés et 97°,72.

Celui de l'alcool varie dans le rapport de 99 à 119, c'est-à-dire dans le rapport de 10 à 12, entre — 32°,22 et 76°,73.

A — 32°, je trouve le même volume que Muncke à — 26°,5, et à 60°,5, celui qu'il trouve à 63°,2. Cette différence pourrait, jusqu'à un certain point, s'expliquer par la présence, dans son alcool, d'une petite quantité d'eau.

Celui de l'iodure d'éthyle varie dans le rapport de 107 à 126, de — 34°,80 à + 71°,86.

Celui du sulfure de carbone varie dans le rapport de 107 à 133, entre — 34°,91 et + 59°,55.

Les expériences de Muncke attribuent au sulfure de carbone une dilatation moindre que celle que j'ai trouvée pour ce liquide.

Celui de l'esprit de bois varie dans le rapport de 114 à 135 degrés, entre — 37°,99 et 69°,38.

Celui de l'iodure de méthyle varie dans le rapport de 114 à 135, entre — 35°,43 et 61,52.

Celui de l'acétate d'oxyde de méthyle varie dans le rapport de 122 à 151, entre — 34°,30 et 66°,26.

Celui du formiate d'oxyde d'éthyle varie dans le rapport de 124 à 152, entre — 32°,43 et 61°,64.

Celui du bromure d'éthyle varie dans le rapport de 127 à 149, entre les températures de — 31°,87 et 53,66.

Celui du bromure de méthyle varie dans le rapport de 141 à 158, entre — 34°,64 et 27°,76.

Celui de l'oxyde d'éthyle varie dans le rapport de 147 à 163 entre — 45°,36 et 38°,14.

L'éther dont Muncke s'est servi avait un poids spécifique de 1,5 pour 100 supérieur à celui de l'éther employé dans mes expériences.

Il était moins dilatable, ce qui peut être attribué avec quelque vraisemblance à la présence d'une petite quantité d'eau.

Enfin, celui du chlorure d'éthyle varie dans le rapport de 144 à 166, entre $-31^{\circ},63$ et $+26^{\circ},41$ (1).

Le sulfure de carbone qu'on a proposé, à diverses époques, comme liqueur thermométrique, présente une dilatation beaucoup moins régulière que celle des deux liquides précédents.

De ces douze liquides, *l'eau seule* possède un maximum de densité. Si Muncke en a trouvé un pour l'alcool et pour l'éther, cela tient sans doute à la présence, dans ces liquides, d'une petite quantité d'eau dont les miens étaient plus complètement dépouillés. Les expériences de Despretz, qui a trouvé que les mélanges d'alcool et d'eau ont un maximum de densité, viennent à l'appui de cette présomption.

DE L'EMPLOI DE CES DIVERS LIQUIDES COMME SUBSTANCES THERMOMÉTRIQUES.

Pour mettre en évidence les qualités de ces divers liquides employés comme substances thermométriques, je donne ci-après, pour chacun d'eux, le tableau

(1) Thomas Young avait trouvé, pour la dilatation de l'eau entre zéro et 100° , le nombre 0,0460; pour celle de l'alcool 0,1100 entre 0° et la température d'ébullition; pour celle de l'éther, dans les limites correspondantes de températures, 0,0700 (V. *Annales de Chimie et de Physique*, t. I, p. 16).

comparatif de leurs indications rapportées à celles du thermomètre à mercure.

Pour la plupart de ces liquides, il serait difficile de prendre pour point fixe supérieur de leur échelle thermométrique la température de 100 degrés, parce que, à cette température, la quantité de liquide réduite en vapeur dans la tige ne serait pas négligeable, et que cette vapeur exercerait une pression capable de dilater d'une manière notable l'enveloppe thermométrique.

Nous supposerons, pour nous mettre à l'abri de ces inconvénients, qu'on ait pris pour point fixe supérieur, dans la construction de chacun de ces thermomètres, la température la plus élevée à laquelle ait été observé le volume du liquide qui le constitue.

On comprendra facilement que les résultats de cette comparaison varieraient notablement en prenant d'autres points fixes supérieurs; les différences seraient d'autant plus considérables, que les points fixes supérieurs seraient pris à des températures plus élevées.

Pour faire le calcul de ces températures correspondantes, on peut remarquer que, en admettant comme constant entre les deux points fixes le coefficient de dilatation absolue du liquide et celui de l'enveloppe (et c'est ce qu'on fait dans la construction des thermomètres ordinaires), la dilatation apparente du liquide dans cette enveloppe variera dans le même rapport que la dilatation absolue, c'est-à-dire proportionnellement à la température, en partant de zéro.

Si donc nous désignons par δ_x la dilatation de l'unité de volume depuis zéro jusqu'à la température x , et par α_τ le coefficient de la dilatation absolue du liquide depuis zéro jusqu'à la température τ , prise pour

point fixe supérieur de l'échelle thermométrique, on aura, pour déterminer x , l'équation $x = \frac{\delta x}{a_T}$.

Voici ce qu'on trouve alors pour résultats de cette comparaison :

Bromure de méthyle.

	POINTS FIXES.							
Thermomètre à mercure....	0°	27.76	45.83	7.75	-26.69	-29.33	-34.64	"
Therm. à brom. de méth....	0	27.76	45.40	7.04	-24.37	-26.55	-30.95	"
Différence.....	0	0.00	-0.73	-0.74	+ 2.32	+ 2.78	+ 3.69	"
<i>Iodure de méthyle.</i>								
Thermomètre à mercure....	0	61.52	53.95	44.80	28.79	46.76	6.77	-10.35 -23.89 -35.43
Therm. à iodure de méthyle.	0	61.52	53.57	43.74	26.97	45.32	5.99	-8.98 -20.57 -29.97
Différence.....	0	0.00	-0.38	-4.06	-4.82	-4.44	-0.78	+ 4.37 + 3.32 + 5.46
<i>Formiate d'oxyde d'éthyle.</i>								
Thermomètre à mercure....	0	61.04	50.05	42.93	25.61	44.16	-3.00	-16.44 -25.85 -32.53
Therm. à form. d'ox. d'éth.	0	61.64	48.87	41.49	23.63	9.97	-2.60	-13.71 -21.19 -26.33
Différence.....	0	0.00	-4.18	-4.74	-4.98	-1.19	+ 0.40	+ 2.73 + 4.66 + 6.10
<i>Acétate d'oxyde de méthyle.</i>								
Thermomètre à mercure....	0	66.26	56.45	44.83	33.30	20.40	8.92	-7.41 -23.00 -34.30
Therm. à acét. d'ox. de méth.	0	66.26	55.47	42.74	30.81	18.31	7.83	-5.92 -19.01 -27.74
Différence.....	0	0.00	-4.28	-2.12	-2.49	-2.09	+ 1.09	+ 4.19 + 3.99 + 6.59

Oxyde d'éthyle.

	POINTS FIXES.										
Thermomètre à mercure....	0° 38.14	28.83	18.98	43.04	7.71	5.54	11.51	15.36	"	"	"
Therm. à oxyde d'éthyle....	0 38.14	28.44	48.05	42.42	7.13	5.12	10.54	13.81	"	"	"
Différence.....	0 0.00	-0.72	-0.93	-0.92	-0.58	+0.42	+0.97	+1.55	"	"	"

Chlorure d'éthyle.

Thermomètre à mercure....	0 26.44	20.16	44.54	6.53	9.16	16.06	23.02	31.63	"	"	"
Therm. à chlorure d'éthyle..	0 26.44	19.83	44.04	6.29	8.47	14.30	20.33	27.38	"	"	"
Différence.....	0 0.00	-0.33	-0.50	-0.24	+0.99	+4.76	+2.69	+4.27	"	"	"

Bromure d'éthyle.

Thermomètre à mercure....	0 53.66	40.35	27.87	45.19	5.59	7.35	17.30	31.87	"	"	"
Therm. à bromure d'éthyle..	0 53.66	34.48	26.29	43.89	5.02	6.56	15.05	27.06	"	"	"
Différence.....	0 0.00	-4.17	-1.58	-1.30	-0.57	+0.79	+2.25	+4.80	"	"	"

Iodure d'éthyle.

Thermomètre à mercure....	0 71.86	58.99	42.37	30.88	41.06	6.58	18.54	34.84	"	"	"
Therm. à iodure d'éthyle....	0 71.86	58.42	40.64	28.92	40.76	5.85	16.29	29.60	"	"	"
Différence.....	0 0.00	-0.87	-1.73	-1.96	-4.20	+0.73	+2.25	+5.24	"	"	"

Eau.

	POINTS FIXES.													
Thermomètre à mercure.....	0°	97.72	81.44	64.05	52.52	35.87	21.24	44.44	8.03	6.16	0.80	7.44	-13.44	"
Thermomètre à eau.....	0	97.72	70.40	45.18	30.22	14.07	4.39	4.52	0.02	0.20	0.10	2.46	6.51	"
Différence.....	0	0.00	-11.04	-18.87	-22.30	-21.80	-16.85	-12.92	-8.01	-6.36	-0.90	+ 9.90	+19.05	"

Alcool.

Thermomètre à mercure....	0	76.73	60.41	50.33	39.93	28.00	16.93	6.98	- 4.54	-15.44	-27.02	-32.22	"
Thermomètre à alcool.....	0	76.73	58.50	47.52	37.19	25.73	15.34	6.33	- 3.98	-13.20	-22.78	-26.82	"
Différence.....	0	0.00	- 1.91	- 2.81	- 2.44	- 2.27	- 1.59	- 0.65	+ 0.56	+ 2.24	+ 4.29	+ 5.40	"

Esprit de bois.

Thermomètre à mercure....	0	69.38	59.76	49.88	39.64	29.94	18.88	41.35	- 5.28	-16.67	-27.49	-37.99	"
Therm. à esprit de bois....	0	69.38	58.47	47.57	37.43	27.62	17.17	40.24	- 4.58	-13.99	-23.30	-31.89	"
Différence.....	0	0.00	- 1.29	- 2.31	- 2.51	- 2.32	- 1.71	- 1.11	+ 0.70	+ 2.68	+ 4.19	+ 6.10	"

Sulfure de carbone.

Thermomètre à mercure....	0	57.76	47.61	38.63	28.58	18.32	6.80	-14.84	-30.75	-34.91	"	"	"
Therm. à sulfure de carbone.	0	57.76	44.29	35.40	25.74	16.16	5.88	-12.42	-24.75	-28.07	"	"	"
Différence.....	0	0.00	- 3.32	- 3.23	- 2.87	- 2.16	- 0.92	+ 2.42	+ 6.00	+ 6.84	"	"	"

De la comparaison qui précède, il résulte que, de tous les thermomètres AINSI CONSTRUITS, le thermomètre à eau serait le plus défectueux, comparé au thermomètre à mercure; vers 52 ou 53 degrés, la différence s'élève à plus de 22 degrés; à $-13^{\circ},14$, il indiquerait $+6^{\circ},86$, c'est-à-dire que la différence serait encore de 20 degrés.

Le thermomètre à alcool et le thermomètre à esprit de bois pourraient être rangés sur la même ligne, sous le rapport de leur concordance avec le thermomètre à mercure; vers 39 ou 40 degrés, leurs indications peuvent différer d'au moins 2 degrés et demi de celle du thermomètre à mercure.

Au-dessous de zéro, les écarts sont encore plus sensibles, puisqu'ils peuvent aller jusqu'à 5 ou 6 degrés, lorsqu'on descend au-dessous de -36 degrés centigrades.

Les moins défectueux seraient les thermomètres construits avec l'éther ordinaire, le chlorure d'éthyle et le bromure de méthyle.

Mais, ce qu'il est surtout important de remarquer, c'est qu'au nombre de ces instruments défectueux se trouve le thermomètre à sulfure de carbone, tout aussi bien pour les basses températures que pour les températures supérieures à celle de la glace fondante.

Il est évident que, si la loi de sa dilatation se continue pour des températures plus élevées que celles que j'ai observées en prenant pour points fixes de son échelle thermométrique la température de la glace fondante et celle de l'eau bouillante, la différence de ces indications avec celles du thermomètre à mercure serait encore beaucoup plus considérable

pour les températures intermédiaires. Mais, d'un autre côté, elle pourrait être beaucoup moindre, si l'on prenait pour points fixes supérieurs des températures plus basses que celles que nous avons choisies.

Il va sans dire que la dilatation particulière du verre dont chaque thermomètre peut être construit, doit exercer une influence sensible sur les résultats numériques.

Rangés dans l'ordre de plus parfaite comparabilité avec le thermomètre à mercure, les thermomètres construits avec ces divers liquides, *dans les conditions de graduation que nous nous sommes imposées*, se succéderaient dans l'ordre suivant :

<i>Pour les températures supérieures à 0 degré :</i>	<i>Pour les températures inférieures à 0 degré :</i>
1. Thermomètre à chlorure d'éthyle ;	1. Thermomètre à bromure de méthyle ;
2. Thermomètre à bromure de méthyle ;	2. Thermomètre à oxyde d'éthyle ;
3. Thermomètre à oxyde d'éthyle ;	3. Thermomètre à chlorure d'éthyle ;
4. Thermomètre à bromure d'éthyle ;	4. Thermomètre à iodure d'éthyle ;
5. Thermomètre à iodure de méthyle ;	5. Thermomètre à bromure d'éthyle ;
6. Thermomètre à iodure d'éthyle ;	6. Thermomètre à iodure de méthyle ;
7. Thermomètre à formiate d'oxyde d'éthyle ;	7. Thermomètre à esprit de bois ;

8. Thermomètre à acétate d'oxyde de méthyle ;	8. Thermomètre à alcool ;
9. Thermomètre à esprit de bois ;	9. Thermomètre à formiate d'oxyde d'éthyle ;
10. Thermomètre à alcool ;	10. Thermomètre à acétate d'oxyde de méthyle ;
11. Thermomètre à sulfure de carbone ;	11. Thermomètre à sulfure de carbone ;
12. Thermomètre à eau.	12. Thermomètre à eau.

On peut ajouter que les résultats seraient encore sensiblement les mêmes si, au lieu du thermomètre à mercure, on prenait le thermomètre à air pour terme de comparaison, puisque Dulong et Petit, et plus récemment M. Regnault, ont montré que le thermomètre à air et le thermomètre à mercure s'accordent assez exactement, depuis 100 degrés jusqu'à — 36 degrés, pour que l'on puisse, en général, négliger les différences.

La variation considérable du coefficient de dilatation de chacun de ces liquides, même entre des limites de températures assez rapprochées, laisse peu d'espoir de les pouvoir employer avantageusement comme substances thermométriques, même pour les basses températures, où cette variation paraît moins rapide.

Cependant on a proposé, à différentes époques, d'employer le sulfure de carbone comme liqueur thermométrique pour les basses températures. La facilité avec laquelle on peut l'obtenir à l'état de

pureté et sa facile conservation dans des vases bien fermés, faisaient désirer qu'on pût l'employer à un pareil usage.

M. Pleichl a publié, dans les *Annales de Poggen-dorff* (année 1844), les résultats de la comparaison qu'il a faite du thermomètre à sulfure de carbone avec le thermomètre à mercure. Voici les résultats numériques de cette comparaison :

Thermomètre à sulfure de carbone.	Thermomètre à mercure.	Différence.
+ 40°,00	+ 40°,0	0°,00
38,00	39,0	— 0,40
37,60	38,0	— 0,40
35,60	36,0	— 0,40
31,25	31,8	— 0,55
28,37	28,7	— 0,33
25,00	25,1	— 0,10
22,50	22,8	— 0,30
21,25	21,1	+ 0,14
19,37	19,9	— 0,41
18,75	18,7	+ 0,05
17,62	17,9	— 0,28
16,60	16,8	— 0,20
15,00	15,0	0,00
+ 9,00	+ 9,0	0,00
0,00	0,0	0,00
— 2,50	— 2,7	+ 0,20
— 3,75	— 3,8	+ 0,05
— 4,37	— 4,6	+ 0,23
— 6,70	— 6,5	+ 0,20
— 12,60	— 12,5	— 0,10
— 15,50	— 15,3	— 0,20
— 19,00	— 19,2	+ 0,20

M. Pleichl conclut de ses observations que le sul-

fure de carbone peut être employé avec avantage comme substance thermométrique.

Il existait, entre les résultats de M. Pleichl et ceux que j'avais déduits de la considération de la dilatation du sulfure de carbone, une trop grande différence pour que je ne cherchasse pas, dans de nouvelles expériences directes, une vérification positive des uns ou des autres.

La première condition à remplir était de prendre pour point fixe supérieur une température très-rapprochée de celle qu'avait prise M. Pleichl.

Ce physicien avait pris pour température du point fixe supérieur 32 degrés Réaumur ou 40 degrés centigrades; et, comme de 40 degrés à 57°,56 le coefficient de dilatation du sulfure de carbone varie d'environ $\frac{1}{13}$ de sa valeur, et celui du verre d'environ $\frac{1}{140}$ entre les mêmes limites, et qu'enfin la différence de coefficient de dilatation du verre, en passant d'un thermomètre à un autre, peu s'élever à $\frac{1}{4}$ de la valeur de ce coefficient pour des thermomètres *soufflés sur tiges d'une même espèce de verre* (voir au commencement de ce Mémoire), toutes ces circonstances réunies pouvaient expliquer jusqu'à un certain point la différence de nos résultats, ou du moins rendaient nécessaires de nouvelles expériences comparatives.

J'ai donc construit avec le plus grand soin un thermomètre à sulfure de carbone très-sensible, dont il fallait 12,9 divisions pour faire un degré centigrade, et j'ai comparé sa marche avec le thermomètre étalon qui m'avait servi dans toute la série de recherches

sur les dilatations des liquides, en employant toutes les précautions indiquées dans ces mêmes recherches. On a pris pour points fixes de l'échelle thermométrique de l'appareil à sulfure de carbone la température de la glace fondante et celle de 40°,19. Voici quels ont été les résultats de cette comparaison :

Thermomètre à mercure.	Thermomètre à sulfure de carbone.	Différence.
+ 40°,19	+ 40°,19	0°,00
28,60	27,64	— 0,96
28,01	26,93	— 1,08
14,67	13,81	— 0,86
+ 4,43	+ 4,02	— 0,41
— 14,71	— 14,07	+ 0,64
— 29,98	— 28,24	+ 1,74
— 35,06	— 33,08	+ 1,98
0,00	0,00	0,00

Cette comparaison, qui m'a coûté un de mes meilleurs thermomètres, cassé à la fin de la série d'observations, ne me paraît pouvoir laisser aucun doute sur la question.

Le thermomètre à sulfure de carbone, même en prenant pour points fixes de son échelle de graduation la température de la glace fondante et une température de 40°,19, n'est donc pas comparable avec le thermomètre à mercure; la différence peut s'élever à plus d'un degré même entre les deux points fixes; elle s'élève à 2 degrés vers — 35 degrés.

Si donc on voulait absolument s'en servir comme thermomètre, il serait nécessaire de construire une table de correction déduite de sa comparaison avec un thermomètre à air ou avec un thermomètre étalon préalablement vérifié.

Malgré la confiance que j'ai dans les résultats que je viens d'exposer, je compte reprendre cette comparaison d'une manière plus complète, et chercher, en outre, si les thermomètres à sulfure de carbone sont comparables entre eux; et, comme la température que j'ai prise pour point fixe supérieur est tout à fait arbitraire, et qu'il serait difficile de la reproduire, je compte la remplacer par la température d'ébullition de l'éther ordinaire, qui est aussi constante que celle de l'ébullition de l'eau, et vérifier, en outre, cette température à l'aide d'un thermomètre à mercure étalon placé à côté du thermomètre à sulfure de carbone.

Le choix de ce point fixe supérieur aura encore l'avantage de diminuer notablement les différences qui peuvent exister dans les indications simultanées des deux espèces de thermomètres.

Examen particulier de la marche comparative de la contraction des liquides précédents, à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

Nous allons maintenant comparer nos résultats sur les dilatations des liquides sous un autre point de vue, et chercher s'il n'existerait pas quelque rapport simple dans la marche de leurs dilatations respectives, ou s'il ne serait pas possible au moins de les partager en groupes ayant sensiblement la même loi de dilatation ou de contraction, en prenant certaines températures comme point de départ.

Pour faciliter, sous ce point de vue, la discussion des résultats obtenus, il ne sera pas inutile de résumer dans un même tableau les propriétés principales des liquides qui ont servi à ces déterminations.

DÉSIGNATION des SUBSTANCES.	FORMULE.	Poids spécifique à 0 degré.	TEMPÉRA- TURE d'ébulli- tion.	PRESSI- ON sous laquelle a été observée cette température.	COEFFICIENT de dilatation à la limite inférieure des observations.	LIMITE inférieure des observa- tions.	COEFFICIENT de dilatation à la limite supérieure des observations.	LIMITE supérieure des observa- tions.
Eau.....	H O.	0,99988	100,0	^m 0,7600	0,000 213 616	0	0,000 430 439	0
Alcool.....	C ⁴ H ⁵ O.	0,81509	78,3	0,7580	0,000 994 456	-32,22	0,001 494 785	76,73
Esprit de bois.....	C ² H ⁵ O.	0,82074	66,3	0,7580	0,001 431 647	-37,99	0,001 348 109	69,88
Sulfure de carbone.....	C S ² .	1,26312	47,9	0,7558	0,001 072 705	-34,91	0,001 332 332	59,55
Oxyde d'éthyle.....	C ⁴ H ⁵ O.	0,73574	35,5	0,7558	0,001 470 095	-15,36	0,001 629 718	38,44
Chlorure d'éthyle.....	C ⁴ H ⁵ Ch.	0,92128	41,0	0,7580	0,001 435 355	-31,87	0,001 660 556	26,41
Bromure d'éthyle.....	C ⁴ H ⁵ Br.	1,47329	40,7	0,7571	0,001 265 548	-31,63	0,001 490 718	53,66
Iodure d'éthyle.....	C ⁴ H ⁵ I.	1,97546	70,0	0,7517	0,001 071 754	-34,81	0,001 264 440	71,86
Bromure de méthyle.....	C ² H ³ Br.	1,66443	43,0	0,7590	0,001 408 318	-34,64	0,001 576 464	27,76
Iodure de méthyle.....	C ² H ³ I.	2,19922	43,8	0,7502	0,001 450 866	-35,43	0,001 360 369	61,52
Formiate d'oxyde d'éthyle.....	C ⁵ H ⁶ O ² .	0,93565	52,9	0,7520	0,001 236 497	-32,43	0,001 522 943	61,54
Acétate d'oxyde de méthyle.....	C ⁶ H ⁸ O ⁴ .	0,86684	59,5	0,7612	0,001 219 574	-34,90	0,001 509 544	66,26

Dans la note de Gay-Lussac, citée au commencement de ce mémoire, cet illustre physicien avait observé qu'en prenant des volumes égaux d'alcool et de sulfure de carbone aux températures d'ébullition respectives de ces deux liquides, cette égalité de volume se maintenait à toutes les températures comptées respectivement à égale distance des températures d'ébullition, et il attribuait les petites différences qu'il avait observées à ce qu'il n'avait pas tenu compte de la dilatation du verre.

La connaissance des volumes absolus de ces deux liquides, entre des limites de températures assez étendues, va nous permettre de faire cette comparaison avec plus de précision, et de l'étendre à d'autres groupes de composés.

Nous avons trouvé, pour la température d'ébullition de l'alcool, $78^{\circ},3$; mais nous n'en connaissons très-exactement le volume que jusqu'à $76^{\circ},73$. En admettant que son coefficient de dilatation ne varie pas sensiblement entre ces deux limites, nous serons bien près de la vérité; nous trouverons alors que le volume à $78^{\circ},3$ serait $1,093551647$, le volume à 0 degré étant pris pour unité; si l'on prend, au contraire, pour unité le volume de l'alcool à $78^{\circ},3$, le volume à 0 degré sera $\frac{1}{1,09355164735} = 0,9144525$. Nous trouverons de la même manière qu'en prenant pour unité le volume à 0 degré, le volume du sulfure de carbone à $47^{\circ},9$, température de son ébullition, sera représenté par $1,05942565$; en prenant, au contraire, pour unité le volume à $47^{\circ},9$, le volume à $-30^{\circ},4$, c'est-à-dire à une température distante de $78^{\circ},3$ de la température d'ébullition, s'obtiendra en divisant $0,967360357$, volume à $-30^{\circ},4$, par $1,05942565228$, volume à $+47^{\circ},9$;

on trouve ainsi pour quotient 0,9130994 ; c'est-à-dire presque identiquement le même nombre que pour l'alcool, si l'on fait entrer en ligne de compte la différence des pressions aux températures d'ébullition, et la difficulté d'obtenir ces températures avec une rigoureuse exactitude.

Si l'on compare de la même manière l'alcool et l'esprit de bois, nous trouvons qu'en prenant pour unité le volume de l'esprit de bois à 66°,3, température de son ébullition, son volume à — 12 degrés, c'est-à-dire à 78°,3 de la première température, est égal à 0,905819, tandis que celui de l'alcool est 0,914452.

Cette différence de volume, qui correspond à une différence de 6 à 7 degrés dans l'évaluation des températures correspondantes ainsi considérées, sort évidemment des limites d'erreurs possibles dans la détermination des températures d'ébullition et des autres éléments de comparaison.

Comparons maintenant, sous le même point de vue, les combinaisons analogues d'éthyle et de méthyle.

Un volume d'iodure d'éthyle égal à l'unité, en passant de 0 à 70 degrés, température d'ébullition du liquide, devient 1,088490073 ; prenant, au contraire, pour unité le volume à 70 degrés, le volume à 0 degré sera $\frac{1}{1,088490073} = 0,918704$.

Un volume d'iodure de méthyle égal à l'unité à 0 degré, en passant de — 26 degrés à 43°,8, température de son ébullition, c'est-à-dire parcourant le même intervalle de température, varie dans le rapport de 0,969926412 à 1,058128551 ; donc, en prenant pour unité le volume à 43°,8, le volume à — 26°,2 sera $\frac{969926412}{1,05812855079} = 0,916643$.

La différence de volume, qui s'élève ici à 0,002

environ, équivaut à 1°,6 environ de différence entre les températures correspondant aux volumes égaux, et les températures équidistantes des points d'ébullition respectifs des deux liquides.

Cette différence approche beaucoup des erreurs qu'il est possible de commettre dans la détermination des divers éléments de cette comparaison.

Comparons, sous le même point de vue, les bromures d'éthyle et de méthyle.

En prenant pour unité le volume à 0 degré, le volume du bromure d'éthyle à 40°,7, température de son ébullition, est représenté par 1,05890125; donc, en prenant ce dernier pour unité, le volume à 0 degré sera $\frac{1}{1,058901251} = 0,944375$.

De même, en prenant pour unité le volume à 0 degré du bromure de méthyle, son volume à +13 degrés, température de son ébullition, sera 1,01954868; et à -27°,7, on le trouve égal à 0,963040829.

Prenant pour unité le volume à 13 degrés, l'expression du volume à -27°,7 sera $\frac{9630408290}{1,01954868346} = 0,944575$, c'est-à-dire qu'en prenant pour unité de volume le volume de chacun de ces liquides, à la température de son ébullition, le bromure d'éthyle et celui de méthyle conserveront presque exactement le même volume à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition respectives.

Comparons encore, sous le même point de vue, le formiate d'oxyde d'éthyle et l'acétate d'oxyde de méthyle.

En prenant pour unité le volume à 0 degré de l'acétate d'oxyde de méthyle, son volume à 59°,5, température de son ébullition, a été trouvé, par

expérience, égal à 1,088435715; en prenant pour unité ce volume à 59°,5, le volume à 0 degré serait

$$\frac{1}{1,088435715} = 0,918750.$$

En prenant pour unité le volume à 0 degré du formiate d'oxyde d'éthyle, son volume à 59°,5 de son point d'ébullition, c'est-à-dire à — 6°,6, sera 0,991375815; à 52°,9, température d'ébullition du liquide, son volume est 1,089157425. Donc, en prenant pour unité le volume à 52°,9, le volume à — 6°,6 sera $\frac{99137581525}{1,08915742510} = 0,910223$.

Comparant ce résultat à celui que nous avons obtenu pour l'acétate d'oxyde de méthyle, nous trouvons une différence de plus de 0,0085, équivalant à plus de 6 degrés de différence dans les températures correspondantes; il est très-probable que cette différence surpasse de plusieurs degrés celle qui peut résulter des erreurs commises dans la détermination des températures d'ébullition et des autres éléments de comparaison.

Il est donc très-probable que les corps isomères ne suivent pas la même loi de dilatation. Regnault avait déjà reconnu que les corps isomères dérivés de l'essence de térébenthine n'ont pas la même chaleur spécifique.

Le groupement moléculaire exerce donc une influence non-seulement sur les propriétés chimiques, mais encore sur les propriétés physiques fondamentales, chaleur spécifique, densité, température d'ébullition, coefficient de dilatation, etc.

Nous allons récapituler dans un tableau les principaux résultats de cette comparaison des volumes aux températures équidistantes des températures d'ébullition.

DÉSIGNATION DES LIQUIDES.	TEMPÉRATURE d'ébullition.	TEMPÉRATURES des températures d'ébullition pour chaque groupe.	INTERVALLES de température compris entre les tem- pératures d'ébullition et les températures équidistantes.	VOLUME à la température d'ébullition.	VOLUMES aux températures équidistantes des températures d'ébullition pour chaque groupe.
Sulfure de carbone.....	47,9	— 30,4	78,3	1	0,943 099
Alcool.....	78,3	0,0	78,3	1	0,944 452
Esprit de bois.....	66,3	— 42,0	78,3	1	0,905 819
Bromure d'éthyle.....	40,7	0,0	40,7	1	0,944 375
Bromure de méthyle.....	43,0	— 27,7	40,7	1	0,944 575
Iodure d'éthyle.....	70,0	0,0	70,0	1	0,949 704
Iodure de méthyle.....	43,8	— 26,2	70,0	1	0,946 643
Formiate d'oxyde d'éthyle....	52,9	— 6,6	59,5	1	0,910 223
Acétate d'oxyde de méthyle..	59,5	9,0	59,5	1	0,948 750

Nous voyons, par l'inspection du tableau précédent :

1° *Que les corps isomères ne suivent pas toujours la même loi de contraction, en prenant pour unité leur volume à la température de leur ébullition :*

2° *Que, dans les mêmes conditions, les iodures d'éthyle et de méthyle conservent sensiblement le même volume aux températures équidistantes de leurs températures d'ébullition respectives ;*

3° *Qu'il en est de même des bromures comparés entre eux ;*

4° *On trouverait que les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique de l'alcool ne suivent pas la même loi de contraction à partir de la température de leur ébullition.*

Il en est de même des éthers bromhydrique et iodhydrique de l'esprit de bois.

On serait porté à croire, d'après ce qui précède, qu'en prenant des volumes égaux de composés analogues quelconques d'éthyle et de méthyle, à leurs températures d'ébullition respectives, ces composés conservent sensiblement leur égalité de volume à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition ; mais il n'en est rien ou du moins les choses ne se passent pas toujours ainsi, car l'alcool et l'esprit de bois présentent, à 78°,3 de leurs températures d'ébullition, une différence qui correspond à la dilatation de l'esprit de bois dans un intervalle d'environ 7 degrés.

Si l'on fait attention que l'alcool et l'esprit de bois sont oxygénés, tandis que les bromures et iodures d'éthyle et de méthyle ne le sont pas, et que beaucoup de chimistes considèrent l'alcool comme un bihydrate du carbure d'hydrogène $C^4 C^4$, et l'esprit de bois

comme un bihydrate de méthylène $C^2 H^2$, on pourra se demander si l'eau d'hydratation de ces deux corps ne pourrait pas être la cause de cette différence. En effet, si cette eau se dilate dans ces combinaisons comme à l'état de liberté, et constitue ainsi une partie constante et définie de la dilatation totale, l'intervalle de $78^{\circ},3$, compté sur l'esprit de bois, depuis -12 degrés jusqu'à $66^{\circ},3$, n'équivaudra pas à ce même intervalle, compté sur l'alcool de 0 degré à $78^{\circ},3$, pour que l'eau se dilate plus dans le second intervalle que dans le premier. En tenant compte de la différence, nous trouvons environ $0,912$ pour le volume à -12 degrés de l'esprit de bois; ce nombre diffère peu de $0,914$, que nous avons trouvé pour l'alcool.

Si nous admettons, au contraire, que l'alcool est un monohydrate d'oxyde d'éthyle, et l'esprit de bois un monohydrate d'oxyde de méthyle, et que nous introduisons, comme précédemment, une correction pour la dilatation de l'équivalent d'eau d'hydratation, le volume de l'esprit de bois à $78^{\circ},3$ de sa température d'ébullition serait environ $0,909$, qu'on ne peut plus considérer comme sensiblement égal à $0,914$.

S'il était démontré que toutes les combinaisons correspondantes d'éthyle et de méthyle suivent la même loi de contraction à partir de leurs températures d'ébullition, pour des températures équidistantes de ces températures d'ébullition, les nombres que nous venons de trouver seraient plus favorables à l'opinion des chimistes qui considèrent l'alcool et l'esprit de bois comme des bihydrates, qu'à l'opinion de ceux qui les considèrent comme des monohydrates.

Mais, comme ce principe n'est appuyé, jusqu'à présent, que sur deux couples de composés analogues d'éthyle et de méthyle, et que l'accord approximatif qu'ils nous montrent pourrait être fortuit, nous attendrons, pour formuler une conclusion relativement à la constitution moléculaire des alcools, que nous possédions des données plus nombreuses sur la loi de la dilatation de leurs dérivés analogues.

Enfin, nos expériences ont confirmé la curieuse remarque, faite par Gay-Lussac, sur l'*identité presque complète des lois de contraction de l'alcool et du sulfure de carbone à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition respectives.*



RECHERCHES

SUR

LA DILATATION DES LIQUIDES

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 31 août 1846).

SECOND MÉMOIRE.

Dans un précédent Mémoire, j'avais étudié la dilatation de l'eau, du sulfure de carbone, de l'alcool éthylique, de l'alcool méthylique, de l'éther ordinaire; du chlorure éthylique, du bromure éthylique, de l'iodure éthylique, du bromure méthylique et de l'iodure méthylique, du formiate éthylique et de l'acétate méthylique.

Les résultats auxquels j'étais arrivé, pour la marche de la dilatation de l'eau, se rapprochent beaucoup plus de ceux de Despretz que de ceux des autres physiciens qui s'étaient occupés avant nous de la même question.

Si je n'ai pas trouvé, comme Muncke, un maximum de densité pour l'alcool ni pour l'éther, et s'il existe, d'ailleurs, une différence sensible entre les volumes que nous trouvons, pour ces liquides, aux mêmes

températures, je crois en avoir indiqué alors la cause probable dans la présence d'une petite quantité d'eau dans l'alcool et dans l'éther dont s'est servi cet habile physicien.

L'observation faite par Despretz, que l'addition d'une certaine proportion d'alcool à l'eau distillée n'enlève pas à ce dernier liquide la propriété d'avoir un maximum de densité, semble venir à l'appui de cette assertion.

Du reste, le petit excès de poids spécifique de l'alcool et de l'éther de Muncke indique bien aussi que nous n'avons pas dû opérer sur des liquides parfaitement identiques.

Dans le Mémoire que je viens de rappeler, j'avais été à même de vérifier la curieuse remarque faite, il y a bien longtemps déjà, par Gay-Lussac, sur l'identité presque mathématique des lois de contraction de l'alcool éthylique et du sulfure de carbone. Cette propriété, qui paraît avoir quelque chose de fortuit, offre néanmoins quelque intérêt, si l'on se rappelle que les chimistes allemands ont conservé au sulfure de carbone le nom d'*alcool de soufre*.

Enfin j'avais reconnu qu'en prenant pour point de départ leur volume à 0 degré, tous ces liquides se dilatent irrégulièrement, et j'avais donné pour chacun d'eux la valeur du coefficient moyen de la dilatation absolue $\frac{V^t - V_0}{t}$.

Dans ce nouveau travail, je citerai de nouveaux exemples à l'appui de ce fait, et je montrerai que la différence entre le coefficient moyen et le coefficient vrai de la dilatation de certains liquides, peut quelquefois s'élever à plus de 35 pour 100

Je me suis proposé encore dans ce travail, et c'en était à mes yeux le point le plus important, de comparer entre elles les dilatations et les contractions des éthers homologues de la série éthylique et de la série méthylique, et j'espère y joindre prochainement l'étude des éthers correspondants de la série amylique envisagés sous le même point de vue.

Pour étudier la dilatation des liquides qui font l'objet de ce Mémoire, j'ai suivi, comme dans le précédent, la méthode des thermomètres, avec cette différence, toutefois, que les thermomètres sont complètement plongés dans le bain destiné à les porter aux diverses températures. Ce bain se compose d'une grande caisse rectangulaire en cuivre rouge, de 45 litres de capacité, capacité suffisante pour que la température pût être maintenue assez longtemps stationnaire pendant les observations. On ne négligeait du reste aucune des précautions qui pouvaient rendre cette température stationnaire le plus longtemps possible. On se servait d'un bain d'eau pour les températures inférieures à 100 degrés, et d'un bain d'huile pour les températures supérieures à 100 degrés.

Les températures observées étaient toujours des maxima ou des minima.

En désignant par

t la température du bain au moment de l'observation,

Δt l'accroissement de volume de 0 degré à t degrés, pour l'unité de volume prise à 0 degré,

V_0 le volume du liquide à 0 degré,

V_t le volume de ce même liquide à t degrés (volume apparent),

K le coefficient moyen de la dilatation du verre, on avait

$$1 + \Delta_t = \frac{V_t (1 + K.t)}{V_0}.$$

Lorsque le volume V_0 du liquide porté à la température t , surpassait la capacité du thermomètre, on expulsait une certaine quantité du liquide; et, comme alors le volume V_0 ne pouvait plus être observé directement, la valeur $1 + \Delta_t$ était donnée par la formule

$$1 + \Delta_t = \frac{V_t (1 + K.t) (1 + \Delta_x)}{V_x (1 + Kx)},$$

V_x étant le volume apparent du liquide resté à la température x , et Δ_x l'accroissement de volume de l'unité de volume, depuis 0 degré jusqu'à x degrés. On déterminait ordinairement plusieurs fois le rapport $\frac{V_x (1 + Kx)}{1 + \Delta_x}$, qui représente la valeur de V_0 , afin de s'assurer de l'exactitude de la valeur de V_0 ainsi obtenue.

Je suis parvenu à représenter avec une exactitude suffisante, par une formule d'interpolation de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + a.t + b.t^2 + c.t^3,$$

la marche de la dilatation de chacun des liquides que j'ai examinés.

Le plus souvent, le même système des valeurs de a , b et c suffisait dans toute l'étendue de l'échelle d'observation: quelquefois, au contraire, surtout lorsque l'échelle d'observation comprenait des limites très-étendues, un seul système de valeurs des constantes a , b et c devenait insuffisant; mais alors,

je suis toujours parvenu à représenter convenablement la marche de la dilatation de ces liquides au moyen de deux systèmes de valeurs de ces constantes, embrassant chacun une partie de l'échelle des températures d'observation.

Il est à peine nécessaire de rappeler que le coefficient vrai de la dilatation de chacun de ces liquides, pour une température quelconque t , sera donné par la formule

$$\frac{d. (1 + \Delta_t)}{dt} = a + 2 b.t + 3 c.t^2.$$

J'ai préparé moi-même, purifié et analysé avec soin tous les liquides dont je me suis servi, et j'ai déterminé avec toute l'exactitude possible leurs principales propriétés physiques, leur poids spécifique à 0 degré, leur température d'ébullition, etc. Lorsque je me suis servi de liquides qui m'avaient été remis par des savants en qui j'avais toute confiance, j'ai eu soin de l'indiquer expressément.

Toutes les pressions relatives à la température d'ébullition de ces différents liquides, ou à la température d'ébullition de l'eau dans l'appareil destiné à vérifier le point d'eau bouillante dans les thermomètres, ont été évaluées à l'aide d'un excellent baromètre de Fortin, ayant appartenu à feu Bouvard, et que Mauvais, son nouveau propriétaire, a bien voulu mettre à ma disposition après que nous l'eûmes comparé avec soin à celui de l'Observatoire. Je suis heureux de pouvoir lui en témoigner publiquement ma reconnaissance (1).

(1) Pour déterminer avec quelque précision les températures d'ébullition, on enveloppait d'un petit manchon en verre plein d'eau,

Examinons maintenant en particulier chacun des liquides dont la dilatation fait l'objet de ce Mémoire.

ALCOOL AMYLIQUE.

L'alcool amylique dont je me suis servi, qui m'avait été remis par Balard, a été purifié avec le plus grand soin, en suivant les indications données par MM. Dumas, Cahours et Balard. On a trouvé, pour sa température d'ébullition, $131^{\circ},8$; sous la pression, $751^{\text{mm}},26$; son poids spécifique à 0 degré est $0,82705$.

Exposé à $-22^{\circ},6$, il ne paraît éprouver aucun changement sensible dans sa transparence ni dans sa fluidité. L'expérience a été faite plusieurs fois dans des tubes de 12 millimètres de diamètre avec ou sans le contact de l'air.

Cette observation n'est pas tout à fait d'accord avec celle qu'on trouve dans tous les Traités de chimie, qui donnent -19 ou -20 degrés pour la température de sa solidification. Il est probable que

constamment renouvelée, la portion de tige du thermomètre qui se trouvait en dehors de la cornue. La température de l'eau du manchon était donnée par un thermomètre à très-long réservoir.

On pouvait ainsi faire la correction relative à cette portion de tige, correction qui est assez notable, surtout lorsque la température d'ébullition s'élève à 160 ou 170 degrés. C'est probablement à cette circonstance qu'il faut attribuer l'excès que j'ai presque constamment trouvé dans presque tous mes nombres comparés à ceux qu'on donne pour les mêmes substances dans les Traités de chimie.

Au reste, pour avoir ces températures d'ébullition avec toute la précision possible, il serait encore plus exact de déterminer la température à laquelle la force élastique de chacun de ces liquides est égale à $0^{\text{m}},76$.

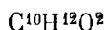
cette température de solidification doit être de quelques degrés plus bas, en admettant qu'elle ne soit pas due à quelques traces d'impuretés.

L'analyse de ce liquide a donné les résultats suivants :

0^{gr},4915 de matière ont donné 1,2255 d'acide carbonique, équivalant à 0,33423 ou 68 pour 100 de carbone.

La même quantité de matière a donné 0^{gr},614 d'eau, équivalant à 0,06822 ou 13,87 pour 100 d'hydrogène.

La formule



donne :

		Expérience.
Carbone	68,18	68,00
Hydrogène	13,64	13,87
Oxygène.	18,18	18,13

Voici les nombres auxquels on est arrivé par l'observation de sa dilatation, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO de l'observation.	NUMÉRO du thermomètre.
15,48	1,013 978 810	1	A.
38,97	1,036 382 987	2	
80,23	1,081 754 600	7	
99,79	1,106 574 956	3	
101,64	1,109 023 891	6	
122,79	1,139 426 659	4	
130,17	1,150 700 547	5	

La marche de la dilatation de l'alcool amylique ne

peut pas se représenter avec assez d'exactitude par une formule de la forme

$$1 + \Delta x = 1 + ax + bx^2 + cx^3,$$

dans laquelle a , b et c conserveraient la même valeur depuis -15 degrés jusqu'à $+131,8$; mais lorsque, depuis -15 jusqu'à $+80$ degrés, on suppose

$$\begin{aligned} a &= 0,000\ 890\ 010\ 672, \\ b &= 0,000\ 000\ 657\ 293\ 250, \\ c &= 0,000\ 000\ 011\ 845\ 833, \end{aligned}$$

et que, depuis 80 degrés jusqu'à $131,8$, on prend

$$\begin{aligned} a &= 0,000\ 898\ 853\ 635, \\ b &= 0,000\ 000\ 687\ 446\ 245, \\ c &= 0,000\ 000\ 010\ 096\ 172, \end{aligned}$$

la formule en question représente avec assez d'exactitude les résultats de l'expérience.

Tableau des volumes de l'alcool amylique de 5 en 5 degrés, depuis -15 degrés jusqu'à $+131,8$; en prenant pour l'unité son volume à 0 degré.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
— 15,0	0,986 757 750	40,0	1,037 411 229	95,0	1,100 251 502
— 10,0	0,991 453 776	45,0	1,042 460 950	100,0	1,106 855 998
— 5,0	0,995 564 899	50,0	1,047 624 495	105,0	1,113 646 288
0,0	1,000 000 000	55,0	1,052 909 747	110,0	1,120 630 004
5,0	1,004 467 965	60,0	1,058 325 596	115,0	1,127 814 656
10,0	1,008 977 682	65,0	1,063 880 908	120,0	1,135 208 882
15,0	1,013 538 028	70,0	1,069 584 604	125,0	1,142 817 136
20,0	1,018 157 896	75,0	1,075 445 535	130,0	1,150 650 101
25,0	1,022 846 164	80,0	1,081 472 596	131,8	1,153 526 184
30,0	1,027 611 722	85,0	1,087 569 689	"	"
35,0	1,032 463 447	90,0	1,093 835 688	"	"

La formule qui représente la marche de la dilatation de l'alcool amylique paraît indiquer l'absence d'un maximum de densité. L'expérience vient à l'appui de ces inductions théoriques.

Le coefficient vrai de la dilatation absolue de ce liquide, en prenant pour unité le volume à zéro, éprouve de $- 15$ degrés à $+ 131^{\circ},8$, un accroissement de plus de 82 pour 100 de sa valeur à $- 15$ degrés.

Nous trouvons, en outre, par la comparaison du coefficient moyen avec le coefficient vrai, les résultats qui suivent :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
$- 15^{\circ},0$	0,000 878 287	0,000 882 817	$- 0,51$ p. 100
0,0	0,000 890 011	0,000 890 306	0,00
100,0	0,001 339 328	0,001 068 560	25,33
131,8	0,001 606 382	0,001 164 842	37,91

ALCOOL ÉTHYLIQUE.

Pour faciliter la comparaison des lois de contraction de l'alcool amylique, de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique, nous allons calculer, au moyen des formules d'interpolation, page 76 (Voir les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, p. 354) qui représentent les dilations respectives de chacun de ces deux derniers liquides, le tableau de leurs volumes à diverses températures, en prenant le volume à 0 degré pour unité.

Tableau des volumes de l'alcool éthylique, de 5 en 5 degrés, depuis - 30 degrés jusqu'à + 78°,5, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
- 30°	0,970 080 669	10°	1,010 662 745	50°	1,056 977 429
- 25	0,974 857 599	15	1,016 127 965	55	1,063 095 205
- 20	0,979 717 033	20	1,021 683 759	60	1,069 511 932
- 15	,0984 659 981	25	1,027 331 139	65	1,075 928 310
- 10	0,989 687 453	30	1,033 671 115	70	1,082 445 377
- 5	0,994 800 456	35	1,038 904 701	75	1,089 064 075
0	1,000 000 000	40	1,044 832 883	78,3	1,093 588 629
+ 5	1,005 287 094	45	1,050 856 690	"	"

Si nous comparons, comme nous l'avons fait pour l'alcool amylique, le coefficient vrai de la dilatation de l'alcool éthylique avec son coefficient moyen, voici les résultats auxquels nous arrivons :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
- 30°,0	0,000 944 782	0,000 997 311	- 5,27 p. 100
0,0	0,001 048 630	0,001 048 663	0,00
+ 78,3	0,001 347 576	0,001 195 509	+ 12,73

ALCOOL MÉTHYLIQUE (1).

Tableau des volumes de l'alcool méthylique, de 5 en 5 degrés, depuis -35 jusqu'à 63 degrés, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
— 35°	0,960 031 453	0°	1,000 000 000	35°	1,043 802 634
— 30	0,965 595 342	5	1,005 968 455	40	1,050 509 805
— 25	0,971 196 376	10	1,012 021 304	45	1,057 349 887
— 20	0,976 841 688	15	1,018 166 406	50	1,064 375 293
— 15	0,982 537 814	20	1,024 440 258	55	1,071 812 445
— 10	0,988 291 685	25	1,030 759 790	60	1,079 194 743
— 5	0,994 140 091	30	1,037 221 536	63	1,083 746 608

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue de l'alcool méthylique avec le coefficient vrai :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
—35°	0,001 109 738	0,001 141 901	— 2,82 p. 100
0	0,001 185 570	0,001 185 817	— 0,02
63	0,001 491 250	0,001 329 747	+12,15

(1) *Voyez*, pour la formule d'interpolation à l'aide de laquelle on a calculé ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, p. 358, et précédemment, p. 79.

Contraction comparative des alcools amylique, éthylique et méthylique, à partir de leurs températures d'ébullition respectives, pour les abaissements égaux de température.

DISTANCES à partir des températures d'ébullition.	ALCOOL méthylique.	ALCOOL amylique.	ALCOOL éthylique.
0°	1,000 0	1,000 0	1,000 0
5	0,993 1	0,993 2	0,993 8
10	0,986 3	0,986 5	0,987 8
15	0,979 6	0,980 0	0,981 9
20	0,973 2	0,973 7	0,976 1
25	0,966 9	0,967 6	0,970 3
30	0,960 8	0,961 7	0,964 6
35	0,954 7	0,955 9	0,959 0
40	0,948 8	0,950 3	0,953 6
45	0,943 0	0,944 8	0,948 2
50	0,937 3	0,939 4	0,942 9
55	0,931 6	0,934 2	0,937 7
60	0,926 0	0,929 2	0,932 5
65	0,920 6	0,924 1	0,927 5
70	"	0,919 2	0,922 5
75	"	0,914 5	0,917 6
80	"	0,909 8	0,912 8
85	"	0,905 3	0,908 1
90	"	0,900 9	0,903 4
95	"	0,896 6	0,898 9
100	"	0,892 4	0,894 5
105	"	0,888 2	0,889 9
110	"	0,884 1	0,885 6
115	"	0,880 1	"
120	"	0,876 1	"
125	"	0,872 2	"
130	"	0,868 3	"
135	"	0,864 4	"
140	"	0,860 6	"
145	"	0,856 8	"

L'inspection de ces nombres nous montre que les alcools méthylique, amylique et éthylique, les deux

derniers surtout, suivent *sensiblement* la même loi de contraction, à partir de leurs températures d'ébullition respectives; c'est-à-dire que des volumes égaux de ces liquides, pris à leurs températures d'ébullition, conserveront *sensiblement* leur égalité à des températures équidistantes des premières.

Examinons maintenant, sous le même point de vue, les éthers correspondants de ces divers alcools.

BROMURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

Tableau des volumes du bromure d'éthyle de 5 en 5 degrés, depuis -30 degrés jusqu'à + 40°,7, en prenant pour unité son volume à 0 degré (1).

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
- 30°	0,961 917 343	0°	1,000 000 000	30°,0	1,042 300 668
- 25	0,967 871 546	5	1,006 727 784	35,0	1,049 940 835
- 20	0,973 712 786	10	1,013 543 342	40,0	1,057 826 141
- 15	0,980 216 352	15	1,020 469 256	40,7	1,058 963 337
- 10	0,986 756 958	20	1,027 488 292	"	"
- 5	0,993 339 777	25	1,034 643 097	"	"

(1) Voyez, pour la formule d'interpolation qui a servi à calculer ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, p. 369, et précédemment, p. 90.

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation du bromure d'éthyle avec le coefficient vrai :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai	Coefficient moyen.	Différence.
-30°,0	0,001 290 277	0,001 269 422	+2,40 p. 100
0°,0	0,001 337 628	0,001 338 801	-0,09
40°,7	0,001 540 060	0,001 448 731	+6,31

Tableau des volumes du bromure de méthyle, de 5 en 5 degrés, depuis -55 jusqu'à +13 degrés, en prenant pour unité son volume à 0 degré (1).

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
- 35°	0,950 851 867	-15°	0,979 433 840	5°	1,007 173 139
- 30	0,957 455 725	-10	0,986 065 657	10	1,014 597 399
- 25	0,964 913 632	- 5	0,992 937 700	13	1,019 218 004
- 20	0,972 010 517	0	1,000 000 000	"	"

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue du bromure de méthyle avec le coefficient vrai, en prenant pour unité le volume à 0 degré :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
0°	0,001 415 206	0,001 423 544	-0,59 p. 100
13°	0,001 559 038	0,001 493 693	+4,38

(1) Voyez, pour la formule à l'aide de laquelle on a calculé ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, p. 376, et précédemment, p. 403.

Contraction comparative du bromure d'éthyle et du bromure de méthyle, pour des intervalles égaux de température comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCES des températures d'ébullition.	VOLUME du bromure éthylque.	VOLUME du bromure méthylque.
0°	1,000 0	1,000 0
5	0,992 5	0,992 6
10	0,985 3	0,985 4
15	0,978 2	0,978 4
20	0,971 3	0,971 5
25	0,964 3	0,964 7
30	0,968 0	0,957 9
35	0,951 6	0,950 9
40	0,945 2	0,943 8
45	0,938 9	"
50	0,932 7	"
55	0,926 5	"
60	0,920 4	"
65	0,914 8	"
70	0,909 1	"

IODURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

Tableau des volumes de l'iodure d'éthyle, de 5 en 5 degrés, depuis -30 jusqu'à +70 degrés, en prenant pour unité son volume à 0 degré (1).

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
- 30°	0,967 332 267	5°	1,005 681 729	40°	1,048 356 098
- 25	0,972 574 095	10	1,011 485 104	45	1,054 826 986
- 20	0,977 890 832	15	1,017 280 530	50	1,061 427 621
- 15	0,983 287 436	20	1,023 226 162	55	1,068 038 004
- 10	0,988 767 661	25	1,029 293 921	60	1,074 881 999
- 5	0,994 337 063	30	1,035 550 732	65	1,081 759 328
0	1,000 000 000	35	1,041 880 239	70	1,088 458 412

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue de l'iodure d'éthyle avec le coefficient vrai, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Tempérai. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
-30°	0,001 018 046	0,001 088 924	-6,51 p. 100
0	0,001 142 251	0,001 134 467	0,68
70	0,001 480 311	0,001 263 687	17,14

(1) Voyez, pour la formule qui a servi pour calculer ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, p. 379, et précédemment, p. 98.

Tableau des volumes de l'iodure de méthyle, de 5 en 5 degrés, depuis — 35 degrés jusqu'à + 43°,8, en prenant pour unité son volume à 0 degré (1).

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
— 35°	0,959 233 444	— 5°	0,994 054 872	25,0	1,031 478 894
— 30	0,965 091 865	0	1,000 000 000	30,0	1,038 206 093
— 25	0,970 957 620	5	1,006 053 292	36,0	1,045 392 689
— 20	0,976 793 098	10	1,012 222 291	40,0	1,052 922 614
— 15	0,982 458 961	15	1,018 514 531	43,8	1,058 428 551
— 10	0,988 210 373	20	1,024 937 556	"	"

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue de l'iodure de méthyle avec le coefficient vrai, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
—35°,0	0,001 085 098	0,001 164 759	—6,84p. 100
0°,0	0,001 199 591	0,001 199 842	»
43°,8	0,001 446 938	0,001 327 135	+9,03

(1) Voyez, pour la formule qui a servi pour calculer ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, p. 379, et précédemment, p. 108.

Contraction comparative de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de méthyle, pour des abaissements égaux de température, comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCES des températures d'ébullition.	VOLUME de l'iodure d'éthyle.	VOLUME de l'iodure de méthyle.
0°	1,000 0	1,000 0
5	0,993 8	0,993 4
10	0,987 5	0,986 3
15	0,981 2	0,979 6
20	0,975 2	0,973 3
25	0,969 1	0,967 2
30	0,963 2	0,961 2
35	0,957 2	0,955 2
40	0,951 4	0,949 4
45	0,945 6	0,943 7
50	0,940 1	0,938 1
55	0,934 6	0,932 6
60	0,929 3	0,927 2
65	0,923 9	0,921 8
70	0,918 7	0,916 3
75	0,913 5	0,910 8
80	0,908 4	"
85	0,903 4	"
90	0,898 4	"
95	0,893 5	"
100	0,888 7	"
"	"	"

On voit, par ce qui précède, que cette identité, presque complète, que nous avons remarquée entre les lois de contraction des alcools, paraît s'étendre aux éthers qu'ils forment avec les hydracides; on peut même remarquer que les petites différences que nous avons trouvées pour les alcools sont remplacées, dans les éthers *haloïdes*, par des différences beaucoup moindres, et que ces dernières ne com-

mencent à devenir appréciables que lorsqu'on descend à des températures extrêmement basses, et dont l'évaluation commence à devenir très-difficile.

Examinons maintenant, sous le même point de vue, quelques groupes d'éthers *salins* (1), c'est-à-dire d'éthers formés par des oxacides.

Je me suis attaché à étudier de préférence ceux que l'on peut se procurer avec le plus de facilité dans un état de très-grande pureté; j'ai choisi les éthers acétiques et les éthers butyriques.

ACÉTATE D'OXYDE D'ÉTHYLE (ÉTHER ACÉTIQUE DE L'ALCOOL).

Pour obtenir ce liquide, on a mélangé 15 parties d'acide sulfurique concentré avec 6 parties d'alcool à 36 degrés, en ayant soin d'empêcher le mélange de s'échauffer.

On a versé ensuite ce mélange dans une cornue tubulée sur 10 parties d'acétate de soude préalablement desséché; on a chauffé très-modérément d'abord, et plus fort ensuite vers la fin de l'opération.

On a neutralisé, par de la chaux éteinte, l'excès d'acide entraîné à la distillation, puis on a rectifié plusieurs fois au bain-marie, sur du chlorure de calcium bien sec, après une digestion de vingt-quatre heures.

Enfin, on a rectifié une dernière fois sur du chlorure de calcium qui venait d'être chauffé au rouge et qui est resté parfaitement sec après l'opération de la rectification.

(1) Ces dénominations d'éthers *salins* et d'éthers *haloïdes* ne sont employées ici que comme des abréviations commodes.

Le liquide ainsi obtenu bout à 74°,14, sous la pression de 766^{mm},50; son odeur fraîche et éthérée rappelle faiblement celle de l'acide acétique. C'est un liquide parfaitement limpide et neutre, pouvant supporter, sans se congeler, une température de -36 degrés.

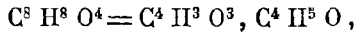
Son poids spécifique à 0 degré est 0,90691.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

0^{gr},4855 de matière ont donné 0,968 d'acide carbonique, d'où 0,264 ou 54,38 pour 100 de carbone.

La même quantité de matière a donné 0^{gr},405 d'eau, d'où 0,045 ou 9,27 pour 100 d'hydrogène.

Si l'on compare ces résultats avec ceux que donnerait la formule



on trouve :

	Par le calcul.	Par l'expérience.
Carbone	54,54	54,38
Hydrogène	9,09	9,27
Oxygène	36,37	36,35

Voici les nombres auxquels on a été conduit par l'observation de la dilatation de ce liquide :

<i>Première série d'observations.</i>			
Température.	Volume.	N° des observations.	N° du thermomètre.
- 36°,24	0,958 221 682	1	} F.
- 20°,66	0,975 700 463	2	
- 16°,95	0,980 958 465	3	
<i>Deuxième série d'observations.</i>			
20°,77	1,027 427 901	1	} 37
41°,66	1,057 549 276	2	
68°,63	1,100 791 509	3	
72°,42	1,107 446 331	4	

La marche de la dilatation de ce liquide est représentée, avec beaucoup d'exactitude, par la formule

$$1 + \Delta t = 1 + 0,001\,258\,495\,886.t + 0,000\,002\,956\,880\,447.t^2 \\ + 0,000\,000\,001\,492\,150.t^3.$$

Si l'on compare le coefficient vrai de la dilatation absolue de l'acétate d'oxyde d'éthyle avec son coefficient moyen, en prenant pour unité le volume du liquide à 0 degré, voici les résultats auxquels on arrive :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
—40°	0,001 029 108	0,001 142 608	—9,93 p. 100
0,0	0,001 258 496	0,001 258 533	"
74,14	0,001 719 623	0,001 489 001	15,49

Tableau des volumes de l'acétate d'oxyde d'éthyle de 5 en 5 degrés, depuis —40 degrés jusqu'à 74°,14, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
— 40	0,954 295 671	0	1,000 000 000	40,00	1,055 166 345
— 35	0,959 510 851	5	1,006 366 587	45,00	1,062 755 968
— 30	0,964 866 028	10	1,012 882 139	50,00	1,070 503 544
— 25	0,070 362 320	15	1,019 547 770	55,00	1,078 410 118
— 20	0,976 000 908	20	1,026 364 596	60,00	1,086 476 806
— 15	0,981 782 826	25	1,033 333 742	65,00	1,094 759 469
— 10	0,987 709 238	30	1,040 456 356	70,00	1,103 412 827
— 5	0,993 781 257	35	1,047 733 513	74,14	1,110 394 506

ACÉTATE D'OXYDE DE MÉTHYLE (ÉTHER ACÉTIQUE DE L'ESPRIT DE BOIS).

Tableau des volumes de l'acétate d'oxyde de méthyle, de 5 en 5 degrés, depuis -35 degrés jusqu'à +59°,5, en prenant pour unité son volume à 0 degré (1).

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
- 35 ⁰	0,957 023 613	0 ⁰	1,000 000 000	35,0 ⁰	1,049 105 425
- 30	0,963 025 272	5	1,006 553 048	40,0	1,056 776 328
- 25	0,969 153 297	10	1,013 254 782	45,0	1,064 598 344
- 20	0,975 210 787	15	1,020 107 389	50,0	1,072 604 384
- 15	0,981 212 029	20	1,027 117 069	55,0	1,080 787 941
- 10	0,987 327 182	25	1,034 284 007	59,5	1,088 307 477
- 5	0,993 593 442	30	1,041 612 404	"	"

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue de l'acétate d'oxyde de méthyle avec le coefficient vrai, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
-30°,0	0,001 132 859	0,001 232 491	-8,09 p. 100
0°,0	0,001 295 954	0,001 295 960	"
59°,5	0,001 687 434	0,001 484 159	13,70

(1) Voyez pour la formule dont on a fait usage pour calculer ce tableau, les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, p. 387, voir précédemment, p. 113.

La comparaison des lois de contraction de ces deux derniers éthers va nous montrer qu'ils se comportent comme les éthers haloïdes que nous avons déjà comparés.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME de l'acétate d'oxyde d'éthyle.	VOLUME de l'acétate d'oxyde de méthyle.
0°	1,000 0	1,000 0
5	0,992 2	0,992 3
10	0,984 6	0,984 8
15	0,977 2	0,977 5
20	0,970 0	0,970 3
25	0,962 9	0,963 3
30	0,955 9	0,956 4
35	0,949 1	0,949 7
40	0,942 4	0,943 1
45	0,935 9	0,936 7
50	0,929 5	0,930 4
55	0,923 3	0,924 3
60	0,917 2	0,918 3
65	0,911 2	0,912 4
70	0,905 3	0,906 5
75	0,899 6	0,901 0
80	0,894 0	0,895 5
85	0,888 6	0,889 9
90	0,883 3	0,884 3
95	0,878 1	0,878 8
100	0,873 0	"
105	0,868 1	"
110	0,863 3	"
"	"	"

Les différences sont ici beaucoup plus faibles que dans les exemples précédents; et bien qu'elles soient toutes dans le même sens, leur petitesse et leurs fluctuations, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, doivent nous porter à croire qu'elles peuvent être dues aux nombreuses causes d'erreurs accidentelles qu'il est difficile d'éviter dans des recherches de cette nature.

BUTYRATE D'OXYDE DE MÉTHYLE (ÉTHÉR BUTYRIQUE
DE L'ESPRIT DE BOIS).

On prépare maintenant cette substance avec la plus grande facilité, en suivant la méthode indiquée par MM. Pelouze et Gélis dans leur beau travail sur l'acide butyrique et ses dérivés.

On prend 100 parties d'acide butyrique et 100 parties d'esprit de bois purifié, et l'on ajoute au mélange 50 à 60 parties d'acide sulfurique concentré; le mélange s'échauffe spontanément, et le liquide se sépare presque instantanément en deux couches, dont la supérieure est l'éther qu'on se proposait d'obtenir.

Il est bon d'agiter à diverses reprises le mélange, pour faciliter la réaction, et même de porter ce mélange pendant quelque temps à 60 ou 80 degrés, lorsque le liquide, échauffé par la réaction spontanée, commence à se refroidir.

On ajoute ensuite de l'eau, on décante l'éther au moyen d'un entonnoir à robinet, et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée; on le

met ensuite en digestion sur du chlorure de calcium, et l'on ajoute un peu de craie en poudre pour enlever les dernières traces d'acide ; on agite à plusieurs reprises pour multiplier le contact ; enfin, on rectifie le produit deux ou trois fois de suite sur du chlorure de calcium bien sec.

On obtient ainsi un liquide parfaitement neutre, incolore, dont l'odeur, assez agréable, rappelle celle des ananas et des pommes de reinette ; cette odeur ne rappelle pas sensiblement celle de l'esprit de bois, si ce dernier avait été préalablement purifié avec beaucoup de soin.

Le poids spécifique, à 0 degré, du butyrate d'oxyde de méthyle, est 1,02928 ; il bout à 102°,1 sous une pression de 743^{mm},90. Pour obtenir une ébullition régulière de ce produit, il faut mettre au fond de la cornue quelques petits bouts de fils de verre étirés, mélangés de quelques bouts de fils d'argent ou de platine. Sans cette précaution, il se produirait de violents soubresauts pendant l'ébullition, comme avec presque tous les composés dérivés de l'esprit de bois ; ces soubresauts, dans le cas du liquide que nous étudions, sont accompagnés de variations brusques de température, qui peuvent s'élever à 5 ou 6 degrés.

Lorsqu'au lieu d'employer, pour la préparation de cet éther, de l'esprit de bois purifié, on se borne à prendre de l'esprit de bois incolore du commerce, l'éther que l'on obtient renferme en outre une partie des matières non étherifiables que l'on rencontre ordinairement dans l'esprit de bois, et il est extrêmement difficile de l'en dépouiller complètement.

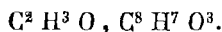
Ainsi, j'ai eu entre les mains un échantillon de butyrate d'oxyde de méthyle, qui m'avait été confié, dans lequel ces impuretés se traduisaient par une variation de 17 degrés dans la température d'ébullition, depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation.

En employant, pour la préparation de cet éther, un échantillon de l'esprit de bois qui avait été purifié avec soin pour mes précédentes recherches, j'ai obtenu de prime abord un produit dont la température d'ébullition est restée remarquablement fixe.

Son analyse m'a donné les résultats suivants :

0^{gr},488 de matière ont donné 0,4385 d'eau équivalant à 9,99 pour 100 d'hydrogène; et 1,05025 d'acide carbonique, équivalant à 58,69 pour 100 de carbone.

Comparons ces résultats à ceux qu'on déduirait de la formule



On a :

	Par le calcul.	Par l'expérience.
Carbone.	58,82	58,69
Hydrogène.	9,81	9,99
Oxygène.	31,37	31,32

En prenant pour unité le volume à 0 degré, on a trouvé les nombres suivants, pour exprimer son volume à différentes températures :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉROS des obser- vations.	NUMÉRO du thermo- mètre.
13,28	1,016 606 795	1	37
33,76	1,042 866 228	2	
52,00	1,068 004 415	3	
76,95	1,105 276 102	5	
99,83	1,143 016 711	4	

Ces résultats se laissent assez bien représenter par la formule

$$1 + \Delta t = 1 + 0,001\ 239\ 895\ 926 \cdot t + 0,000\ 000\ 626\ 024\ 909 \cdot t^2 + 0,000\ 000\ 013\ 065\ 664 \cdot t^3$$

Si l'on compare le coefficient moyen de la dilatation absolue du butyrate d'oxyde de méthyle avec le coefficient vrai, on trouve, en prenant pour unité le volume à 0 degré :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
0°,0	0,001 239 896	0,001 240 223	— 0,03 p. 100
102,1	0,001 776 201	0,001 440 012	+23,35

Tableau des volumes du butyrate méthylique, calculés de 5 en 5 degrés, depuis -30 degrés jusqu'à +102°,4, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
- 30	0,968 013 773	20	1,025 052 853	70,0	1,094 339 739
- 25	0,969 189 717	25	1,031 592 813	75,0	1,102 025 660
- 20	0,975 328 213	30	1,038 113 071	80,0	1,109 874 689
- 15	0,981 598 340	35	1,044 723 427	85,0	1,117 938 134
- 10	0,987 650 577	40	1,051 433 679	90,0	1,126 186 302
- 5	0,993 814 538	45	1,058 253 625	95,0	1,134 642 160
0	1,000 000 000	50	1,065 193 065	100,0	1,143 315 506
+ 5	1,006 216 764	55	1,072 261 801	102,4	1,147 025 527
10	1,012 474 627	60	1,079 469 623	"	"
15	1,018 783 412	65	1,086 826 358	"	"

BUTYRATE D'OXYDE D'ÉTHYLE (ÉTHER BUTYRIQUE DE L'ALCOOL).

On le prépare comme le butyrate d'oxyde de méthyle, et comme son poids spécifique est moindre que celui de ce dernier liquide, il se rassemble plus vite que lui sur l'eau acide qui reste au fond de la fiole ou du ballon dans lequel se fait la préparation.

C'est un liquide parfaitement neutre, très-inflammable, d'une odeur très-forte de pomme de reinette et d'ananas.

Il bout à 119 degrés, sous une pression de 746^{mm},50.

Son poids spécifique à 0 degré est 0,90193.

Le petit excès de la température d'ébullition que j'avais trouvée, comparée à celle qu'ont donnée MM. Pelouze et Gélis, m'imposait l'obligation d'en répéter plusieurs fois l'analyse.

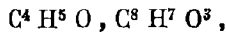
I. Dans une première analyse, 0^{gr},3045 de matière ont donné 0,692 d'acide carbonique, équivalant à 0,18873 ou 61,97 pour 100 de carbone.

La même quantité de matière a donné 0,289 d'eau, équivalant à 0,03211 ou 10,54 pour 100 d'hydrogène.

II. Dans une seconde analyse, 0^{gr},581 de la même substance ont donné 1,318 d'acide carbonique, d'où 0,3595 ou 61,88 pour 100 de carbone.

La même quantité de matière a donné 0,542 d'eau, représentant 0,06222 ou 10,37 pour 100 d'hydrogène.

Comparant ces résultats avec ceux que donnerait le calcul, d'après la formule



on trouve :

	Calcul.	1 ^{re} expér.	2 ^e expér.
Carbone.	62,07	61,97	61,88
Hydrogène	10,34	10,54	10,37
Oxygène	27,59	27,49	27,59

L'étude de la dilatation de ce liquide a conduit

aux résultats suivants, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

<i>Première série d'observations.</i>			
Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
13°,41	1,015 833 048	1	} 37
40°,69	1,050 596 030	2	
66°,55	1,087 063 703	4	
86°,84	1,118 271 051	3	
<i>Deuxième série d'observations.</i>			
13°,71	1,016 582 971	1	} 37
99°,73	1,140 175 135	2	
108°,41	1,154 538 023	4	
117°,97	1,169 792 252	3	

L'ensemble des observations de la première série et la première de la seconde série sont représentés avec beaucoup d'exactitude par une formule de la forme

$$1 + \Delta t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

dans laquelle on aurait :

$$a = 0,001\ 202\ 792\ 100,$$

$$b = 0,000\ 000\ 072\ 233\ 787,$$

$$c = 0,000\ 000\ 022\ 634\ 601.$$

Mais les trois dernières observations de la seconde série ne seraient plus représentées avec la même exactitude au moyen de ces coefficients; elles sont,

au contraire, représentées assez fidèlement lorsqu'on prend

$$a = 0,000\ 632\ 742\ 605,$$

$$b = 0,000\ 012\ 763\ 201\ 629,$$

$$c = 0,000\ 000\ 050\ 278\ 402.$$

Comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue du butyrate éthylique avec son coefficient vrai, en prenant pour unité le volume à 0 degré:

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
0°	0,001 202 792	0,001 203 358	0,00 p. 100
119	0,001 534 408	0,001 439 571	6,55

Tableau des volumes du butyrate d'oxyde d'éthyle de 5 en 5 degrés, depuis -15 jusqu'à +119 degrés, en prenant pour unité son volume à la température de la glace fondante.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
- 15 ^o	0,981 897 979	35 ^o	1,043 456 667	85 ^o	1,416 459 690
- 10	0,987 956 679	40	1,049 683 871	90	1,423 975 811
- 5	0,993 985 016	45	1,056 334 495	95	1,432 480 988
0	1,000 000 000	50	1,063 449 514	100	1,440 627 875
5	1,006 018 596	55	1,070 137 902	105	1,448 948 868
10	1,012 057 789	60	1,077 316 641	110	1,457 415 873
15	1,018 134 525	65	1,084 701 700	115	1,465 091 480
20	1,024 256 812	70	1,092 313 060	119	1,471 308 966
25	1,030 468 614	75	1,099 954 692	"	"
30	1,036 716 567	80	1,107 974 579	"	"

Contraction comparative du butyrate d'oxyde d'éthyle et du butyrate d'oxyde de méthyle, pour des intervalles égaux de température, comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCES des températures d'ébullition.	VOLUME du butyrate d'oxyde d'éthyle.	VOLUME du butyrate d'oxyde de méthyle.
0°	1,000 0	1,000 0
5	0,993 3	0,992 4
10	0,986 5	0,984 9
15	0,979 5	0,977 7
20	0,972 4	0,970 6
25	0,965 2	0,963 6
30	0,958 3	0,956 9
35	0,951 5	0,950 3
40	0,944 6	0,943 8
45	0,937 8	0,937 5
50	0,931 3	0,931 2
55	0,924 8	0,925 1
60	0,918 5	0,919 2
65	0,912 4	0,913 3
70	0,906 5	0,907 5
75	0,900 7	0,901 7
80	0,895 0	0,896 1
85	0,889 5	0,890 5
90	0,884 0	0,885 0
95	0,878 7	0,879 5
100	0,873 4	0,874 1
105	0,868 2	0,868 7
110	0,863 0	0,863 3
115	0,857 9	0,858 0
120	0,852 7	0,852 6
125	0,847 6	0,847 2
130	0,842 4	0,841 8
135	0,837 3	"

Dans ce groupe encore, l'accord est assez remarquable, et les petites variations qui ont lieu tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, semblent indiquer que cet accord est bien réel.

Avant de résumer les principaux faits qui découlent des résultats consignés dans ce Mémoire, je vais rassembler dans un tableau les valeurs comparatives des coefficients vrais et des coefficients moyens de la dilatation absolue des liquides sur lesquels ont porté mes études dans les présentes recherches. Ces coefficients ont tous été calculés dans l'hypothèse où l'on prendrait pour unité le volume de chaque liquide à la température de la glace fondante.

DÉSIGNATION DES LIQUIDES.	TEMPÉRATURE de COMPARAISON.	COEFFICIENT VRAI.	COEFFICIENT MOYEN.
Alcool méthylique....	— 35,0	0,001 409 738	0,001 441 901
<i>Idem</i>	0,0	0,001 485 570	0,001 485 847
<i>Idem</i>	63,0	0,001 491 250	0,001 329 747
Alcool amylique.....	0,0	0,000 890 011	0,000 889 306
<i>Idem</i>	100,0	0,001 339 328	0,001 068 560
<i>Idem</i>	131,8	0,001 606 382	0,001 164 842
Alcool éthylique.....	— 30,0	0,001 944 782	0,001 997 311
<i>Idem</i>	0,0	0,001 048 630	0,001 048 663
<i>Idem</i>	78,3	0,001 347 578	0,001 495 509
Bromure éthylique...	— 30,0	0,000 290 277	0,001 269 422
<i>Idem</i>	0,0	0,001 337 628	0,001 338 801
<i>Idem</i>	40,7	0,001 540 060	0,001 448 731
Bromure méthylique..	0,0	0,001 445 206	0,001 423 544
<i>Idem</i>	43,0	0,001 559 038	0,001 493 693
Iodure éthylique.....	— 30,0	0,001 018 046	0,091 088 924
<i>Idem</i>	0,0	0,001 442 251	0,001 434 467
<i>Idem</i>	70,0	0,001 480 311	0,001 263 687
Iodure méthylique....	— 35,0	0,001 085 098	0,001 164 759
<i>Idem</i>	0,0	0,001 499 594	0,001 499 842
<i>Idem</i>	43,8	0,001 446 938	0,001 327 435
Butyrate méthylique..	0,0	0,001 239 896	0,001 240 223
<i>Idem</i>	102,1	0,001 776 201	0,001 440 012
Butyrate éthylique ...	0,0	0,001 202 792	0,001 203 358
<i>Idem</i>	119,0	0,001 534 408	0,001 439 571
Acétate éthylique....	— 40,0	0,001 029 108	0,001 142 608
<i>Idem</i>	0,0	0,001 258 496	0,001 258 533
<i>Idem</i>	74,14	0,001 719 623	0,001 489 001
Acétate méthylique...	— 30,0	0,001 432 859	0,001 232 491
<i>Idem</i>	0,0	0,001 295 954	0,001 295 960
<i>Idem</i>	59,5	0,001 687 434	0,001 484 459

L'inspection du tableau qui précède nous montre :

1° Que, pour tous ces liquides, le coefficient moyen de la dilatation absolue et le coefficient vrai croissent avec la température ;

2° Que le coefficient vrai surpasse toujours le coefficient moyen, aux températures supérieures à celle de la glace fondante, et que l'inverse a généralement lieu aux températures inférieures à 0 degré ;

3° Que la différence peut s'élever quelquefois jusqu'à 38 pour 100, comme on le voit pour l'alcool amylique à 131°,8 ;

4° Qu'il ne paraît y avoir aucun rapport facile à saisir entre la grandeur de cette différence et l'élévation de la température d'ébullition du liquide, puisque nous voyons cette différence s'élever à plus de 23 pour 100 dans le butyrate d'oxyde de méthyle à 102°,1, tandis qu'elle n'atteint pas 7 pour 100 dans le butyrate d'oxyde d'éthyle à 119 degrés, température d'ébullition de ce liquide : la même remarque peut s'appliquer à la plupart des autres liquides ;

5° Que le coefficient vrai croît beaucoup plus rapidement que le coefficient moyen, et que, pour un intervalle de température de moins de 132 degrés, la variation peut s'élever à plus de 80 pour 100, comme nous le voyons pour l'alcool amylique.

De même, nous voyons ce coefficient éprouver une variation de plus de 33 pour 100 pour un intervalle de 59°,5 dans l'acétate d'oxyde de méthyle, etc., etc.

Il résulte de là qu'on s'exposerait à de graves erreurs en employant, dans les calculs relatifs aux

variations de volumes des liquides, le coefficient moyen de leur dilatation à la place de leur coefficient vrai, même en n'employant ce coefficient moyen qu'entre des limites de températures assez peu étendues. Les formules que j'ai données pour chaque liquide permettront d'en calculer le coefficient vrai de la dilatation pour une température quelconque.

De l'ensemble des faits exposés dans ce Mémoire semblent découler encore les conséquences suivantes :

1° L'alcool amylique, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique paraissent suivre la même loi de contraction, si l'on prend pour point de départ leurs températures d'ébullition respectives, et que l'on compare ces liquides à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition ;

2° Si l'on prend des volumes égaux de bromure de méthyle et de bromure d'éthyle à leurs températures d'ébullition respectives, ces volumes resteront encore sensiblement égaux entre eux à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition ;

3° Des volumes égaux d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle, pris à leurs températures d'ébullition respectives, conserveront sensiblement leur égalité à des températures équidistantes de ces températures d'ébullition ;

4° L'acétate d'oxyde d'éthyle et l'acétate d'oxyde de méthyle suivent aussi la même loi de contraction, en prenant pour point de départ des volumes égaux de ces deux liquides à leurs températures d'ébullition respectives ;

5° Le butyrate d'oxyde d'éthyle et le butyrate d'oxyde de méthyle, pris dans les mêmes conditions, suivent aussi la même loi de contraction.

L'accord que l'on observe dans la marche de la contraction des liquides de chacun de ces groupes nous porte à croire que, en général, les composés homologues dérivés de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique, et probablement aussi ceux de l'alcool amylique, suivent la même loi de contraction, en prenant pour points de départ les températures d'ébullition respectives de ces liquides, et en les comparant à des températures équidistantes de ces températures d'ébullition.

J'espère que l'ensemble de ces recherches et de celles que je me propose d'entreprendre sur cet important sujet d'études, me permettra d'étudier avec quelque fruit diverses questions de physico-chimie moléculaire d'un assez grand intérêt, et, en particulier, la théorie des volumes atomiques ou spécifiques dont les premiers principes ont été émis par M. Dumas, il y a déjà une cinquantaine d'années, et sur laquelle il a été publié depuis, en Allemagne, de si nombreux et de si volumineux Mémoires.



RECHERCHES
SUR LES
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES LIQUIDES
ET EN PARTICULIER
SUR LEUR DILATATION

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 21 août 1848 (4).)

TROISIÈME MÉMOIRE

Parmi les résultats auxquels m'avaient conduit mes précédentes recherches (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XV, p. 325, et t. XIX, p. 193), j'avais signalé celui-ci : qu'il existe, pour la plupart des liquides, une très-grande différence entre le coefficient vrai et le coefficient moyen de leur dilatation. J'avais donné, pour une vingtaine de ces liquides, la valeur de ces deux coefficients à diverses températures, ainsi que leur différence.

J'ai examiné depuis, sous le même point de vue,

(4) Inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XX.

un certain nombre d'autres liquides, et j'espère montrer que tous nous conduisent à une conclusion tout à fait semblable. Il est à peine nécessaire de rappeler que j'ai toujours vérifié moi-même, avec le plus grand soin, la pureté des liquides dont je me suis servi, puisque, sans cette condition, mon travail ne pouvait offrir aucun intérêt scientifique.

J'indiquerai avec détail, dans le cours de ce Mémoire, la manière dont j'ai préparé et purifié chacun de ces liquides. Cette indication précise est indispensable sous plusieurs rapports; elle permettra, par exemple, d'expliquer comment l'examen attentif des principales propriétés physiques de ces liquides a pu me conduire quelquefois à modifier, d'une manière assez notable, quelques-uns des nombres admis dans les Traités de chimie comme expression relative de ces propriétés.

Je citerai, comme exemple, le brome, si bien étudié, du reste, dans les belles recherches de Balard : on donne généralement le nombre 47 ou 48 degrés pour la température d'ébullition de ce liquide; j'ai trouvé 63 degrés, et j'espère que les détails que je donnerai dans ce Mémoire sur la manière dont il a été préparé et purifié, ne permettront guère de douter de la pureté de celui dont je me suis servi.

Loin de moi la pensée de critiquer les travaux des savants qui ont étudié avant moi ces liquides; mais tous les expérimentateurs connaissent la difficulté qu'on éprouve à déterminer approximativement la température d'ébullition ou la densité lorsqu'on n'opère que sur de très-petites quantités; tandis qu'il

est presque toujours possible de déterminer avec la plus grande exactitude leur composition et leurs principales propriétés chimiques, lors même que l'on ne possède qu'une très-petite quantité de matière.

Si nous ajoutons que, aux yeux des chimistes, les propriétés physiques ne sont, en général, que des caractères du second ordre, nous comprendrons facilement comment il arrive souvent que des chimistes également recommandables donnent des nombres assez différents pour exprimer ces propriétés physiques.

J'ai tâché d'éviter ces difficultés en opérant ces déterminations sur des masses un peu considérables.

Les détails dans lesquels j'entrerai pour chacun de ces liquides permettront, en outre, de reconnaître et de signaler plus facilement les erreurs dans lesquelles j'ai pu tomber dans le cours de ces longues et pénibles recherches.

Les méthodes d'observations et de calcul que j'ai adoptées dans le cours de ce travail, sont celles que j'ai déjà décrites dans mon dernier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XIX, p. 194).

Dans le Mémoire que je viens de rappeler, j'avais été conduit à cette conclusion remarquable, que des volumes égaux de composés correspondants d'éthyle et de méthyle, pris à leurs températures d'ébullition respectives, conservent encore sensiblement leur égalité à des températures équidistantes de ces températures d'ébullition.

Je me suis proposé, dans ce nouveau Mémoire, de rechercher si cette loi doit se restreindre aux composés correspondants d'éthyle et de méthyle, ou si

elle n'est elle-même qu'un cas particulier d'une loi beaucoup plus générale, comprenant tous les groupes binaires formés d'une manière analogue par l'union d'un élément commun, simple ou composé, avec des éléments isomorphes, simples ou composés.

J'ai donc étudié, sous ce point de vue, un certain nombre de groupes binaires de liquides remplissant cette condition,

Les groupes de composés liquides produits par la combinaison d'un même élément simple commun avec des corps simples isomorphes sont assez peu nombreux, et ceux que j'ai étudiés sont presque les seuls que l'on ait pu, jusqu'ici, préparer en quantité un peu considérable dans un grand état de pureté. Ces groupes sont les suivants :

1 ^{er} groupe... {	Protochlorure (1) de phosphore.....	Ph Cl ₃ ,
	Protobromure de phosphore.....	Ph Br ₃ .
2 ^e groupe... {	Protochlorure de phosphore.....	Ph Cl ₃ ,
	Protochlorure d'arsenic.....	As Cl ₃ .
3 ^e groupe... {	Bichlorure d'étain.....	Sn Cl ₂ ,
	Bichlorure de titane (2).....	Ti Cl ₂ .
4 ^e groupe... {	Chlorure de silicium.....	Si Cl ₃ ,
	Bromure de silicium.....	Si Br ₃ .

Parmi les nombreux groupes binaires de composés

(1) On considère, en général, le chlore et le brome comme isomorphes, bien que le chlore anhydre n'ait pas encore été observé cristallisé, parce que leurs combinaisons correspondantes sont ordinairement isomorphes.

(2) L'isomorphisme de l'étain et du titane est un fait acquis depuis longtemps à la science; mais la grande analogie de leurs propriétés a reçu, il y a une vingtaine d'années, de nouvelles confirmations par les intéressantes recherches de Ebelmen, sur plusieurs composés de titane obtenus au moyen du bichlorure.

formés par la combinaison d'un même élément commun composé avec des éléments isomorphes, j'ai examiné les suivants :

1 ^{er} groupe...	{	Chlorure d'éthyle.....	Ch C ⁴ H ₅ ,
		Bromure d'éthyle.....	Br C ⁴ H ₅ ,
2 ^e groupe...	{	Chlorure d'éthyle.....	Ch C ⁴ H ₅ ,
		Iodure d'éthyle.....	IC ⁴ H ₅ ,
3 ^e groupe...	{	Bromure d'éthyle.....	Br C ⁴ H ₅ ,
		Iodure d'éthyle.....	I C ⁴ H ₅ ,
4 ^e groupe...	{	Bromure de méthyle.....	Br C ² H ₃ ,
		Iodure de méthyle.....	I C ² H ₃ ,
5 ^e groupe...	{	Chlorure d'éthylène, liqueur des Hol-	
		landais, etc.....	C ⁴ H ⁴ Cl ₂ ,
		Bromure d'éthylène, etc.....	C ⁴ H ⁴ Br ₂ ,

J'espérais y joindre l'oxyde d'éthyle et le sulfure d'éthyle ; mais ce dernier liquide, facile à préparer à l'état brut, présente, dans sa purification parfaite, d'assez grandes difficultés, surtout lorsqu'on n'en prépare pas des quantités très-considérables qui permettent d'en sacrifier la majeure partie dans les manipulations nécessaires pour sa complète purification. Je compte y revenir très-prochainement.

L — PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE.

On l'a préparé par la méthode ordinaire, en ayant soin d'opérer avec des matières bien sèches, dans des appareils préalablement desséchés avec le plus grand soin.

On a laissé digérer le produit pendant une quin-

zaine de jours sur des fragments de phosphore, en agitant de temps en temps, pour enlever l'excès de chlore qu'il pouvait contenir; on a distillé une première fois sur ces fragments de phosphore à une température ne dépassant pas 80 degrés. Enfin on l'a encore distillé au bain-marie à 80 degrés sans phosphore, pour s'assurer qu'il ne laissait pas de résidu sensible.

Le liquide ainsi obtenu n'a rien perdu de sa limpidité après trente-deux ans de conservation dans des tubes fermés à la lampe. Il bout à 78°,34, sous la pression de 751^{mm},5. Un froid de —35°,73 ne le solidifie pas; son poids spécifique à 0 degré est 1,61616.

On a fait, pour étudier la marche de sa dilatation, deux séries distinctes d'observations: l'une au-dessus de 0 degré, l'autre au-dessous de cette température.

<i>Première série, au-dessus de 0 degré.</i>			
Température.	Volume (1).	N° des observations.	N° du thermomètre.
48°,59	1,021 473 675	1	} 7
42°,33	1,050 636 415	2	
50°,44	1,061 444 217	4	
74°,90	1,097 000 099	3	
<i>Deuxième série, au-dessous de 0 degré.</i>			
— 12°,71	0,985 507 518	3	} 7
— 23°,94	0,973 099 990	2	
— 35°,73	0,960 497 270	1	

(1) On a pris pour unité le volume à la température de la glace fondante.

Les résultats qui précèdent sont représentés avec assez de fidélité par la formule

$$1 + \Delta t = 1 + 0,001\,128\,618\,932 \cdot t + 0,000\,000\,872\,880\,045 \cdot t^2 + 0,000\,017\,923\,565 \cdot t^3.$$

L'équation dérivée

$$\frac{d(1 + \Delta t)}{dt} = 0$$

ayant ses deux racines imaginaires, il en résulte que, si nous nous en rapportons à la formule précédente, le protochlorure de phosphore ne doit pas avoir de maximum de densité. L'observation attentive de la marche de sa dilatation entre -36 degrés et $+74^{\circ},90$ paraît confirmer cette conclusion, du moins entre ces limites de température.

On a calculé, au moyen de la formule précédente, une Table des volumes du protochlorure de phosphore, de 5 degrés en 5 degrés, depuis -40 degrés jusqu'à $+78^{\circ},34$, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
-40°	0,955 104 743	$+5^{\circ}$	1,005 667 157	$45,00$	1,054 188 719
-35	0,960 799 443	10	1,011 394 404	50,00	1,060 853 592
-30	0,966 443 082	15	1,017 186 174	55,00	1,067 697 637
-25	0,972 050 021	20	1,023 064 949	60,00	1,074 730 993
-20	0,977 633 385	25	1,029 041 079	65,00	1,081 970 409
-15	0,983 206 622	30	1,035 128 096	70,00	1,089 428 219
-10	0,988 783 175	35	1,041 339 443	75,00	1,097 117 874
-5	0,994 376 487	40	1,047 688 473	78,34	1,102 418 411
0	1,000 000 000	"	"	"	"

En comparant le coefficient vrai de la dilatation du protochlorure de phosphore avec le coefficient moyen, nous trouvons les résultats suivants :

Températ.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
0°,00	0,001 128 619	0,001 129 067	— 0,04
78°,34	0,001 589 242	0,001 307 358	+21,57

PROTOBROMURE DE PHOSPHORE.

On l'a préparé en faisant arriver du brome pur en vapeur sur du phosphore bien sec, dans un appareil préalablement bien desséché.

Après avoir laissé digérer pendant quelques jours sur un excès de phosphore le liquide obtenu, pour le débarrasser de l'excès de brome qu'il eût pu contenir, on l'a décanté, puis distillé plusieurs fois de suite dans des appareils bien secs jusqu'à ce qu'il ne laissât plus la moindre trace de résidu. On a obtenu ainsi un liquide limpide, incolore, répandant à l'air des fumées d'autant plus abondantes que l'air est plus humide.

Abandonné à l'air libre ou dans un flacon mal bouché, le protobromure de phosphore se colore peu à peu en jaune paille verdâtre, puis en jaune de plus en plus foncé.

Il tache la peau en jaune orange, instantanément, et la tache disparaît bien vite si la peau est humide et si la tache est produite par une petite quantité de matière.

Ce même liquide tache le papier en jaune foncé, et la tache noircit instantanément lorsqu'on approche

le papier du feu. Il bout à 175°,3, sous la pression de 760^{mm},21.

Un froid de —13°,6 ne lui fait rien perdre de sa fluidité ni de sa limpidité.

Son poids spécifique à 0 degré est 2,92489.

Voici les résultats auxquels a conduit l'étude de sa dilatation, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Température.	Volume.	N ^{os} des observations.	N ^o du thermomètre.
22,04	1,018 923 803	1	37
49,19	1,043 360 774	3	
73,59	1,065 725 497	4	
99,80	1,091 423 195	2	
104,71	1,095 772 567	5	
133,96	1,126 958 704	6	
160,45	1,156 019 194	8	
174,98	1,172 527 498	7	

L'ensemble de ces résultats peut être représenté avec assez d'exactitude par une formule de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

si l'on suppose, entre 0 et 100 degrés :

$$a = 0,000\ 847\ 204\ 934,$$

$$b = 0,000\ 000\ 436\ 718\ 628,$$

$$c = 0,000\ 000\ 002\ 527\ 555;$$

et, entre 100 degrés et 175°,3 :

$$a = 0,000\ 824\ 268\ 122,$$

$$b = 0,000\ 000\ 914\ 309\ 284,$$

$$c = 0,000\ 000\ 000\ 055\ 001.$$

On arrive aux résultats suivants, par la comparaison du coefficient vrai de la dilatation absolue du protobromure de phosphore avec son coefficient moyen :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
0°,0	0,000 847 205	0,000 847 205	0,00
100°,0	0,001 008 780	0,000 916 249	9,01
175°,3	0,001 149 896	0,000 986 237	15,58

Au moyen de la formule qui représente la marche de la dilatation de ce liquide, on a calculé le tableau suivant, représentant les volumes de 5 degrés en 5 degrés, depuis 0 degré jusqu'à 175°,3, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	60°	1,052 948 435	120,0	1,112 173 270
5	1,004 247 259	65	1,057 607 586	125,0	1,117 427 022
10	1,008 518 248	70	1,062 311 216	130,0	1,122 727 519
15	1,012 814 876	75	1,067 063 225	135,0	1,128 064 805
20	1,017 138 996	80	1,071 865 502	140,0	1,133 469 021
25	1,021 492 576	85	1,076 719 947	145,0	1,138 809 908
30	1,025 877 439	90	1,081 628 452	150,0	1,144 397 804
35	1,030 295 523	95	1,086 592 803	155,0	1,149 932 657
40	1,034 748 711	100	1,091 624 906	160,0	1,155 514 500
45	1,039 238 902	105	1,096 692 086	165,0	1,161 143 380
50	1,043 767 988	110	1,101 805 841	170,0	1,166 811 338
55	1,048 338 864	115	1,106 966 224	175,3	1,172 887 295

De toutes les substances que j'ai examinées jusqu'à

ce jour, le protobromure de phosphore est une de celles dont la dilatation est le plus régulière, bien que cette régularité soit encore loin d'être parfaite.

Examinons maintenant la marche comparative de la contraction du protochlorure et du protobromure de phosphore, en prenant pour points de départ leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du protochlorure de phosphore.	VOLUME du protobromure de phosphore.
0°	1,000 000	1,000 000
5	0,992 876	0,995 103
10	0,985 971	0,990 266
15	0,979 272	0,985 467
20	0,972 567	0,980 705
25	0,966 444	0,975 982
30	0,960 290	0,971 221
35	0,954 294	0,966 654
40	0,948 443	0,962 050
45	0,942 725	0,957 496
50	0,937 128	0,952 975
55	0,931 640	0,948 494
60	0,926 248	0,944 052
65	0,920 941	0,939 650
70	0,915 707	0,935 288
75	0,910 531	0,930 965
80	0,905 403	0,926 672
85	0,900 311	0,922 437
90	0,895 243	0,918 249
95	0,890 185	0,914 107
100	0,885 129	0,910 011
105	0,880 063	0,905 956
110	0,874 958	0,901 944
115	0,869 803	0,897 969

La simple inspection de ces nombres nous montre, avec la dernière évidence, que ces deux liquides

suivent des lois de contraction très-notablement différentes, puisqu'à 115 degrés de distance de leurs températures d'ébullition respectives, la différence s'élève à 0,028166, différence qui représente la dilatation du protobromure de phosphore pour un intervalle d'environ 35 degrés centigrades.

Il est impossible d'expliquer cette différence par des erreurs dans la détermination des températures d'ébullition; car la supposition d'une erreur de ce genre, atteignant le chiffre énorme de 15 degrés (1), ne modifierait cette différence que d'une quantité presque insignifiante.

II. — PROTOCHLORURE D'ARSENIC.

On l'a préparé en faisant passer un courant de chlore bien sec sur de l'arsenic en fragments, puis distillant plusieurs fois de suite sur de l'arsenic en poudre le liquide obtenu, pour le dépouiller de l'excès de chlore qu'il contient toujours. Toutes ces opérations doivent être faites dans des appareils desséchés avec le plus grand soin.

Le liquide ainsi purifié était parfaitement limpide, incolore et dépouillé de l'espèce de matière huileuse qui surnage ordinairement le protochlorure d'arsenic.

Il bout à 133°,81, sous la pression de 756^{mm},90, et un abaissement de température de — 29°,38 ne le solidifie pas.

(1) Je n'ai pas besoin de faire remarquer, d'ailleurs, qu'il est assez rare que, dans des déterminations un peu précises des températures d'ébullition, on puisse craindre une erreur de 1 ou 2 degrés.

Son poids spécifique, à 0 degré, est 2,20495.

L'observation directe a fourni, pour sa dilatation, les résultats suivants, en prenant pour unité son volume à la température de la glace fondante :

<i>Première série, au-dessus de 0 degré.</i>			
Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
21,52	1,021 391 736	2	31
40,38	1,041 221 841	3	
70,45	1,074 601 069	4	
99,68	1,109 045 065	4	
121,60	1,136 564 972	6	
130,17	1,147 948 913	5	
<i>Deuxième série, au-dessous de 0 degré.</i>			
—13,45	0,989 882 704	3	15
—13,98	0,986 480 340	1	
—14,92	0,985 753 469	2	

Ces résultats de l'expérience sont assez bien représentés par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,000\ 979\ 072\ 746 \cdot t + 0,000\ 000\ 966\ 948\ 200 \cdot t^2 + 0,000\ 000\ 001\ 777\ 204 \cdot t^3.$$

L'équation

$$\frac{d(1 + \Delta t)}{dt} = 0$$

ayant ses deux racines imaginaires, si l'on admet que la formule représente encore avec assez d'exac-

titude la marche de la dilatation du protochlorure d'arsenic au-dessous des plus basses températures d'observation, il s'ensuivra que, dans ces limites, ce liquide n'a point de maximum de densité; l'observation directe paraît confirmer cette conclusion entre $-14^{\circ},92$ et $+130^{\circ},17$.

On a calculé, au moyen de la formule précédente, les volumes du chlorure d'arsenic de 5 en 5 degrés, depuis -30 degrés jusqu'à $+133^{\circ},81$, en prenant pour unité son volume à 0 degré. Les résultats de ce calcul sont inscrits dans le tableau suivant:

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
-30	0,971 450 087	30	1,030 290 420	$90,00$	1,097 244 409
-25	0,976 099 755	35	1,035 528 255	$95,00$	1,103 262 349
-20	0,980 791 107	40	1,040 823 768	$100,00$	1,109 353 961
-15	0,985 525 474	45	1,046 178 291	$105,00$	1,115 520 578
-10	0,990 304 190	50	1,051 593 158	$110,00$	1,121 763 534
-5	0,995 128 788	55	1,057 069 703	$115,00$	1,128 084 161
0	1,000 000 000	60	1,062 609 254	$120,00$	1,134 483 792
$+5$	1,004 919 560	65	1,068 213 149	$125,00$	1,140 963 760
10	1,009 889 199	70	1,073 882 719	$130,00$	1,147 925 299
15	1,014 909 653	75	1,079 619 298	$133,81$	1,152 588 592
20	1,019 982 452	80	1,085 424 217	"	"
25	1,025 108 930	85	1,091 298 816	"	"

La comparaison du coefficient moyen de la dilatation absolue du protochlorure d'arsenic avec son coefficient vrai donne les résultats qui suivent:

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence.
— 30°,00	0,000 925 854	0,000 951 664	— 2,71
0°,00	0,000 979 073	0,000 979 077	0,00
133°,81	0,001 333 299	0,001 140 338	+16,93

Comparons maintenant le protochlorure d'arsenic et le protochlorure de phosphore, pour suivre leurs contractions respectives, en prenant pour point de départ leurs températures d'ébullition.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du protochlorure de phosphore.	VOLUME du protochlorure d'arsenic.
0°	1,000 000	1,000 000
5	0,992 876	0,994 252
10	0,985 971	0,988 576
15	0,979 272	0,982 970
20	0,972 567	0,977 434
25	0,966 444	0,971 967
30	0,960 290	0,966 566
35	0,954 294	0,961 232
40	0,948 443	0,955 961
45	0,942 725	0,950 751
50	0,937 128	0,945 611
55	0,931 640	0,940 528
60	0,926 248	0,935 504
65	0,920 941	0,930 543
70	0,915 707	0,925 638
75	0,910 531	0,920 789
80	0,905 403	0,915 996
85	0,900 311	0,911 257
90	0,895 243	0,906 571
95	0,890 185	0,901 938
100	0,885 129	0,897 351
105	0,880 063	0,892 809
110	0,874 958	0,888 338
115	0,869 803	0,883 902

Dans ce groupe, comme dans celui que nous avons étudié précédemment, la loi de contraction est notablement différente; cette différence qui, à une distance de 115 degrés des températures d'ébullition des liquides, s'élève à plus de 0,014, correspond à la dilatation du protochlorure d'arsenic dans un intervalle de température d'environ 15 degrés.

Bien que cette différence soit beaucoup moindre que dans le groupe précédent, elle ne peut pas non plus s'expliquer par de simples erreurs, soit dans l'évaluation des températures d'ébullition, soit dans l'observation des volumes aux diverses températures.

III. — BICHLORURE D'ÉTAIN.

On l'a préparé en faisant arriver un courant de chlore parfaitement sec sur de l'étain maintenu en fusion, et recevant dans un récipient bien sec le produit liquide qui se forme. Le produit brut que l'on obtient ainsi est ordinairement coloré en jaune verdâtre par du chlore en excès; on le décolore complètement en le faisant passer à l'état de vapeur sur de l'étain fondu, et le distillant une dernière fois sur de l'étain en limaille fine. On a eu soin de l'introduire, immédiatement après sa préparation, dans des tubes parfaitement desséchés qu'on a fermés à la lampe.

Le liquide ainsi obtenu était parfaitement limpide, incolore, bouillait à 115°,4 sous la pression de

753^{mm},10, et conservait toute sa limpidité et sa fluidité à —20 degrés.

Son poids spécifique, à 0 degré, est 2,26712.

L'observation de sa dilatation, en prenant pour unité son volume à 0 degré, a donné les résultats suivants :

<i>Première série, au-dessus de 0 degré.</i>			
Température.	Volume.	N ^{os} des observations.	N ^o du thermomètre.
26,50	1,030 800 512	2	F
51,49	1,061 940 797	3	
73,90	1,091 752 088	4	
100,31	1,130 328 352	1	
100,40	1,130 594 508	5	
112,57	1,149 801 798	6	
<i>Deuxième série, au-dessous de 0 degré.</i>			
— 10,79	0,988 004 888	2	7
— 19,10	0,978 745 446	1	

La marche de la dilatation de ce liquide peut être représentée avec assez d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\,132\,800\,769 \cdot t + 0,000\,000\,911\,710\,706 \cdot t^2 + 0,000\,000\,007\,579\,789 \cdot t^3.$$

L'observation attentive de la marche de la dilatation du bichlorure d'étain ne donne aucun indice de maximum de densité entre —19°,10 et 112°,57. La formule précédente est, en cela, d'accord

avec l'observation, et elle semble indiquer, en outre, qu'il n'existe pas non plus de maximum de densité au-dessous de $-19^{\circ},10$, puisque l'équation $\frac{d(1 + \Delta t)}{dt} = 0$ a ses deux racines imaginaires.

Au moyen de la formule qui précède, on a calculé, de 5 degrés en 5 degrés, le volume du bichlorure d'étain depuis -30 degrés jusqu'à $+115^{\circ},4$, en prenant pour unité le volume à 0 degré :

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
- 30	0,966 631 862	25	1,028 988 273	80,0	1,100 339 870
- 25	0,972 151 365	30	1,035 009 218	85,0	1,107 430 116
- 20	0,977 648 031	35	1,041 089 859	90,0	1,114 862 603
- 15	0,983 187 541	40	1,047 255 776	95,0	1,122 342 987
- 10	0,988 755 584	45	1,053 512 959	100,0	1,129 976 973
- 5	0,994 357 842	50	1,059 866 792	105,0	1,137 770 228
0	1,000 000 000	55	1,066 324 058	110,0	1,145 728 501
+ 5	1,005 687 744	60	1,072 887 444	115,0	1,153 857 391
10	1,011 426 759	65	1,079 565 592	115,4	1,154 515 228
15	1,017 222 729	70	1,086 373 309	"	"
20	1,023 081 338	75	1,093 286 107	"	"

En comparant le coefficient vrai de la dilatation du bichlorure d'étain avec son coefficient moyen, à diverses températures, on trouve les résultats suivants :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100
$-25^{\circ},0$	0,001 101 490	0,001 113 945	- 1,12
$0^{\circ},0$	0,001 132 801	0,001 132 990	- 0,01
$115^{\circ},4$	0,001 647 378	0,001 338 953	+23,03

BICHLORURE DE TITANE.

On l'a préparé en faisant passer un courant de chlore bien sec dans un appareil chauffé au rouge contenant un mélange de charbon et d'oxyde de titane.

Un des meilleurs moyens que l'on puisse employer pour cette préparation est le suivant : On fait un mélange de 4 parties d'oxyde de titane en poudre, 1 de noir de fumée, et la quantité d'huile nécessaire pour faire une pâte consistante qu'on divise en petites boulettes de la grosseur d'une petite noisette. On saupoudre ces boulettes de poussier de charbon pour les empêcher de se coller les unes aux autres, et on les calcine dans un creuset couvert jusqu'à ce que toute l'huile soit volatilisée ou décomposée. On introduit ces boulettes encore chaudes dans une cornue de grès vernissée intérieurement et munie d'une longue tubulure qui descend presque jusqu'au fond de la cornue; on fait arriver par cette tubulure le courant de chlore sec et l'on chauffe peu à peu en faisant arriver le chlore de manière à chasser de la cornue les dernières traces d'humidité; lorsque l'humidité a cessé de se dégager, on chauffe plus fort et l'on adapte, au moyen d'une allonge, un récipient en U tubulé inférieurement, et que l'on refroidit. Le chlorure descend par la tubulure dans un flacon qui s'y adapte exactement. Le produit, de cette manière, n'a pas besoin d'être transvasé. Le liquide que l'on obtient ainsi est ordinairement coloré en jaune ver-

dâtre par un peu de chlore ; pour le décolorer, on verse un peu de mercure dans le flacon, on agite à plusieurs reprises, on décante et l'on distille. Le liquide provenant de cette distillation, parfaitement limpide et incolore, ne perd rien de sa limpidité à -25 degrés, lorsqu'il est parfaitement pur. Lorsque, au contraire, il contient en dissolution une petite quantité de chlorure décomposé, il se trouble à cette température, quelquefois même à une température plus élevée, et le trouble est d'autant plus sensible que le chlorure est plus impur.

Le bichlorure de titane impur, lorsqu'il a été troublé ainsi par un abaissement considérable de température, reprend peu à peu sa transparence, souvent même à 0 degré ; il la reprend beaucoup plus vite si l'on élève davantage la température.

Le bichlorure de titane pur bout à 136 degrés, sous la pression de $762^{\text{mm}},30$.

Son poids spécifique à 0 degré est $1,76088$, celui de l'eau à 4 degrés étant pris pour unité.

Bien que ce liquide soit extrêmement fumant à la température ordinaire, il n'émet cependant plus sensiblement de vapeurs à 0 degré, et surtout dans un mélange réfrigérant.

Immédiatement après sa préparation, on doit renfermer le liquide dans des tubes bien secs, et fermer ceux-ci à la lampe, si l'on veut préserver le chlorure de toute altération.

En prenant pour unité son volume à 0 degré, on a trouvé, par l'observation, pour son volume à différentes températures, les résultats suivants :

<i>Première série, au-dessus de 0 degré.</i>			
Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
34,53	1,034 109 064	2	F
55,58	1,056 612 577	3	
56,19	1,057 502 098	5	
73,96	1,077 427 158	6	
99,68	1,108 232 379	4	
99,79	1,108 346 625	7	
100,02	1,108 601 550	1	
118,90	1,130 590 630	8	
134,23	1,153 420 992	9	
<i>Seconde série, au-dessous de 0 degré.</i>			
- 44,26	0,986 705 418	2	7
- 22,08	0,980 059 909	1	

Ces résultats sont assez bien représentés par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,000\ 942\ 569\ 004 \cdot t + 0,000\ 001\ 345\ 791\ 937 \cdot t^2 + 0,000\ 000\ 000\ 888\ 044 \cdot t^3.$$

L'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0$$

ayant ses deux racines imaginaires, il en résulte que la formule précédente ne donne pas de maximum de densité pour le bichlorure de titane. L'observation attentive de la marche de sa dilatation vient à l'appui de cette conclusion pour les limites

de température comprises entre sa température d'ébullition et $-22^{\circ},08$.

Au moyen de cette formule, on a calculé, de 5 degrés en 5 degrés, les volumes du bichlorure de titane, depuis -25 degrés jusqu'à 136 degrés, en prenant pour unité le volume à la température de la glace fondante :

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
- 25	0,977 263 049	35	1,034 676 585	95	1,402 451 244
- 20	0,984 678 944	40	1,039 912 862	100	1,408 602 864
- 15	0,986 161 271	45	1,045 221 757	105	1,414 835 423
- 10	0,990 708 004	50	1,050 603 935	110	1,421 148 659
- 5	0,995 320 665	55	1,056 060 064	115	1,427 544 437
0	1,000 000 000	60	1,061 590 808	120	1,434 022 224
+ 5	1,004 746 624	65	1,067 196 835	125	1,440 583 585
10	1,009 561 157	70	1,072 788 808	130	1,447 226 886
15	1,014 444 335	75	1,078 768 415	135	1,453 958 795
20	1,019 397 689	80	1,084 373 268	136	1,455 316 695
25	1,024 419 221	85	1,090 387 082	"	"
30	1,029 512 260	90	1,096 379 509	"	"

Nous trouvons, par la comparaison du coefficient vrai de la dilatation absolue du bichlorure de titane avec le coefficient moyen, les valeurs suivantes à diverses températures :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
- 25°	0,000 876 944	0,000 909 479	- 3,58
0	0,000 942 569	0,000 942 596	0,00
136	0,001 357 899	0,001 142 034	+18,90

Comparons maintenant les lois de contraction du bichlorure d'étain et du bichlorure de titane, à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition respectives, en prenant pour point de départ ces températures d'ébullition :

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du bichlorure d'étain.	VOLUME du bichlorure de titane.
0°	1,000 000	1,000 000
5	0,992 952	0,994 164
10	0,986 047	0,988 397
15	0,979 286	0,982 706
20	0,972 663	0,977 081
25	0,966 173	0,971 532
30	0,959 732	0,966 053
35	0,953 566	0,960 645
40	0,947 453	0,955 306
45	0,941 455	0,950 037
50	0,935 553	0,944 836
55	0,929 760	0,939 635
60	0,924 067	0,934 743
65	0,918 466	0,929 664
70	0,912 956	0,924 710
75	0,907 530	0,919 844
80	0,902 182	0,915 044
85	0,896 918	0,910 309
90	0,891 691	0,905 638
95	0,886 566	0,901 032
100	0,881 488	0,896 485
105	0,876 464	0,892 002
110	0,871 488	0,887 582
115	0,866 550	0,883 222
120	0,861 669	0,878 923
125	0,856 813	0,874 684
130	0,851 988	0,870 505
135	0,847 188	0,866 383
140	0,842 424	0,862 323
145	0,837 643	0,858 319

Dans ce groupe, comme dans les précédents, nous voyons les deux liquides suivre des lois de contraction différentes, et nous voyons que la différence croît d'une manière assez régulière : à 145 degrés de leurs températures d'ébullition, les deux liquides présentent une différence d'environ 0,021, qui équivaut à la dilatation du bichlorure de titane dans un intervalle de température d'environ 24 à 25 degrés.

IV. — CHLORURE DE SILICIUM.

On a suivi, pour préparer le chlorure de silicium, le procédé si commode qui a été décrit par Ebelmen dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XVI, page 142 (1).

Le chlorure de silicium, après avoir été dépouillé de son excès de chlore par le mercure et distillé, est un liquide incolore, parfaitement limpide, très-mobile et fumant au contact de l'air. Il bout à 59 degrés, sous la pression de 760^{mm},08, et conserve toute sa limpidité et sa fluidité à — 32°,5.

(1) Je n'ajouterai qu'un mot à la description, si complète d'ailleurs, que Ebelmen a faite de cette préparation. Un des procédés les plus commodes pour obtenir de la silice gélatineuse en grande quantité et d'une manière peu dispendieuse, consiste à traiter par voie sèche, dans un creuset de terre, du sable blanc broyé bien fin, par deux fois son poids de carbonate de soude sec. Lorsque le mélange est fondu depuis dix ou quinze minutes, on traite par l'eau bouillante le produit de l'attaque ; on précipite la silice par l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction acide, puis on filtre sur une toile, on lave et l'on dessèche,

Son poids spécifique, à zéro, est 1,52371, celui de l'eau à 4 degrés étant pris pour unité.

En prenant pour unité le volume du chlorure de silicium à la température de la glace fondante, on a trouvé, pour son volume à différentes températures, les résultats suivants :

<i>Première série, au-dessus de 0 degré.</i>			
Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
18,37	1,024 938 943	1	}
31,68	1,044 204 858	2	
41,73	1,062 754 276	3	
49,90	1,074 244 466	4	
58,59	1,091 801 742	5	
<i>Deuxième série, au-dessous de 0 degré.</i>			
— 21,82	0,972 185 736	1	}
— 25,62	0,967 541 212	3	
— 32,43	0,959 445 635	2	

La formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\ 294\ 119\ 069.t + 0,000\ 002\ 184\ 143\ 631.t^2 + 0,000\ 000\ 040\ 864\ 220.t^3$$

représente assez fidèlement la marche de la dilatation de ce liquide.

L'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0$$

ayant ses deux racines imaginaires, nous sommes

conduit à admettre que le chlorure de silicium n'a pas de maximum de densité ; cette conjecture est, du reste, pleinement confirmée, du moins jusqu'à — 32°,43, par l'observation attentive de la marche du thermomètre à chlorure de silicium.

Au moyen de la formule précédente, on a calculé, de 5 degrés en 5 degrés, les volumes du chlorure de silicium, depuis — 40 degrés jusqu'à +59 degrés. Les résultats de ce calcul sont inscrits dans le tableau suivant :

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
— 40°	0,949 116 227	0°	1,000 000 000	40°	1,058 042 724
— 35	0,955 629 356	5	1,006 530 307	45	1,066 382 001
— 30	0,962 038 823	10	1,012 200 469	50	1,075 274 340
— 25	0,968 373 610	15	1,020 044 135	55	1,084 582 368
— 20	0,974 664 362	20	1,027 082 953	59	1,092 248 672
— 15	0,980 944 729	25	1,034 356 570	"	"
— 10	0,987 236 359	30	1,041 892 635	"	"
— 5	0,993 578 901	35	1,049 724 797	"	"

Voyons maintenant quels sont les résultats de la comparaison du coefficient vrai de la dilatation absolue du chlorure de silicium avec son coefficient moyen :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
— 40°	0,001 272 135	0,001 272 094	0,00
0	0,001 294 119	0,001 295 141	— 0,08
59	0,001 978 592	0,001 563 537	+26,61

BROMURE DE SILICIUM.

On a suivi, pour le préparer, le même procédé que pour le chlorure de silicium, avec la seule différence, que le courant de chlore était remplacé par un courant de brome bien sec.

Le liquide brut que l'on obtient ainsi est ordinairement coloré par du brome en excès; on le décolore en l'agitant avec du mercure bien sec, et en le distillant ensuite sur une petite quantité de mercure. On doit le recevoir dans des récipients parfaitement desséchés.

Le bromure de silicium, ainsi purifié, est un liquide incolore, parfaitement limpide, fumant au contact de l'air, mais moins que le chlorure dans les mêmes circonstances de température. Il bout à $153^{\circ},36$, sous la pression de $762^{\text{mm}},50$.

Exposé à un froid compris entre -12 degrés et -13 degrés, il se congèle en une masse écaillée blanche, opaque, d'un aspect un peu nacré, plus dense que le liquide dans lequel il s'enfonce librement. Je n'ai pas mesuré exactement la contraction qui se produit au moment de la congélation, mais j'ai lieu de croire qu'elle s'élève à 8 pour 100, au moins, du volume à l'état liquide.

La fusion de cette matière cristalline s'opère d'une manière nette, sans passer préalablement par l'état pâteux.

Le poids spécifique du bromure de silicium, à 0 degré, est 2,8128, en prenant pour unité celui de l'eau à 4 degrés.

Exposé pendant quelque temps à l'air, ou conservé dans des tubes mal bouchés, ou bien encore, reçu dans des récipients mal desséchés, il se colore en jaune plus ou moins foncé, par suite de sa décomposition partielle, et il se dépose de la silice qui nage en flocons dans le liquide.

Un thermomètre à bromure de silicium, porté à diverses températures, a donné les résultats suivants pour la marche de la dilatation de ce liquide :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉROS des obser- vations.	NUMÉRO du thermo- mètre.
7,95	1,007 620 882	1	A
29,27	1,028 050 319	2	
67,17	1,067 042 444	3	
90,16	1,092 324 092	4	
124,58	1,130 705 345	4	
149,45	1,157 581 421	5	

L'ensemble de ces résultats est représenté avec beaucoup d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,000\ 952\ 572\ 440.t + 0,000\ 000\ 756\ 742.t^2 + 0,000\ 000\ 000\ 292\ 074.t^3.$$

L'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0$$

ayant ses deux racines imaginaires, indique l'absence d'un maximum de densité, conclusion confirmée par l'observation directe de la marche du thermomètre.

La comparaison du coefficient vrai de la dilatation absolue du bromure de silicium avec son coefficient moyen à différentes températures donne :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
0°,00	0,000 952 572	0,000 956 426	— 0,40
100°,00	0,001 112 682	0,001 031 167	+ 7,91
153°,36	0,001 205 180	0,001 053 126	+14,44

Au moyen de la formule précédente, on a calculé, de 5 degrés en 5 degrés, les volumes du bromure de silicium, depuis 0 degré jusqu'à 153°,36, en prenant pour unité son volume à 0 degré. Le tableau suivant représente les résultats de ce calcul :

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	55°	1,059 729 222	110,00	1,114 328 299
5	1,004 782 132	60	1,059 941 706	115,00	1,120 097 994
10	1,009 601 691	65	1,065 194 653	120,00	1,125 840 485
15	1,014 459 838	70	1,070 488 289	125,00	1,131 166 006
20	1,019 356 482	75	1,075 822 827	130,00	1,136 508 131
25	1,024 291 838	80	1,081 198 486	135,00	1,141 856 561
30	1,029 266 429	85	1,086 615 488	140,00	1,147 241 331
35	1,034 279 567	90	1,092 074 053	145,00	1,152 692 476
40	1,039 332 379	95	1,097 571 387	150,00	1,158 161 346
45	1,044 448 777	100	1,103 116 740	153,36	1,164 507 495
50	1,049 556 986	105	1,108 691 301	"	"

Suivons maintenant la marche comparative des contractions du chlorure et du bromure de silicium, pour des intervalles égaux de températures, comptés

à partir de leurs températures d'ébullition respectives, en prenant pour unité le volume de chacun de ces deux liquides à la température de son ébullition :

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du chlorure de silicium.	VOLUME du bromure de silicium.	VOLUME du bromure en supposant sa contraction uniforme.
0°	1,000 000	1.000 000	1,000 000
5	0,991 277	0,995 575	0,995 377
10	0,982 831	0,990 872	0,990 754
15	0,974 791	0,986 197	0,986 131
20	0,967 158	0,981 671	0,981 508
25	0,959 631	0,976 969	0,976 885
30	0,952 517	0,972 374	0,972 262
35	0,945 665	0,967 671	0,967 639
40	0,939 049	0,962 739	0,963 016
45	0,932 638	0,957 789	0,958 393
50	0,926 407	0,952 951	0,953 770
55	0,920 327	0,948 163	0,949 147
60	0,914 366	0,943 402	0,944 524
65	0,908 502	0,938 680	0,939 901
70	0,902 744	0,933 992	0,935 278
75	0,896 944	0,929 340	0,930 655
80	0,891 194	0,924 723	0,926 032
85	0,885 427	0,920 142	0,921 409
90	0,879 613	0,915 596	0,916 786
95	0,873 726	0,911 085	0,912 163
100	"	0,906 608	0,907 540
105	"	0,902 165	0,902 917
110	"	0,897 756	0,898 294
115	"	0,893 386	0,893 671
120	"	0,889 048	0,889 048
125	"	0,884 742	0,884 425
130	"	0,880 470	0,879 802
135	"	0,876 222	0,875 179
140	"	0,872 027	0,870 556
145	"	0,867 856	0,865 933
150	"	0,863 717	0,861 310

Si l'on a égard aux intervalles de températures dans lesquels on obtient les différences, on pourra aisément s'assurer que, toutes choses égales d'ailleurs, elles sont beaucoup plus considérables dans ce groupe que dans tous ceux que nous avons étudiés jusqu'à présent. A 95 degrés des températures d'ébullition, cette différence s'élève à 0,0373, représentant la dilatation du bromure de silicium pour un intervalle de température de plus de 40 degrés.

La contraction du chlorure de silicium équivaut à une fois et demie celle du bromure.

Si nous examinons en particulier la marche de la contraction du bromure de silicium, nous serons frappés de la *régularité* de cette contraction, régularité que je n'ai observée jusqu'à présent dans aucun autre liquide à un aussi haut degré.

Ainsi, depuis sa température d'ébullition jusqu'à 40 degrés au-dessous de cette température d'ébullition, le bromure de silicium se contracte de 0,0373 du volume qu'il occupe à sa température d'ébullition; en descendant à 80 degrés au-dessous de cette température, c'est-à-dire pour un intervalle double de température, il éprouve une contraction de 0,0753; pour un intervalle triple, c'est-à-dire en descendant à 120 degrés du point de départ, il éprouve une contraction de 0,1110, nombre qui ne diffère pas d'un millième de trois fois 0,0373.

J'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de calculer ces contractions, en admettant une régularité complète. Les résultats de ce calcul forment la quatrième colonne du tableau précédent.

Depuis la température d'ébullition du bromure de silicium jusqu'à 120 degrés de cette température,

la plus grande différence ne s'élève pas à plus de 0,0013.

Nous venons de voir qu'il ne paraît exister aucun rapport bien défini entre les contractions des composés liquides binaires formés par la combinaison d'un même corps simple avec des corps simples reconnus comme isomorphes dans leurs composés correspondants ; nous allons passer en revue, maintenant, les liquides formés de la même manière par la combinaison d'un même élément composé avec des éléments simples ou composés reconnus isomorphes.

Quel que soit le point de vue sous lequel on envisage la constitution des éthers formés par les hydracides, il est évident que le chlore, le brome et l'iode entrent de la même manière dans la constitution de l'éther chlorhydrique, de l'éther bromhydrique et de l'éther iodhydrique de l'alcool, et qu'ils entrent aussi de la même manière dans la constitution de l'éther bromhydrique et de l'éther iodhydrique de l'esprit de bois ; enfin, soit que l'on admette que la liqueur des Hollandais est un chlorhydrate de chlorure d'acétyle, soit que l'on considère cette substance comme un simple chlorure de bicarbure d'hydrogène ou d'éthylène, tous les chimistes s'accordent à admettre que, dans la combinaison correspondante formée par le brome, ce dernier corps joue le même rôle moléculaire que le chlore dans la liqueur des Hollandais.

Passons maintenant à l'examen spécial de chacun des groupes de liquides appartenant à cette dernière catégorie.

V. — CHLORURE ET BROMURE D'ÉTHYLE.

Contraction comparative du chlorure et du bromure d'éthyle, pour des intervalles égaux de température, comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du chlorure d'éthyle.	VOLUME du bromure d'éthyle.
0 ^o	1,000 000	1,000 000
5	0,992 370	0,992 489
10	0,984 530	0,985 265
15	0,977 021	0,978 209
20	0,969 827	0,971 253
25	0,962 634	0,964 331
30	0,955 552	0,957 987
35	0,948 538	0,951 577
40	0,941 865	0,945 212

La différence est ici assez faible, puisqu'elle ne s'élève pas à 4 millièmes; mais si nous considérons le peu d'étendue de l'échelle de contraction, et si nous observons que la différence, toujours dans le même sens, croît avec la distance à laquelle on se trouve des températures d'ébullition, nous serons portés à croire que les groupes de composés que nous examinons maintenant ne satisfont pas plus à la loi d'égalité de contraction que ceux que nous avons examiné précédemment.

VI. — CHLORURE ET IODURE D'ÉTHYLE.

Contraction comparative du chlorure et de l'iodure d'éthyle, pour des intervalles égaux de température, comptés à partir de leurs températures d'ébullition.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du chlorure d'éthyle.	VOLUME de l'iodure d'éthyle.
0°	1,000 000	1,000 000
5	0,992 370	0,993 844
10	0,984 530	0,987 525
15	0,977 021	0,981 235
20	0,969 827	0,975 164
25	0,962 634	0,969 100
30	0,955 552	0,963 156
35	0,948 538	0,957 206
40	0,941 865	0,951 391

Malgré le peu d'étendue de l'échelle de contraction, la différence est ici manifeste et assez considérable pour que l'on puisse affirmer positivement que les deux liquides suivent des lois de contraction différentes.

VII. — BROMURE ET IODURE D'ÉTHYLE.

Contraction comparative du bromure et de l'iodure d'éthyle, pour des intervalles égaux de température, comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du bromure d'éthyle.	VOLUME de l'iodure d'éthyle.
0°	1,000 000	1,000 000
5	0,992 489	0,993 844
10	0,985 265	0,987 525
15	0,978 209	0,981 235
20	0,971 253	0,975 164
25	0,964 331	0,969 100
30	0,957 987	0,963 156
35	0,951 577	0,957 206
40	0,945 212	0,951 391
45	0,938 913	0,945 642
50	0,932 687	0,940 068
55	0,926 506	0,934 605
60	0,920 359	0,929 281
65	0,914 755	0,923 949
70	0,909 133	0,918 729

La remarque faite pour le groupe précédent s'applique également à celui-ci.

VIII. — BROMURE ET IODURE DE MÉTHYLE.

Contraction comparative du bromure et de l'iodure de méthyle, pour des intervalles égaux de température, comptés à partir de leurs températures d'ébullition.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du bromure de méthyle.	VOLUME de l'iodure de méthyle.
0°	1,000 000	1,000 000
5	0,992 552	0,993 371
10	0,985 365	0,986 332
15	0,978 370	0,979 645
20	0,971 516	0,973 329
25	0,964 750	0,967 195
30	0,957 874	0,961 198
35	0,950 896	0,955 215
40	0,943 791	0,949 411
45	0,936 812	0,943 715

La différence n'est pas ici très-considérable ; mais son accroissement régulier, constamment dans le même sens, ne permet guère de douter qu'il existe une différence réelle dans les lois de contraction de ces deux liquides.

IX. — LIQUEUR DES HOLLANDAIS, CHLORHYDRATE DE
CHLORURE D'ACÉTYLE, CHLORURE D'ÉTHYLÈNE.

Pour obtenir cette substance, on a fait arriver, sous l'influence de la lumière diffuse, dans un grand ballon à pointe, du chlore bulle à bulle dans un excès de gaz oléfiant, et le produit condensé se trouvait soustrait à l'influence ultérieure du chlore par une couche d'eau.

Après avoir lavé à grande eau le produit de cette opération, on l'a distillé sur de l'acide sulfurique concentré, plusieurs fois de suite, après l'avoir bien agité avec ce liquide.

Ces distillations, faites au bain-marie, ont été répétées jusqu'à ce que l'acide sulfurique ne fût plus visiblement coloré.

On a distillé alors le produit sur de la chaux vive, puis une dernière fois sur de l'acide sulfurique qui ne s'est plus coloré sensiblement.

Enfin, on a bien lavé à l'eau le liquide après tous ces traitements, puis on l'a rectifié trois fois de suite sur du chlorure de calcium récemment porté au rouge.

La liqueur des Hollandais, après toutes ces manipulations, est limpide, incolore, et bout à $84^{\circ},92$ sous la pression de $761^{\text{mm}},88$. Elle a une saveur chaude et sucrée, une odeur éthérée assez agréable.

Son poids spécifique, à 0 degré, est $1,280\ 34$, celui de l'eau à 4 degrés étant pris pour unité. Un abaissement de température de -25 degrés ne paraît lui rien faire perdre de sa limpidité ni de sa fluidité.

Soumise à l'analyse, cette substance a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},509 de matière ont donné 1^{gr},47325 de chlorure d'argent, équivalant à 71,54 pour 100 de chlore.

II. 0^{gr},4355 de la même substance ont donné 1^{gr},262 de chlorure d'argent, équivalant à 71,56 pour 100 de chlore.

III. 0^{gr},541 de la même matière ont donné 0^{gr},209 d'eau et 0^{gr},47925 d'acide carbonique, ce qui représente 4,29 pour 100 d'hydrogène et 24,16 pour 100 de carbone.

Les résultats de ces analyses peuvent donc se résumer ainsi :

	I.	II.	III.	Calculé d'après la formule C ⁴ H ⁴ Cl ³ .
Carbone . .	»	»	24,16	24,26
Hydrogène.	»	»	4,29	4,05
Chlore . . .	71,54	71,56	»	71,69

En prenant pour unité le volume du liquide à 0 degré, on a trouvé, à diverses températures, les volumes suivants :

<i>Première série, au-dessus de 0 degré.</i>			
Température.	Volume.	N ^{os} des observations.	N ^o du thermomètre.
10,28	1,011 613 764	1	A
29,09	1,033 664 776	2	
56,89	1,069 026 831	3	
73,60	1,092 312 778	6	
73,68	1,092 355 850	4	
83,83	1,107 042 566	5	
<i>Deuxième série, au-dessous de 0 degré.</i>			
— 14,93	0,983 422 886	2	37
— 22,74	0,975 114 069	1	

La formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\ 118\ 932\ 379. t + 0,000\ 001\ 046\ 861\ 382. t^2 + 0,000\ 000\ 010\ 341\ 738. t^3$$

représente avec beaucoup d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide.

Cette formule paraît, en outre, indiquer que la liqueur des Hollandais ne possède pas de maximum de densité; l'observation directe confirme ce résultat théorique, du moins jusqu'à — 25 degrés.

Comparaison du coefficient vrai de la dilatation de la liqueur des Hollandais avec son coefficient moyen.

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
— 30°	0,001 084 043	0,001 096 836	— 1,35
0°	0,001 118 932	0,001 119 252	— 0,03
84°,92	0,001 530 055	0,001 282 410	+19,35

Au moyen de la formule précédente, on a calculé, de 5 degrés en 5 degrés, le volume de la liqueur des Hollandais depuis — 30 degrés jusqu'à 84°,92. Les résultats de ce calcul sont inscrits dans le tableau qui suit :

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
— 30°	0,967 094 926	10°	1,011 304 352	50°,00	1,059 856 489
— 25	0,972 519 389	15	1,017 054 131	55,00	1,066 428 440
— 20	0,977 957 364	20	1,022 880 124	60,00	1,073 138 357
— 15	0,983 416 355	25	1,028 789 187	65,00	1,079 993 689
— 10	0,988 905 020	30	1,034 789 324	70,00	1,086 898 634
— 5	0,994 429 909	35	1,040 888 439	75,00	1,094 168 238
0	1,000 000 000	40	1,047 074 144	80,00	1,101 509 470
+ 5	1,005 622 433	45	1,053 394 240	84,92	1,108 902 276

BROMHYDRATE DE BROMURE D'ACÉTYLÈNE, BROMURE
D'ÉTHYLÈNE.

On a préparé ce liquide comme la liqueur des Hollandais, en faisant arriver dans un ballon à pointe, à l'abri des rayons solaires directs, mais sous l'influence d'une lumière diffuse très-vive, des vapeurs de brome dans un excès de bicarbonate d'hydrogène bien purifié.

La purification de ce liquide se fait comme celle de la liqueur des Hollandais. On obtient de la sorte, et assez facilement, un liquide parfaitement limpide, qui, distillé avec de l'acide sulfurique concentré, n'éprouve aucune altération, et qui est assez difficilement décomposable par la chaleur, beaucoup moins décomposable, par exemple, que le bromure d'éthyle.

Son odeur éthérée, très-agréable, diffère très-peu de celle de son analogue, la liqueur des Hollandais; cependant cette odeur est très-faiblement alliagée.

Sa saveur est sucrée et chaude, comme celle de la liqueur des Hollandais.

Le bromhydrate de bromure d'acétylène bout à $132^{\circ},6$, sous la pression de $756^{\text{mm}},90$.

Son poids spécifique, à $20^{\circ},79$, est $2,16292$.

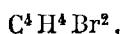
À $+13^{\circ},1$, il se solidifie en une masse blanche ayant l'aspect du camphre, et qui est plus dense que le liquide; la condensation qui s'opère pendant la solidification peut être évaluée, *approximativement*, à 4 pour 100 du volume à l'état liquide.

Voici les nombres qui ont été fournis par l'analyse de ce produit :

I. 1^{er},033 de matière ont donné 2^{er},060 de bromure d'argent, représentant 84,86 pour 100 de brome.

II. 1^{er},7885 de la même substance ont donné 0^{er},362 d'eau et 0^{er},82575 d'acide carbonique.

La comparaison de ces résultats avec ceux du calcul, d'après la formule



nous donne :

	I.	II.	Calculé.
Carbone. . . .	»	12,59	12,76
Hydrogène . .	»	2,26	2,13
Brome.	84,86	r	85,11

En prenant pour unité le volume à 20°,09, on a trouvé pour sa dilatation les nombres suivants :

Température.	Volume.	N° des observations.	N° du thermomètre.
20°,09	1,000 000 000	1	37
43,89	1,023 434 209	2	
68,20	1,048 999 689	3	
91,30	1,074 829 077	4	
100,16	1,085 268 337	7	
110,94	1,098 419 095	5	
124,59	1,115 164 259	6	
132,50	1,125 549 769	8	

Il était impossible ici de prendre pour unité le volume à 0 degré, puisque la substance cesse d'être

liquide à cette température. On n'a pas cru devoir prendre non plus pour unité le volume 13°,1, ou à une température aussi voisine que possible du point de congélation du liquide, parce qu'on a craint que, près du point de congélation, la dilatation ne fût irrégulière, et ne donnât, par suite, pour marche générale de la dilatation de la substance, des résultats singuliers et d'une plus grande complication apparente. C'est par ce motif qu'on a été conduit à prendre pour unité le volume à 20°,09, température la plus basse à laquelle on ait fait des observations.

En désignant par t une température quelconque, et faisant la différence $t - 20°,09 = \theta$, la marche de la dilatation de ce liquide peut être représentée, avec assez d'exactitude, par une formule de la forme

$$1 + \Delta\theta = 1 + a\theta + b\theta^2 + c\theta^3,$$

dans laquelle on ferait, depuis 20°,09 jusqu'à 100°,16 :

$$\begin{aligned} a &= 0,000\ 952\ 696\ 190, \\ b &= 0,000\ 001\ 316\ 506\ 858, \\ c &= 0,000\ 000\ 001\ 062\ 687, \end{aligned}$$

et depuis 100°,16 jusqu'à 132°,6 :

$$\begin{aligned} a &= 0,001\ 016\ 765\ 988, \\ -b &= 0,000\ 000\ 102\ 231\ 770, \\ c &= 0,000\ 000\ 008\ 788\ 007. \end{aligned}$$

La formule précédente indique l'absence d'un maximum de densité; en faisant varier avec une extrême lenteur la température depuis 13 degrés jusqu'à 132 degrés, on n'a rien observé qui pût infirmer cette conclusion théorique.

Comparaison du coefficient vrai de la dilatation absolue du bromure d'éthylène avec le coefficient moyen de cette dilatation.

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
20°,09	0,000 952 696	0,000 952 696	»
100°	0,001 182 181	0,001 064 922	11,01
132°,6	0,001 453 206	0,001 117 913	29,99

Au moyen de la formule précédente, on a calculé, de 5 degrés en 5 degrés, les volumes du bromure d'éthylène, depuis 20°,09 jusqu'à 132°,6, et les résultats de ce calcul sont figurés dans le tableau suivant :

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
20,09	1,000 000 000	60,09	1,040 284 396	100,09	1,085 053 784
25,09	1,004 796 525	65,09	1,045 634 091	105,09	1,090 995 539
30,09	1,009 659 676	70,09	1,051 058 913	110,09	1,097 087 319
35,09	1,014 590 242	75,09	1,056 557 525	115,09	1,103 184 299
40,09	1,019 589 028	80,09	1,062 130 736	120,09	1,109 442 288
45,09	1,024 656 825	85,09	1,067 811 863	125,09	1,115 807 079
50,09	1,029 804 435	90,09	1,073 504 447	130,09	1,122 383 463
55,09	1,035 016 648	95,09	1,079 338 926	132,6	1,125 776 358

On a représenté, dans le tableau qui va suivre, la marche comparative de la contraction du chlorure et du bromure d'éthylène, pour des intervalles égaux

de température comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives :

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME de C ⁴ H ⁴ Cl ² .	VOLUME de C ⁴ H ⁴ Br ² .
0°	1,000 000	1,000 000
5	0,993 229	0,994 056
10	0,986 610	0,988 308
15	0,980 059	0,982 702
20	0,973 833	0,977 212
25	0,967 653	0,971 801
30	0,961 604	0,966 456
35	0,955 680	0,961 279
40	0,949 854	0,956 151
45	0,944 157	0,951 030
50	0,938 579	0,945 978
55	0,933 080	0,940 980
60	0,927 671	0,936 063
65	0,922 344	0,931 211
70	0,917 091	0,926 421
75	0,911 907	0,921 710
80	0,906 784	0,917 055
85	0,901 715	0,912 454
90	0,896 691	0,907 917
95	0,891 710	0,903 446
100	0,886 760	0,899 036
105	0,881 838	0,894 686
110	0,876 935	0,890 396
115	"	0,886 135

On peut voir que, dans ce groupe comme dans ceux qui précèdent, la loi de contraction est notablement différente, et que la différence est trop grande pour pouvoir être attribuée à des erreurs d'observations.

X. — BROME.

Le brome est, avec le mercure, le seul corps simple qui se trouve naturellement à l'état liquide, et, à ce titre, il méritait d'être étudié d'une manière toute spéciale. Le grand nombre de composés éthers liquides dans lesquels entre le brome, et la régularité de contraction que nous ont offerte quelques bromures, ajoutaient à l'étude des propriétés physiques de ce liquide un nouvel intérêt.

Pour me procurer du brome parfaitement pur, j'ai suivi deux procédés différents.

Premier procédé. — J'ai distillé du brome du commerce sur du bioxyde de manganèse parfaitement exempt de chlorure, à une température de 80 ou 90 degrés; le produit obtenu a été lavé à grande eau, et le liquide décanté a été soumis encore deux fois de suite au même traitement (distillation sur du bioxyde de manganèse et lavage à l'eau distillée). Le brome ainsi obtenu a été ensuite distillé à trois reprises différentes sur du chlorure de calcium récemment porté au rouge, et recueilli dans des récipients bien secs.

On a évité, dans toutes ces manipulations, l'emploi des bouchons de liège, qui sont promptement et vivement attaqués par le brome, surtout quand le liquide n'est pas parfaitement sec.

Le brome obtenu comme résultat de toutes ces opérations bouillait très-régulièrement à 63°,04, sous la pression de 760^{mm},08.

Second procédé. — La température d'ébullition du brome, obtenu par le procédé qui vient d'être décrit, différait trop de celle qu'on admet généralement (47 degrés), pour qu'il me fût permis de me contenter du mode de purification que j'avais adopté.

Je partageai en deux parties le produit de l'opération précédente.

Une partie fut conservée comme terme de comparaison; le reste fut transformé en bromate de potasse et bromure de potassium, au moyen d'une dissolution concentrée de potasse exempte de chlorures. Le bromate de potasse a été purifié par quatre cristallisations successives; et, chaque fois, on lavait trois ou quatre fois à l'eau froide les cristaux, pour les dépouiller de l'eau-mère qui les mouillait.

Le bromate, après avoir été transformé en bromure par la chaleur, a été décomposé par l'acide sulfurique pur et le bioxyde de manganèse exempt de chlorures.

Le brome provenant de cette décomposition a été lavé avec soin à l'eau distillée, puis desséché comme dans le premier procédé; il bouillait à 63 degrés, sous la pression de 760^{mm},02.

Les deux méthodes de purification avaient donc fourni *exactement* le même produit. Immédiatement après sa préparation, le brome ainsi obtenu a été enfermé dans des tubes bien secs et scellés à la lampe.

Le poids spécifique à 0 degré du brome obtenu par le premier procédé est 3,18709; celui du liquide

obtenu par le second procédé, 3,18727 ; c'est-à-dire exactement le même, dans les limites ordinaires des erreurs d'expérience.

Nous adopterons, pour le poids spécifique du brome à 0 degré, la moyenne des deux résultats, ou 3,18718, qui ne diffère pas de $\frac{1}{30000}$ de chacun des deux nombres trouvés par l'expérience.

Exposé à un froid de — 7°,5 à — 8 degrés centigrades, le brome peut se solidifier. Lorsqu'on le fait passer de l'état solide à l'état liquide, le passage est aussi nettement tranché que pour la glace qui se transforme en eau sans passer par l'état visqueux.

Le changement d'état du brome est accompagné d'une variation brusque et extrêmement considérable de volume : la diminution du volume, au moment de la solidification, s'élève à plus de 6 pour 100 du volume à l'état liquide (1).

(1) Dans le cours de mes recherches sur le brome, j'ai eu l'occasion d'étudier à mes dépens l'action corrosive que cette substance exerce sur la peau : ayant voulu réchauffer avec la main le réservoir d'un thermomètre dans lequel s'était solidifiée une certaine quantité de brome, le réservoir se brisa parce que la naissance de la tige était obstruée par du brome solide ; une très-petite quantité de cette substance, cinq ou six gouttes, coulèrent entre l'annulaire et le petit doigt de la main gauche. L'action fut si énergique, que la peau fut corrodée profondément, bien que ces deux doigts n'eussent aucune piqûre ou blessure récente quelconque. Les lavages à l'eau alcalisée, ni l'application immédiate de cataplasmes enveloppant toute la main et fréquemment renouvelés, ne purent prévenir, pendant la nuit suivante, une insomnie complète causée par la douleur et par la fièvre. Cependant, au bout de vingt-quatre heures, la douleur avait à peu près complètement disparu.

L'observation des thermomètres à brome a conduit aux résultats suivants :

<i>Première série, au-dessous de 0 degré.</i>			
Température.	Volume.	N ^{os} des observations.	N ^o du thermomètre.
— 0,00	1,000 000 000	''	F
— 4,69	0,995 052 100	2	
— 7,36	0,992 296 097	1	
<i>Deuxième série, au-dessus de 0 degré.</i>			
0,00	1,000 000 000	''	37
9,37	1,009 856 729	1	
19,99	1,021 539 425	2	
45,43	1,051 339 042	3	
46,23	1,052 300 577	5	
60,18	1,069 643 620	4	

L'ensemble de ces résultats est assez bien représenté par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\,038\,186\,255 \cdot t + 0,000\,001\,711\,380\,853 \cdot t^2 + 0,000\,000\,005\,447\,118 \cdot t^3.$$

L'observation directe et la formule s'accordent pour indiquer dans le brome l'absence d'un maximum de densité.

En prenant pour unité le volume à 0 degré, le coefficient de la dilatation absolue du brome varie d'une manière assez notable dans l'étendue de son échelle de liquidité :

Températ. de comparaison.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
— 7°	0,001 016 027	0,000 970 234	4,72
0	0,001 038 186	0,001 038 322	0,00
63	0,001 318 677	0,001 167 673	12,94

On a calculé, au moyen de la formule précédente, de 5 degrés en 5 degrés, les volumes du brome depuis — 5 degrés jusqu'à + 63 degrés, en prenant pour unité le volume à la température de la glace fondante. On trouvera, dans le tableau qui va suivre, les résultats de ce calcul :

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
— 5°	0,994 854 172	20°	1,021 591 854	45°	1,050 680 298
0	1,000 000 000	25	1,027 109 384	50	1,056 868 655
+ 5	1,005 234 397	30	1,032 732 902	55	1,063 183 436
10	1,010 558 448	35	1,038 666 511	60	1,069 628 723
15	1,016 076 239	40	1,044 614 275	63	1,073 560 240

On a calculé également les volumes du brome de 5 degrés en 5 degrés, depuis 63 degrés, température de son ébullition, jusqu'à — 7 degrés, en prenant pour unité le volume à 63 degrés. On pourra, de cette manière, suivre avec facilité la marche de sa contraction.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
63°	1,000 000	38	0,970 822	13°	0,944 399
58	0,993 936	33	0,965 287	8	0,939 334
53	0,987 984	28	0,959 875	3	0,934 406
48	0,982 446	23	0,954 676	— 2	0,929 562
43	0,976 428	18	0,949 538	— 7	0,924 652

On voit, par l'inspection de ce tableau, que si la contraction du brome n'est pas trop irrégulière, elle est cependant assez loin d'être tout à fait uniforme. Disons néanmoins que la contraction du brome est beaucoup plus régulière que celle du chlorure de silicium, dont la température d'ébullition diffère peu de la sienne; elle est même beaucoup plus régulière que celle du protochlorure de phosphore qui bout à 78°,34, et plus régulière aussi que celle du bichlorure d'étain, dont la température d'ébullition (115°,4) surpasse de 52°,4 la température d'ébullition du brome.

Faut-il attribuer à cette plus grande régularité relative de contraction du brome une partie de la régularité que nous avons observée dans la contraction de certains bromures, et en particulier dans le bromure de silicium? Je n'oserais l'affirmer. Je me contenterai de signaler le fait, en attendant que des observations plus multipliées aient mieux établi la part d'influence de chacun des éléments des corps composés dans l'ensemble de leurs propriétés physiques.

Pour faciliter les rapprochements que l'on pourrait chercher à établir entre les propriétés physiques des liquides dont l'étude fait l'objet de ce Mémoire, je vais résumer dans un tableau quelques-uns des nombres auxquels m'a conduit l'examen de ces propriétés :

DÉSIGNATION des Liquides.	TEMPÉRATURE d'ébullition.	POIDS SPÉCIFIQUE à 0 degré.	TEMPÉRATURES de comparaison du coefficient vrai et du coefficient moyen de la dilatation.	DIFFÉRENCE de ces deux coefficients.	VARIATION α du coeffc. vrb. depuis 0 degré jusqu'à la tem- pérature T d'ébullition T du liquide.	RAPPORT de α à T.	VALEUR de $\frac{c}{T}$ (3).
Cl ₂ Ph.....	78,34	1,616 16	0,0 78,34	— 0,04 + 21,57	40,80 p. 100	0,520 9	0,001 185
Br ₂ Ph.....	175,3	2,924 89	0,0 100,0 175,3	0,00 + 9,01 + 15,58	35,73	0,203 8	0,000 799
Cl ₂ As.....	133,81	2,204 95	— 30,0 0,0 133,81	— 2,71 + 16,93	36,48	0,270 4	0,000 991
Cl ₂ Sb.....	115,4	2,267 12	— 25,0 0,0 115,4	— 1,12 + 23,03	45,42	0,393 6	0,001 160
Cl ₂ Ti.....	136,0	1,760 88	— 25,0 0,0 136,0	— 3,58 + 18,90	44,06	0,324 0	0,000 990
Cl ₂ Si.....	59,0	1,523 71	0,0 59,0	— 0,08 + 26,61	52,89	0,896 4	0,001 427
Br ₂ Si.....	153,36	2,812 8	0,0 153,36	0,40 + 44,44	26,51	0,172 9	0,000 909
C ⁴ H ¹ Cl ²	84,92	1,280 84	— 30,0 0,0 84,92	— 1,35 — 0,03 + 49,35	36,74	0,432 6	0,001 156
C ⁴ H ¹ Br ³	132,6	2,162 92 (1)	20,09 400,0 132,6	+ 44,01 + 29,09	52,53 (2)	0,466 9	0,001 003
Br.....	63,0	3,187 18	— 7,0 0,0 63,0	+ 4,72 0,00 + 12,94	27,01	0,628 7	0,001 083

(1) Ce poids spécifique a été déterminé à + 20°,79.
 (2) Le nombre 52,53 représente ici la variation du coefficient vrai de la dilatation dans l'intervalle compris entre 20°,09 et la température d'ébullition T du liquide.
 (3) c représente la contraction du liquide depuis sa température d'ébullition T jusqu'à 0 degré.

Conclusions.

Nous croyons pouvoir tirer, de l'ensemble de ce travail, les conclusions suivantes :

1° En général, deux liquides formés par la combinaison d'un élément commun avec des éléments isomorphes suivent, à partir de leurs températures d'ébullition respectives, des lois de contraction notablement différentes ; ou, en d'autres termes, des volumes égaux de liquides ainsi constitués, pris à leurs températures respectives d'ébullition, ne conservent pas leur égalité à des températures équidistantes de ces températures d'ébullition. La différence est, en général, beaucoup trop grande pour qu'on puisse l'attribuer à des causes d'erreurs dans les observations ;

2° La différence de contraction croît, et toujours dans le même sens, pour chaque groupe de liquide, à mesure qu'on s'éloigne des températures d'ébullition ;

3° Cette différence atteint quelquefois des proportions extrêmement considérables, comme dans le groupe formé par le chlorure et le bromure de silicium, où cette différence atteint la moitié de la contraction de l'un des liquides.

Enfin, on peut appliquer sans aucune restriction aux dix liquides précédents les conclusions énoncées dans mon dernier Mémoire :

1° Que le coefficient moyen de la dilatation absolue et le coefficient vrai croissent avec la température ;

2° Que le coefficient vrai surpasse toujours le

coefficient moyen aux températures supérieures à celle de la glace fondante, et que l'inverse a généralement lieu aux températures inférieures à 0 degré ;

3° Que la différence atteint quelquefois un chiffre considérable, comme, par exemple, dans le chlorure de silicium, qui nous offre une différence de près de 27 pour 100 pour un intervalle de température de 59 degrés seulement ;

4° Que le coefficient vrai éprouve quelquefois un accroissement très-considérable, comme nous le voyons dans le chlorure de silicium, dans lequel cette différence éprouve un accroissement de près de 53 pour 100 de sa valeur depuis 0 degré jusqu'à 59 degrés ;

5° Que la variation du coefficient vrai de la dilatation est plus de cinq fois plus considérable dans le chlorure de silicium que dans le bromure, pour le même intervalle de température.

L'inspection du tableau qui précède nous apprend encore qu'en général, dans chaque groupe, le liquide le plus dilatable est celui dont la température d'ébullition est la plus basse.

Cette remarque peut n'être plus vraie, elle peut même s'éloigner beaucoup de la vérité, lorsqu'il s'agit de liquides pris dans des groupes différents : ainsi, le bichlorure d'étain, qui bout à 115°,4, est plus dilatable que le protochlorure de phosphore, qui bout à 78°,34, et même que le bromure d'éthyle, qui bout à 40°,7 ; de même, le chlorure de silicium, qui bout à 59 degrés, est plus dilatable que le bromure d'éthyle, qui bout à 40°,7, et que l'iodure de méthyle, qui bout à 43°,8, etc.

Il m'a été impossible, jusqu'à présent, de trouver aucune relation simple et générale entre la dilatabilité des liquides et leurs autres propriétés physiques principales.

Au reste, il est évident pour tout le monde que l'on ne pourra se livrer, avec quelque chance de succès, à la recherche des relations d'un ordre aussi compliqué, que lorsqu'on aura étudié avec soin les principales propriétés physiques d'un très-grand nombre de liquides, et les variations que ces propriétés subissent sous l'influence de la chaleur.

Malheureusement, nous sommes encore bien pauvres en déterminations de ce genre, et il est à craindre que l'aridité naturelle des recherches de cette nature ne nous fasse désirer, pendant longtemps encore, les éléments indispensables pour la découverte de pareilles relations.

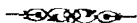
Il serait peut-être intéressant, par exemple, de comparer les chaleurs atomiques avec les dilatations atomiques; de comparer, pour chaque corps, les quantités de travail produites par la dilatation avec les quantités de chaleur qui les produisent. Mais, ici encore, une partie des éléments nous manque; nous ne possédons, jusqu'à présent, qu'un très-petit nombre de chaleurs spécifiques de liquides, déterminées, pour la plupart, par MM. Despretz, Regnault, Favre et Silbermann.

Il est à désirer que les efforts simultanés des chimistes et des physiciens viennent combler ces lacunes, et nous permettre d'attaquer les plus hautes questions de physico-chimie moléculaire.

Dans un prochain Mémoire j'exposerai les résultats auxquels m'a conduit l'étude d'un assez grand nombre

de groupes de composés liquides isomères, et de liquides dérivés les uns des autres par substitution.

J'espère aborder ensuite quelques-unes des nombreuses questions qui sont agitées depuis quelques années sur les volumes atomiques et sur les températures d'ébullition des composés organiques.



RECHERCHES
SUR LES
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES LIQUIDES
ET EN PARTICULIER
SUR LEUR DILATATION

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 15 septembre 1846 (1)).

QUATRIÈME MÉMOIRE.

La comparaison des principales propriétés physiques des oxacides anhydres avec celles des éthers auxquels ils peuvent donner naissance offrirait, sans aucun doute, de l'intérêt à plusieurs titres, et fournirait peut-être quelques données utiles pour la solution de la question, toujours pendante, des volumes spécifiques.

Cette comparaison nous aiderait peut-être à découvrir la part d'influence qui, dans l'ensemble des propriétés physiques des éthers, appartient soit à l'acide, soit à la base, si nous considérons ces composés comme résultant de la combinaison d'un

(1) Inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXI.

acide anhydre avec l'oxyde d'éthyle, ou avec les oxydes correspondants de méthyle et d'amyle. Cette comparaison offrirait encore de l'intérêt, quel que soit le point de vue sous lequel on envisage la constitution des éthers, et, en particulier, celle des éthers formés par des oxacides. Mais malheureusement, s'il est facile d'étudier les propriétés physiques des éthers de cette classe, il n'en est pas de même des acides correspondants, lorsqu'on veut les étudier à l'état anhydre; il suffit de citer l'acide sulfureux, l'acide sulfurique et l'acide carbonique, pour faire comprendre immédiatement les difficultés que peut offrir ce genre d'études.

Le peu d'étendue de leur échelle de liquidité, les conditions de température dans lesquelles se trouve cette échelle pour plusieurs d'entre eux, sans parler des dangers que peuvent offrir les observations, rendent, en général, ces dernières susceptibles d'une précision assez limitée, et, par suite, d'une importance beaucoup moindre.

C'est en présence de ces difficultés réunies que je me suis vu forcé de borner jusqu'à présent mes recherches à l'acide sulfureux et au sulfite d'oxyde d'éthyle (éther sulfureux).

J'ai hésité longtemps avant d'en publier les résultats, bien que j'y eusse apporté tous les soins possibles, parce que je les ai considérés comme des résultats trop isolés, et dont l'importance se trouvait par là beaucoup amoindrie.

Si je me décide aujourd'hui à les publier, c'est surtout dans le but d'épargner aux personnes qui pourraient se proposer le même sujet de recherches une partie de leur pénible travail.

J'ajouterai que ce travail m'a fourni l'occasion de définir, d'une manière un peu plus précise peut-être qu'on ne l'avait fait jusqu'à ce jour, quelques-unes des propriétés physiques de l'acide sulfureux.

ACIDE SULFUREUX ANHYDRE.

Pour obtenir l'acide sulfureux pur et parfaitement anhydre, on l'a préparé par le mercure et l'acide sulfurique pur et concentré. Le gaz, après avoir traversé un flacon laveur à eau, se desséchait en passant d'abord dans un flacon à trois tubulures contenant de l'acide sulfurique concentré, puis dans deux tubes en U contenant de la ponce sulfurique. Le dernier de ces tubes en U était terminé par un tube plus étroit, auquel il était soudé. Cette précaution avait pour objet d'éviter la petite quantité d'humidité qu'aurait pu abandonner un bouchon de liège.

Le tube plus étroit dont nous venons de parler était mis en communication avec un condenseur en Y, muni inférieurement d'un réservoir soudé, destiné à recevoir le liquide condensé.

L'extrémité par laquelle s'échappaient l'air contenu dans l'appareil et l'excès de gaz non condensé communiquait avec un tube à ponce sulfurique ayant pour objet d'absorber l'humidité qui aurait pu provenir de l'air ambiant pendant les intermittences de dégagement d'acide sulfureux.

La communication entre le récipient et l'appareil dessiccateur était établie au moyen d'un petit tube en laiton dans lequel s'engageaient à frottement les

deux tubes de verre, et les fuites étaient interceptées à l'aide d'un peu de mastic résineux.

Le tube en Y et le réservoir soudé à sa partie inférieure étaient plongés, chacun séparément, dans un mélange réfrigérant de neige et de chlorure de calcium cristallisé. Lorsque le tube inférieur qui sert de réservoir est presque plein, on le détache du tube en U, et on le ferme à la lampe aussitôt (1), puis on remplace le condenseur par un autre semblable.

Il va sans dire que le tube condenseur doit être préalablement desséché au moyen d'un courant d'air sec à la température de 150 ou 200 degrés,

Lorsque l'appareil fonctionne dans de bonnes conditions, on peut obtenir facilement, en moins de deux heures, trois ou quatre tubes de liquide parfaitement pur, contenant chacun une vingtaine de grammes.

L'acide sulfureux liquide obtenu de cette manière est parfaitement limpide, plus réfringent que l'eau, et doué d'une grande mobilité. Il bout à -8 degrés, sous la pression de 759^{mm} ,¹⁸; cette ébullition n'a rien de tumultueux, si l'on se borne à abandonner dans l'air ambiant le tube dans lequel se trouve ce liquide.

Si l'on verse, dans une éprouvette de verre assez mince, 15 à 20 grammes d'acide sulfureux liquide, et que la température ambiante ne dépasse pas

(1) Le réservoir dans lequel se condense le liquide est soudé au tube en U par un tube intermédiaire de la grosseur d'un petit tube à gaz ordinaire de quelques millimètres de diamètre intérieur. L'opération marche très-rapidement avec un tube en Y de 4 à 5 millimètres de diamètre.

+ 8 ou + 10 degrés centigrades, on peut conserver le liquide pendant plus de deux heures, en laissant l'éprouvette ouverte, avant qu'il disparaisse complètement. Il faut avoir soin de recouvrir de flanelle la partie du tube contenant l'acide sulfureux, pour éviter un dépôt de givre réchauffant. Il se produit alors des alternatives de cessation et de reprise d'ébullition extrêmement régulières et très-rapprochées.

L'intervalle des intermittences d'ébullition, et la quotité de l'abaissement de température qui produit ces intermittences, dépendent évidemment de la température ambiante, de l'épaisseur du tube de verre, de la masse du liquide et de sa conductibilité intérieure, de sa chaleur spécifique, et de sa chaleur latente de vapeur. Dans les circonstances dans lesquelles j'ai opéré, l'abaissement de température qui produisait les intermittences était d'environ 0°,2 à 0°,25. La température indiquée par un thermomètre plongé dans le liquide était remarquablement stationnaire à — 8 degrés pendant l'ébullition et à toutes les reprises (1), l'équilibre de température s'établissait extrêmement vite, bien que le thermomètre fût placé au centre de la masse : cette circonstance paraît indiquer dans le liquide une conductibilité très-considérable ou une chaleur spécifique très-faible.

Le poids spécifique de l'acide sulfureux liquide, à — 20°,48, est 1,4911.

L'introduction de l'acide sulfureux dans un tube

(1) On peut donc dire que l'acide sulfureux est un des liquides dont il est le plus facile de déterminer la température d'ébullition.

thermométrique ne présente aucune difficulté. On enveloppe d'un linge très-fin le réservoir du thermomètre et l'entonnoir supérieur, qu'on doit prendre un peu long, et au milieu duquel on pratique un étranglement e ; on projette sur ce linge une petite quantité d'acide sulfureux liquide, et l'on en verse ensuite dans l'entonnoir soudé à la tige du thermomètre. En chauffant un peu le réservoir pour faire sortir une partie de l'air, et en y projetant de nouveau de l'acide, on fait passer le liquide de la partie supérieure de l'entonnoir à la partie inférieure, et l'on ferme aussitôt à la lampe l'étranglement e . L'ensemble de ces manipulations dure moins d'une minute. Il est facile ensuite de remplir le réservoir et une partie de la tige, et d'enlever l'entonnoir supérieur, au-dessous duquel il est bon de pratiquer d'avance un étranglement e' (la figure ci-jointe représente le thermomètre avant l'introduction du liquide, avec les deux étranglements e, e') :



En prenant pour unité le volume à $- 25^{\circ},85$, tem-

pérature la plus basse à laquelle on ait fait des observations, on a trouvé, pour la marche de la dilatation de l'acide sulfureux, les résultats suivants :

Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
— 9,47	1,028 314 831	6	7
— 9,49	1,028 298 322	1	
— 11,14	1,025 282 424	5	
— 13,43	1,021 080 898	4	
— 22,36	1,005 615 504	3	
— 25,85	1,000 000 000	2	

La marche de la dilatation de l'acide sulfureux est assez bien représentée par la formule suivante :

$$1 + \Delta\theta = 1 + 0,001\,496\,377\,527\,0 + 0,000\,022\,337\,479\,463\,6\theta^2 - 0,000\,000\,495\,759\,153\,6\theta^3,$$

dans laquelle θ représente la différence $28^{\circ},85 - t$, et t la température d'observation, abstraction faite du signe.

Cette formule semble indiquer, pour l'acide sulfureux, l'existence d'un maximum de densité, puisque l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta\theta)}{d\theta} = 0$$

a ses racines réelles; la racine positive qui fixerait le maximum de densité très-près de 0 degré est évidemment inadmissible, puisque la substance ne serait plus naturellement à l'état liquide à cette température. Quant à la racine négative, elle sem-

blerait placer le maximum de densité vers -55 ou -56 degrés.

Mais comme les observations directes ne comprennent qu'un intervalle de température de $16^{\circ},38$, et que, d'ailleurs, ces observations ne sont pas susceptibles d'une exactitude aussi rigoureuse que celles qui sont faites sur des liquides moins volatils, je ne pense pas que les expériences qui précèdent nous autorisent suffisamment à admettre l'existence de ce maximum de densité. La formule d'interpolation qui nous le donne ne représente certainement plus la marche de la dilatation du liquide à cette température.

Une autre circonstance qui me porte encore à douter de l'existence de ce maximum de densité, c'est que Faraday, dans son intéressant travail sur la condensation des gaz, dit que l'acide sulfureux solide est plus dense que l'acide liquide.

Au moyen de la formule précédente, on a calculé, de 5 degrés en 5 degrés, le volume de l'acide sulfureux depuis -8 degrés jusqu'à -30 degrés. Le tableau qui suit représente les résultats de ce calcul :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
$- 8^{\circ}$	1,031 007 977	$- 25,00$	1,001 287 755
$- 10$	1,027 355 313	$- 25 85$	1,000 000 000
$- 15$	1,017 736 333	$- 30,00$	0,994 170 175
$- 20$	1,008 419 001	"	"

Si, au lieu de prendre, comme on vient de le faire, le volume à $-25^{\circ},85$ pour unité, on prend

pour unité le volume à — 8 degrés, température d'ébullition du liquide, on trouvera, pour exprimer la marche de sa concentration, les nombres suivants :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 8°	1,000 000	— 25,00	0,974 474
— 10	0,996 457	— 25,85	0,969 925
— 15	0,987 128	— 30,00	0,964 270
— 20	0,979 060	''	''

La grandeur de cette contraction n'a rien d'extraordinaire ; et, si nous la comparons à celle de quelques-uns des liquides les plus dilatables parmi ceux qui ont été étudiés jusqu'à ce jour, nous trouvons que, pour un intervalle de température de 22 degrés, compté à partir de sa température d'ébullition,

L'acide sulfureux se contracte de 0,035 730 et bout à — 8°,0
 Le chlorure de silicium, de . . . 0,035 852 +59°,0
 Le chlorure d'éthyle, de 0,033 050 +11°,0
 L'éther se contracte de 0,034 941 35°,5

Cette comparaison semble donc confirmer l'opinion que j'avais émise dans un précédent Mémoire, qu'en général, la dilatabilité et la volatilité ne paraissent pas être des propriétés du même ordre, bien qu'elles aient l'une et l'autre leur origine dans la répulsion mutuelle des molécules des corps. Nous voyons ici, en effet, deux liquides avoir sensiblement la même dilatabilité, quoiqu'il y ait entre leurs températures d'ébullition une différence de 67 degrés.

La comparaison du coefficient vrai de la dilatation de l'acide sulfureux avec son coefficient moyen donne les résultats suivants, lorsqu'on prend pour unité son volume à $-25^{\circ},85$:

Température.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
— $8^{\circ},00$	0,001 819 947	0,001 737 142	4,77
— $25^{\circ},85$	0,001 496 377	0,001 496 201	0,01

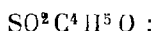
ÉTHER SULFUREUX.

MM. Ebelmen et Bouquet ont eu l'obligeance de me confier, pour ces recherches, une partie de l'éther sulfureux qu'ils avaient préparé pour leur intéressant travail sur ce composé.

Comme l'échantillon qu'ils ont mis à ma disposition avait été analysé par eux avec le plus grand soin, je me suis trouvé dispensé d'en faire l'analyse. Ces deux habiles chimistes ont trouvé, pour la composition de l'éther sulfureux :

Carbone	34,46
Hydrogène.	7,62
Oxygène.	34,84
Soufre	23,08

La théorie indique, d'après la formule :



Carbone	34,77
Hydrogène.	7,28
Oxygène.	34,77
Soufre	23,18

Je me suis borné à en déterminer la température d'ébullition et le poids spécifique à 0 degré.

L'éther sulfureux bout à 160°,3 sous la pression de 763^{mm},76.

Son poids spécifique, à 0 degré, est 1,10634. Il conserve sa liquidité à — 13 degrés.

L'étude de sa dilatation a donné les résultats suivants :

<i>Première série.</i>			
Température.	Volume.	N° des observations.	N° du thermomètre.
10,82	1,010 905 910	1	A
27,03	1,027 644 668	2	
50,07	1,052 757 775	3	
75,85	1,082 664 372	4	
92,06	1,102 705 843	5	
<i>Deuxième série.</i>			
91,99	1,102 601 747	1	A
124,72	1,143 958 480	2	
149,90	1,177 614 738	3	
160,07	1,192 999 515	4	

L'ensemble de ces résultats se laisse représenter avec beaucoup d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,000\ 993\ 479\ 325 \cdot t + 0,000\ 001\ 090\ 388\ 544 \cdot t^2 + 0,000\ 000\ 001\ 539\ 392 \cdot t^3,$$

qui paraît indiquer que ce liquide n'a pas de

maximum de densité, puisque l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_x)}{dx} = 0$$

a ses deux racines imaginaires; cette conséquence est vérifiée, du reste, par l'observation directe entre 0 degré et 160 degrés.

En prenant pour unité le volume de l'éther sulfureux à 0 degré, on en a calculé, au moyen de la formule précédente, le volume de 5 degrés en 5 degrés, depuis -20 degrés jusqu'à +160°,3. Les résultats de ce calcul sont consignés dans le tableau suivant :

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
— 20 ^o	0,980 555 253	45 ^o	1,047 054 890	110 ^o ,0	1,124 525 358
— 15	0,985 337 952	50	1,052 592 361	115,0	1,131 014 733
— 10	0,990 172 707	55	1,057 995 915	120,0	1,137 579 166
— 5	0,995 059 671	60	1,063 866 568	125,0	1,144 218 861
0	1,000 000 000	65	1,069 606 803	130,0	1,150 961 930
5	1,004 994 849	70	1,075 414 453	135,0	1,157 879 521
10	1,010 045 371	75	1,081 293 744	140,0	1,164 682 904
15	1,015 152 721	80	1,087 245 000	145,0	1,171 372 950
20	1,020 318 057	85	1,093 269 168	150,0	1,178 151 088
25	1,025 542 429	90	1,099 367 501	155,0	1,185 918 388
30	1,030 826 302	95	1,005 541 126	160,0	1,192 975 964
35	1,036 173 512	100	1,111 791 209	160,3	1,193 374 034
40	1,041 572 316	105	1,118 118 930	"	"

On a de même calculé les volumes de l'éther sulfureux de 5 degrés en 5 degrés, depuis 160°,3

jusqu'à $-19^{\circ},7$, en prenant pour unité son volume à $160^{\circ},3$; on a obtenu ainsi :

DISTANCE du point d'ébulli- tion.	VOLUME.	DISTANCE du point d'ébulli- tion.	VOLUME.	DISTANCE du point d'ébulli- tion.	VOLUME.
0°	1,000 000	65°	0,926 717	130°	0,864 063
5	0,994 299	70	0,921 537	135	0,859 638
10	0,987 627	75	0,916 427	140	0,855 252
15	0,981 906	80	0,911 375	145	0,850 920
20	0,976 297	85	0,906 383	150	0,846 638
25	0,970 600	90	0,901 454	155	0,842 403
30	0,964 814	95	0,896 583	160	0,838 244
35	0,959 199	100	0,891 779	165	0,834 071
40	0,953 586	105	0,887 045	170	0,829 969
45	0,948 076	110	0,882 318	175	0,825 913
50	0,942 637	115	0,877 671	180	0,821 909
55	0,937 264	120	0,873 075	"	"
60	0,931 959	125	0,868 546	"	"

En comparant le coefficient vrai de la dilatation absolue de l'éther sulfureux avec son coefficient moyen, on trouve :

Coefficient moyen.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différ. p. 100.
0°,0	0,000 990 479	0,000 993 518	- 0,30
100°,0	0,001 257 739	0,001 157 912	+ 11,12
160°,3	0,001 461 725	0,001 205 933	+ 17,50

Depuis la température de la glace fondante jusqu'à celle de son ébullition, l'éther sulfureux éprouve donc une variation de 47,58 pour 100 dans la valeur du coefficient vrai de sa dilatation.

La différence de 17,50 pour 100 que l'on observe entre le coefficient vrai et le coefficient moyen, à 160°,3, est beaucoup moins considérable que celle que nous avons obtenue pour plusieurs autres liquides, dans un intervalle de température beaucoup plus restreint.

Si nous comparons maintenant la contraction de l'acide sulfureux anhydre avec celle de son éther, en prenant pour point de départ leurs températures d'ébullition respectives, nous trouverons que la contraction de l'acide est beaucoup plus rapide que celle de l'éther; car, pour un intervalle de 22 degrés, l'acide sulfureux se contracte de 0,035 730 de son volume, tandis que, pour le même intervalle, l'éther sulfureux se contracte de 0,025 982 seulement.

Le rapport de ces deux contractions est, à peu de chose près, celui de 11 à 8.

Ce rapport n'est pas constant aux différents degrés de l'échelle de comparaison; car, pour un intervalle de température moitié moindre, c'est-à-dire pour un intervalle de 11 degrés comptés depuis les températures d'ébullition, l'acide se contracte de 0,019 326 de son volume, et l'éther, de 0,013 517.

Le nouveau rapport surpasse celui de 10 à 7, et, par suite, surpasse le précédent de plus de 4 pour 100.

Pour un intervalle de température de 7 degrés seulement, compté depuis la même origine, le rapport est encore plus grand, puisque, dans cet intervalle, l'acide sulfureux se contracte de 0,002 872 de son volume, et l'éther sulfureux de 0,008 370 seulement.

Le rapport surpasse ici, on le voit, celui de 12 à 8, et, par conséquent, surpasse le premier de plus de 9 pour 100.

Si nous comparons encore les volumes spécifiques de l'éther sulfureux et de l'acide sulfureux anhydre à leurs températures d'ébullition respectives, nous trouvons :

Pour le volume spécifique de l'éther sulfureux.	931,5
Pour celui de l'acide sulfureux	274,8

La différence 656,7 représente, à 8 unités près, le volume spécifique de l'éther ordinaire, que j'ai trouvé égal à 664,8 par des expériences directes. En d'autres termes, le volume spécifique de l'éther sulfureux représente, à 8 unités près, la somme des volumes spécifiques de ses deux composants, chacun de ces volumes spécifiques étant pris à la température d'ébullition du liquide auquel il appartient; au lieu du nombre 931,5 donné par l'expérience directe pour l'éther sulfureux, la somme des volumes spécifiques des deux composants donne 939,6. La différence s'élève à moins de 1 pour 100.

J'ignore jusqu'à quel point il serait exact de généraliser ce fait particulier, en disant que le volume spécifique d'un éther quelconque, résultant de la combinaison de l'oxyde d'éthyle avec un oxacide quelconque, représente la somme des volumes spécifiques de l'oxyde d'éthyle et de l'acide anhydre, en prenant pour chacune de ces substances le volume spécifique à sa température d'ébullition; mais je pense que cette question mériterait toute l'attention des savants qui pourront se proposer d'étendre leurs recherches à d'autres oxydes oxygénés.



RECHERCHES
SUR LES
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES LIQUIDES
ET EN PARTICULIER
SUR LEUR DILATATION.

CINQUIÈME MÉMOIRE (1).

Dans plusieurs Mémoires précédents, que j'ai eu l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie, j'ai examiné successivement les principaux alcools, leurs éthers correspondants et les liquides formés par la combinaison d'un élément commun et d'éléments simples ou composés considérés comme isomorphes.

Les résultats nouveaux auxquels m'avaient conduit ces recherches m'ont paru assez intéressants pour mériter d'être complétés par de nouvelles recherches sur d'autres classes de liquides.

Parmi les substances qui méritaient, sous ce rapport, un examen particulier, se présentaient naturellement les substances *isomères*, ces composés qui,

(1) Inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXI.

avec la même composition élémentaire, nous offrent souvent des caractères si remarquablement différents. Ce qui ajoutait encore à l'intérêt que pouvait offrir cette étude, c'est que M. Hermann Kopp et d'autres physiciens avaient admis, *a priori*, que les liquides isomères doivent suivre la même loi de contraction à partir de leurs températures d'ébullition.

Parmi les groupes, chaque jour plus nombreux, de substances qui appartiennent à cette catégorie, nous en trouvons qui sont formés de corps dont les caractères différenciels sont assez peu tranchés, assez peu nombreux, tandis qu'ils ont un assez grand nombre de propriétés communes.

Il en est d'autres, au contraire, qui comprennent des substances n'ayant guère de commun que la composition élémentaire.

C'est ainsi que l'on s'accorde à attribuer, à plusieurs essences isomères de l'essence de térébenthine, même température d'ébullition, même poids spécifique de vapeur, etc., tandis que l'aldéhyde et l'acide butyrique monohydraté n'ont guère de commun que les éléments semblables qui les constituent par égales proportions pondérales. Entre ces groupes extrêmes, dont les derniers sont formés de substances si nettement différenciées, et dont les premiers nous offrent des matières qui ne diffèrent, en quelque sorte, que par un petit nombre de caractères purement organoleptiques, la chimie peut nous en fournir d'autres intermédiaires dans lesquels nous trouvons des substances douées tout à la fois d'un assez grand nombre de caractères communs et d'un assez grand nombre de propriétés physiques ou chimiques différentes. Tel est, par exemple, le groupe

formé par la liqueur des chimistes hollandais et par le chlorure d'éthyle monochloré : ces deux liquides ont sensiblement la même odeur ; ils offrent le même mode de condensation à l'état de vapeur, etc. ; mais, d'un autre côté, leurs températures d'ébullition sont différentes ; ils ne se comportent pas de la même manière avec une dissolution alcoolique de potasse, qui enlève au premier les éléments d'un équivalent d'acide chlorhydrique, et qui n'exerce pas d'action sensible sur le second, etc.

Il y avait donc réellement quelque intérêt à étudier comparativement, avec tout le soin possible, quelques-unes des propriétés physiques fondamentales des liquides appartenant à certain nombre de groupes de ces divers genres de substances isomères, et à étudier en particulier leur dilatation et leur contraction, pour voir si leur étude établirait de nouveaux points de rapprochement entre les substances qui appartiennent à un même groupe, ou si, au contraire, il en résulterait, pour ces substances, de nouveaux caractères distinctifs.

Comme dans mes précédentes recherches, j'ai eu soin de vérifier, par l'analyse, la pureté des liquides que je devais employer ; cette vérification était indispensable, attendu que la complète purification de quelques-unes de ces substances offrait une certaine difficulté.

J'ai abandonné ou ajourné l'examen de celles dont la pureté ne m'a pas paru satisfaisante, ou que leur altération trop facile ne permettait pas de purifier assez complètement.

L'excellent travail de Regnault sur les dérivés chlorés de la liqueur des Hollandais et du chlorure

d'éthyle a été pour moi un précieux auxiliaire pour la préparation de ces substances, qui m'ont fourni plusieurs groupes de composés isomères, et j'ai même été assez heureux pour obtenir, dans la série des dérivés de la liqueur des Hollandais, un terme qui vient la compléter, le composé C_4HCl_3 qui n'a été décrit ni par Regnault, ni par Laurent dans leurs intéressants travaux sur cette série de composés.

J'ai suivi, pour étudier la dilatation, la température d'ébullition et le poids spécifique des liquides que j'ai examinés dans ce travail, les méthodes d'observation et de calcul que j'ai décrites dans un précédent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XIX, page 194).

Je partagerai en trois sections les divers groupes de liquides isomères que je me proposais d'étudier :

La première section comprendra les groupes formés de liquides dont la température d'ébullition et le poids spécifique de vapeur sont différents ;

La seconde comprendra les groupes formés de liquides ayant même poids spécifique à l'état de vapeur et des températures d'ébullition différentes ;

Enfin, la troisième comprendra les groupes formés de liquides auxquels on attribue le même poids spécifique de vapeur et la même température d'ébullition.

Première section.

- | | |
|-------------------------|--|
| 1 ^{er} groupe. | { Aldéhyde ;
Acétate d'oxyde d'éthyle. |
| 2 ^e groupe. | { Aldéhyde ;
Acide butyrique monohydraté. |

Deuxième section.

- | | | |
|-------------------------|---|-------------------------------------|
| 1 ^{er} groupe. | { | Acétate d'oxyde d'éthyle; |
| | { | Acide butyrique monohydraté. |
| 2 ^e groupe. | { | Liqueur des Hollandais; |
| | { | Chlorure d'éthyle monochloré. |
| 3 ^e groupe. | { | Liqueur des Hollandais monochlorée; |
| | { | Chlorure d'éthyle bichloruré. |
| 4 ^e groupe. | { | Liqueur des Hollandais bichlorurée; |
| | { | Chlorure d'éthyle trichloré. |
| 5 ^e groupe. | { | Liqueur des Hollandais trichlorée; |
| | { | Chlorure d'éthyle quadrichloré. |
| 6 ^e groupe. | { | Acétate d'oxyde de méthyle; |
| | { | Formiate d'oxyde d'éthyle. |

Troisième section.

- Térébène;
- Essence de térébenthine;
- » de citron;
- » d'élémi.

Le temps m'a manqué, jusqu'ici, pour préparer dans un état de satisfaisante pureté le chlorure d'éthyle trichloré et le chlorure d'éthyle quadrichloré, de sorte que l'étude des groupes nos 4 et 5 a dû être ajournée.

Je ferai la même remarque pour les liquides qui forment la troisième section.

Ce travail, par suite des lacunes que je viens d'indiquer, n'est pas aussi complet que je l'aurais désiré; mais comme j'ignore quand il me sera permis de le compléter, j'ai pensé que, malgré ses imperfections, il ne serait peut-être pas tout à fait in-

digne de fixer un moment l'attention de l'Académie et celle des savants qui s'occupent de philosophie chimique.

PREMIÈRE SECTION. — *Liquides isomères différant par leur température d'ébullition et par leur poids spécifique à l'état de vapeur.*

PREMIER GROUPE : I. ALDÉHYDE. — Pour préparer cette substance, on a distillé à une douce chaleur un mélange de 6 parties (en poids) d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 d'alcool à 0,80 et 6 parties de bioxyde de manganèse finement pulvérisé; le produit de cette distillation a été recueilli au moyen d'un récipient en U tubulé inférieurement (tube en Y) refroidi avec de la glace, ou mieux avec un mélange de neige et de sel pilé.

Le liquide, condensé dans une fiole adaptée à la tubulure inférieure du récipient, a été rectifié deux fois de suite sur du chlorure de calcium, à une douce chaleur. L'aldéhyde brut, ainsi obtenu, a été mélangé avec de l'éther et saturé de gaz ammoniac sec; il s'en est séparé des cristaux qu'on a lavés avec de l'éther et séchés à l'air. On a fait passer de nouveau l'ammoniaque dans les eaux mères; il s'en est séparé une nouvelle, mais beaucoup plus petite quantité d'aldéhydats d'ammoniaque cristallisé, qu'on a réuni au produit de la première cristallisation.

Pour extraire l'aldéhyde de ces cristaux, on les a dissous dans leur poids d'eau, et l'on a chauffé doucement le mélange au bain-marie avec les trois quarts de son poids d'acide sulfurique ordinaire,

préalablement étendu de son poids d'eau. Le produit de cette distillation, recueilli au moyen d'un condenseur en Y entouré d'un mélange réfrigérant, a été rectifié ensuite sur du chlorure de calcium récemment rougi au feu.

Il faut avoir soin, pendant la distillation, que la température du bain-marie, dans lequel est plongée la cornue, ne s'élève pas au-dessus de 30 ou 35 degrés centigrades. On obtient ainsi un liquide très-volatil, parfaitement limpide et incolore, doué d'une odeur pénétrante, éthérée, un peu suffocante lorsqu'on en respire une quantité un peu considérable.

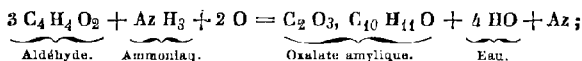
L'aldéhyde bout à 22 degrés sous la pression de 758^{mm},22.

Son poids spécifique à 0 degré est 0,805 51.

Un abaissement de température de — 25 degrés ne paraît pas changer d'une manière appréciable sa grande mobilité.

Exposé à l'air, et surtout en présence d'une certaine quantité d'eau et d'ammoniaque, l'aldéhyde s'altère assez promptement, et dégage parfois, à une certaine époque de sa décomposition, une odeur de punaise tout à fait caractéristique. Se produirait-il, dans cette circonstance, de l'oxalate amylique de M. Balard (1) ? Je n'oserais l'affirmer positivement,

(1) Cette transformation de l'aldéhyde en oxalate amylique, sous l'influence de l'oxygène de l'air, et en présence de l'ammoniaque, ne paraît pas impossible *a priori*; elle pourrait se formuler ainsi :



mais je m'empresse d'ajouter que ce mode de transformation ne saurait être établi sur une observation aussi superficielle.

mais j'ai dû signaler le fait, en me réservant de revenir plus tard sur cette singulière transformation.

Dans des tubes de verre parfaitement secs et bien fermés à la lampe, l'aldéhyde paraît se conserver *indéfiniment*; du moins, l'échantillon qui m'en reste aujourd'hui, préparé en avril 1846, a déjà plus de trente années d'existence.

Nous avons été à même de constater depuis, dans un travail qui nous est commun avec M. Puchot et en opérant sur *plus d'un hectolitre* de matière, plusieurs des transformations diverses qui peuvent se manifester dans l'aldéhyde.

L'analyse de l'aldéhyde dont je me suis servi m'a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},4625 de matière ont donné 0,922 75 d'acide carbonique et 0,384 25 d'eau ;

II. 0^{gr},501 de la même substance ont fourni 0,998 25 d'acide carbonique et 0,418 75 d'eau.

Comparant ces résultats de l'analyse avec ceux du calcul d'après la formule



on trouve :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.	54,42	54,34	54,54
Hydrogène	9,23	9,28	9,09
Oxygène	36,35	36,38	36,37

L'étude de la dilatation de l'aldéhyde a conduit aux résultats qui suivent :

<i>Première série d'observations.</i>			
Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
12,07	1,021 331 444	1	} 37
16,54	1,029 945 801	3	
21,32	1,038 752 989	2	
<i>Deuxième série d'observations.</i>			
- 12,50	0,980 534 520	2	} A
- 20,69	0,968 844 617	1	

La marche de la dilatation de l'aldéhyde est assez bien représentée par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\ 653\ 523\ 137 \cdot t + 0,000\ 008\ 506\ 041\ 328 \cdot t^2 + 0,000\ 000\ 064\ 258\ 431 \cdot t^3.$$

Cette formule semble indiquer, pour l'aldéhyde, l'absence d'un maximum de densité; l'observation directe paraît confirmer cette conclusion, lorsqu'on fait varier la température avec une extrême lenteur depuis - 25 degrés jusqu'à 0 degré, puis de 0 degré à 21°,32.

En comparant, à diverses températures, le coefficient vrai de la dilatation absolue de l'aldéhyde avec son coefficient moyen, on trouve :

Températ.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100
A-40°	0,001 281 480	0,001 287 062	- 0,44
A 0°	0,001 653 523	0,001 655 130	- 0,10
A+22°	0,002 121 090	0,001 827 064	+ 13,87

C'est, après l'acide carbonique, le plus dilatable de tous les liquides dont l'étude ait été faite sous ce point de vue.

On a calculé de 5 degrés en 5 degrés, au moyen de la formule précédente, le volume de l'aldéhyde depuis - 40 degrés jusqu'à + 22 degrés, en prenant pour unité son volume à 0 degré. On trouvera dans le tableau suivant les résultats de ce calcul :

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
-40°	0,943 356 201	15°	0,976 894 142	+ 10°	1,017 450 093
-35	0,949 791 511	-10	0,984 251 115	+ 15	1,026 633 576
-30	0,956 314 755	- 5	0,991 937 003	+ 20	1,035 981 072
-25	0,962 974 161	- 0	1,000 000 000	+ 22	1,040 195 404
-20	0,969 817 886	5	1,008 488 299	"	"

On a inscrit de même, dans le tableau qui suit, les volumes de l'aldéhyde calculés de 5 degrés en 5 degrés depuis + 22 degrés jusqu'à - 38 degrés, en prenant pour unité son volume à 22 degrés (température de son ébullition).

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
22°	1,000 000	- 3°	0,956 707	-28°	0,921 922
17	0,990 557	- 8	0,949 174	-33	0,915 598
12	0,981 666	-13	0,941 975	-38	0,909 378
7	0,972 965	-18	0,935 064	"	"
2	0,964 622	-23	0,928 395	"	"

La contraction de l'aldéhyde depuis 22 degrés jusqu'à zéro, c'est-à-dire pour un intervalle de température de 22 degrés compté à partir de sa température d'ébullition, *surpasse de beaucoup la contraction qu'éprouvent tous les autres liquides connus, pour un même intervalle de température compté à partir de leurs températures d'ébullition respectives* (1). Elle dépasse d'environ 10 pour 100 celles de l'acide sulfureux anhydre liquide et du chlorure de silicium, et elle est égale à environ *neuf fois celle du mercure*.

Cette contraction s'élève à plus de la moitié de celle que l'air éprouve dans les mêmes circonstances ; car la contraction de l'air qui passe de 22 degrés à 0 degré est 0,074 7 de son volume à 22 degrés, celle de l'aldéhyde s'élève à 0,038 7.

2. ACIDE BUTYRIQUE MONOHYDRATÉ.—C'est à l'obligeance de M. Pelouze que je dois l'acide butyrique monohydraté qui m'a servi dans le cours de ces recherches.

Cet acide avait été obtenu par la fermentation butyrique du sucre, et j'ai été à même de reconnaître, avec la plus grande facilité, sur cet échantillon, les principales propriétés qui lui ont été assignées par MM. Pelouze et Gélis dans leur intéressant travail bien connu des chimistes.

Bien que la température d'ébullition de cet échantillon fût parfaitement constante, j'ai cru devoir, par surcroît de précaution, rejeter les premières et

(1) Nous laissons ici de côté l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, dont la dilatation n'a pas encore été étudiée avec une exactitude suffisante.

les dernières gouttes fournies par la distillation à laquelle il fut soumis.

Le liquide obtenu pendant la partie intermédiaire de cette opération était parfaitement incolore, et bouillait à 163 degrés sous la pression 750^{mm},55. Poids spécifique à 0 degré, 0,981 65.

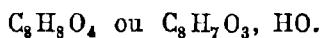
Vers 220 degrés, c'est-à-dire à une température à laquelle sa tension de vapeur ne doit pas encore être très-considérable, il se transforme complètement en vapeur dans un espace égal à quatre fois environ le volume qu'il occupait à l'état liquide.

Une combustion, faite avec tout le soin possible, a donné les résultats suivants :

Matière employée, 0^{gr},453 ; acide carbonique produit, 0,903, représentant 0,2463 ou 54,37 pour 100 de carbone.

Eau 0^{gr},373 équivalant à 9,16 pour 100 d'hydrogène.

Comparons ces résultats numériques avec ceux que donnerait la formule



	Analyse.	Calcul.
Carbone	54,37	54,54
Hydrogène	9,16	9,09
Oxygène	36,47	36,37

Mon but n'était pas, on le pense bien, de contrôler l'exactitude de la formule proposée par MM. Pelouze et Gélis, mais de m'assurer, au contraire, de la pureté du liquide dont je voulais me servir; et,

sous ce rapport, on voit que la matière ne laissait rien à désirer (1).

L'observation de la marche de la dilatation de l'acide butyrique a conduit aux résultats qui suivent, en prenant pour unité son volume à zéro.

<i>Première série d'observations.</i>			
Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
11,89	1,012 308 296	1	37
30,52	1,032 305 912	2	
51,25	1,055 694 117	3	
69,15	1,075 100 095	4	
99,38	1,113 759 810	5	
<i>Deuxième série d'observations.</i>			
100,03	1,114 357 232	3	37
118,37	1,138 457 240	1	
141,37	1,171 407 867	2	
149,54	1,183 541 535	5	
161,02	1,201 009 799	4	

La marche de la dilatation de l'acide butyrique est représentée avec beaucoup d'exactitude par une expression de la forme

$$1 + \Delta^t = 1 + at + bt_2 + ct_3,$$

(1) J'ai eu, depuis, quelques motifs pour croire que cet échantillon d'acide butyrique pouvait contenir un mélange d'autres substances dont la composition chimique se compensait à l'analyse centésimale.

dans laquelle on ferait, depuis 0 degré jusqu'à 100 degrés,

$$\begin{aligned} a &\cong 0,001\ 025\ 730\ 402 \\ b &\cong 0,000\ 000\ 837\ 605\ 462 \\ c &\cong 0,000\ 000\ 003\ 469\ 347 \end{aligned}$$

et depuis 100 degrés jusqu'à 163 degrés,

$$\begin{aligned} a &\cong 0,001\ 030\ 405\ 611 \\ b &\cong 0,000\ 000\ 818\ 892\ 393 \\ c &\cong 0,000\ 000\ 003\ 332\ 144 \end{aligned}$$

En prenant pour unité son volume à 0 degré, l'acide butyrique monohydraté présente des variations assez considérables dans son coefficient de dilatation absolue, entre 0 degré et 163 degrés; voici l'expression des variations du coefficient vrai et du coefficient moyen :

A zéro, la valeur du coefficient vrai est 0,001 025 730,
Celle du coefficient moyen, 0,001 028 432 ;

A 100 degrés, la valeur du coefficient vrai est 0,001 294 148,
Celle du coefficient moyen, 0,001 144 695 ;

A 163 degrés, la valeur du coefficient vrai est 0,001 598 958,
Celle du coefficient moyen, 0,001 252 417.

Le coefficient vrai de la dilatation absolue de cette substance éprouve donc, dans cet intervalle de température, un accroissement de plus de 55 pour 100 de sa valeur primitive.

Volumes de l'acide butyrique monohydraté, calculés de 5 en 5 degrés, depuis 0 degré jusqu'à 163 degrés, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	60°	1,065 308 583	120°	1,140 999 668
5	1,005 150 010	65	1,071 164 138	125	1,148 080 613
10	1,010 344 534	70	1,077 095 381	130	1,155 112 730
15	1,015 585 926	75	1,083 136 167	135	1,162 204 019
20	1,020 905 159	80	1,089 195 412	140	1,169 450 480
25	1,026 166 763	85	1,095 369 396	145	1,176 761 406
30	1,031 806 773	90	1,101 629 494	150	1,184 211 906
35	1,037 074 979	95	1,107 978 308	155	1,191 795 247
40	1,042 660 808	100	1,114 469 521	160	1,199 477 005
45	1,048 170 163	105	1,120 952 494	163	1,204 143 940
50	1,053 814 203	110	1,127 583 071	"	"
55	1,059 526 140	115	1,134 312 751	"	"

Volumes de l'acide butyrique, calculés de 5 en 5 degrés, depuis 163 degrés jusqu'à 0 degré, en prenant pour unité son volume 163 degrés, température de son ébullition.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
163°	1,000 000	108°	0,934 222	53°	0,878 052
158	0,993 572	103	0,928 759	48	0,872 281
153	0,987 253	98	0,923 372	43	0,866 639
148	0,980 982	93	0,918 029	38	0,861 039
143	0,974 831	88	0,912 785	33	0,855 466
138	0,968 781	83	0,907 615	28	0,850 986
133	0,962 844	78	0,902 526	23	0,850 500
128	0,956 946	73	0,897 501	18	0,846 059
123	0,951 089	68	0,892 521	13	0,841 668
118	0,945 339	63	0,887 620	8	0,837 330
113	0,939 772	58	0,882 814	3	0,833 035
				0	0,830 465

Comparons maintenant la marche de la contraction de l'aldéhyde et celle de l'acide butyrique monohydraté. Voici ce que nous donne cette comparaison, en prenant pour points de départ leurs températures d'ébullition respectives :

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME de l'aldéhyde.	VOLUME de l'acide butyrique.	DIFFÉRENCE.
0°	1,000 000	1,000 000	0,000 000
5	0,990 557	0,993 572	0,003 015
10	0,981 666	0,987 233	0,005 567
15	0,972 965	0,980 982	0,008 017
20	0,964 622	0,974 831	0,010 209
25	0,956 707	0,968 781	0,012 074
30 ²	0,949 174	0,962 814	0,013 640
35	0,741 975	0,956 946	0,014 971
40	0,935 064	0,951 089	0,016 025
45	0,928 395	0,945 339	0,016 944
50	0,921 922	0,939 772	0,017 850
55	0,915 598	0,934 222	0,018 624
60	0,909 378	0,928 759	0,019 381

On voit, par ces nombres comparatifs, que l'aldéhyde et l'acide butyrique monohydraté sont bien loin de suivre la même loi de contraction, à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

Cette différence, constamment croissante, s'élève de 24 à 47 pour 100 de la valeur de la contraction propre de l'acide butyrique, et dépasse de beaucoup

les erreurs que l'on pourrait commettre dans les observations les plus grossières.

DEUXIÈME GROUPE. — Ce groupe est formé de l'aldéhyde et de l'acétate d'oxyde d'éthyle dont nous avons décrit la dilatation et mentionné plusieurs des propriétés dans un précédent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XIX, page 210).

Contraction comparative de l'aldéhyde et de l'acétate d'oxyde d'éthyle, en prenant pour point de départ leurs températures d'ébullition respectives.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME de l'aldéhyde.	VOLUME de l'acétate d'oxyde d'éthyle.	DIFFÉRENCE.
0•	1,000 000	1,000 000	0,000 000
5	0,990 557	0,992 152	0,001 595
10	0,981 666	0,984 640	0,002 974
15	0,972 965	0,977 214	0,004 249
20	0,964 622	0,969 974	0,005 352
25	0,956 707	0,962 881	0,006 164
30	0,949 174	0,955 926	0,006 752
35	0,941 975	0,949 113	0,007 138
40	0,935 064	0,942 145	0,007 381
45	0,928 395	0,935 916	0,007 521
50	0,921 922	0,929 524	0,007 602
55	0,915 598	0,923 272	0,007 674
60	0,909 378	0,917 156	0,007 778

L'inspection des nombres inscrits dans ce tableau montre clairement que l'aldéhyde et l'acétate d'oxyde d'éthyle, bien que doués de la même composition chimique élémentaire, suivent des lois de contraction très-notablement différentes, pour des intervalles égaux de température.

La différence que l'on observe, et l'accroissement régulier de cette différence qui, sans être aussi grande que dans le groupe qui précède, n'en atteint pas moins une valeur qui s'élève de 9,5 à 20 pour 100 de la contraction propre de l'acétate éthylique, ne permettent guère non plus d'attribuer cette différence à de simples erreurs d'observation.

L'étude à laquelle nous venons de nous livrer nous apprend que *des liquides isomères, n'ayant ni même poids spécifique de vapeur, ni même température d'ébullition, ne suivent pas la même loi de contraction à partir de leurs températures d'ébullition respectives.*

Voyons maintenant s'il en sera de même dans les groupes de liquides dont les caractères différentiels sont moins nombreux, et dont, au contraire, les caractères communs sont plus multipliés.

DEUXIÈME SECTION. — *Liquides isomères offrant le même mode de condensation, et, par suite, ayant même densité de vapeur, mais ne possédant pas la même température d'ébullition.*

TROISIÈME GROUPE. — 1. ACIDE BUTYRIQUE MONOHY-
DRATÉ. — 2. ACÉTATE D'OXYDE D'ÉTHYLE.

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME de l'acide butyrique.	VOLUME de l'acétate d'oxyde d'éthyle.	DIFFÉRENCE.
0°	1,000 000	1,000 000	0,000 000
5	0,993 572	0,992 152	0,001 420
10	0,987 233	0,984 640	0,002 593
15	0,980 982	0,977 214	0,003 768
20	0,974 831	0,969 974	0,004 857
25	0,968 781	0,962 881	0,005 900
30	0,962 814	0,955 926	0,006 888
35	0,956 946	0,949 413	0,007 833
40	0,951 089	0,942 445	0,008 644
45	0,945 339	0,935 916	0,009 423
50	0,939 772	0,929 524	0,010 248
55	0,934 222	0,923 272	0,010 950
60	0,928 759	0,917 156	0,011 603
65	0,923 372	0,911 177	0,012 195
70	0,918 029	0,905 332	0,012 697
75	0,912 785	0,899 621	0,013 164
80	0,907 615	0,894 043	0,013 572
85	0,902 526	0,888 598	0,013 928
90	0,897 501	0,883 282	0,014 219
95	0,892 521	0,878 098	0,014 423
100	0,887 620	0,873 042	0,014 578
105	0,882 814	0,868 414	0,014 700
110	0,878 052	0,863 313	0,014 739

L'acide butyrique monohydraté et l'acétate d'oxyde d'éthyle, bien qu'ayant même poids spécifique de vapeur, ne suivent donc pas non plus la même loi de contraction, puisque nous trouvons, dans les contractions qu'éprouvent ces deux substances pour des intervalles égaux de température, des différences qui s'élèvent de 13 à 22 pour 100 de la contraction propre de l'acide butyrique.

Cette différence totale croît toujours dans le même sens, et son chiffre élevé surpasse de beaucoup les erreurs possibles.

Est-ce là un fait particulier que l'on puisse attribuer à la différence de nature chimique des deux substances dont l'une est un acide, et dont l'autre est un éther? C'est ce que va nous apprendre l'étude des groupes suivants, dans lesquels on s'accorde à reconnaître un air de famille assez prononcé.

QUATRIÈME GROUPE. — 1. LIQUEUR DES HOLLANDAIS.

2. CHLORURE D'ÉTHYLE MONOCHLORÉ.

1. *Liqueur des Hollandais.* — Les propriétés principales de la liqueur des Hollandais, et les lois de sa dilatation, ont été décrites dans un précédent Mémoire (voir page 212) inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XX, page 37.

2. *Chlorure d'éthyle monochloré.* — J'ai suivi à très-peu de choses près, pour la préparation de cette substance, le procédé qui a été décrit par Regnault (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série,

tome LXXI), c'est-à-dire que j'ai fait réagir, dans un ballon à pointe, et sous l'influence des rayons solaires, le chlorure d'éthyle et le chlore, de telle sorte que ce dernier n'arrivât jamais en excès.

J'ai préféré, pour préparer le chlorure d'éthyle, l'emploi de l'alcool saturé de gaz acide chlorhydrique à celui d'un mélange d'alcool et d'acide liquide, parce que j'ai remarqué que l'acide sulfurique des flacons laveurs destinés à absorber l'alcool entraîné se colore alors beaucoup moins, sans doute parce que la réaction est plus complète (1).

Après avoir bien lavé le produit éthéré avec de l'eau distillée pour le dépouiller de l'acide chlorhydrique dont il était souillé, on l'a soumis à une distillation ménagée pendant laquelle on ne recueillit que le liquide passant de 64 à 66 degrés dans le récipient. On distilla encore plusieurs fois de suite ce dernier, en rejetant à chaque fois les premières et les dernières gouttes, et l'on répéta cette opération jusqu'à ce que le liquide restant eût une température d'ébullition tout à fait stationnaire. Alors on le distilla une dernière fois sur du chlorure de calcium parfaitement sec, pour le dépouiller des dernières traces d'humidité.

(1) J'ai profité de cette occasion pour prendre note de la solubilité de l'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool, solubilité dont je n'ai trouvé l'indication nulle part. A 17°,5, sous la pression de 758 millimètres, l'alcool à 0,836 de densité dissout 327 fois son volume de ce gaz; son volume augmente de 0,324, c'est-à-dire d'environ un tiers. La quantité de gaz dissous équivaut à 0,584 du poids de l'alcool dont le poids spécifique se trouve porté alors à 1,005.

On obtint de cette manière un liquide parfaitement neutre, d'une limpidité parfaite, bouillant à 64°,8 sous la pression 754^{mm},05; sa température d'ébullition était remarquablement fixe.

Poids spécifique à 0 degré... 1,240 74.

Un abaissement de température de — 15 degrés ne paraît pas diminuer sa fluidité ni sa limpidité.

L'analyse de cette substance m'a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},5595 de matière ont produit 0,49425 d'acide carbonique correspondant à 24,09 pour 100 de carbone et 0,208 d'eau, représentant 4,14 pour 100 d'hydrogène.

II. 0^{gr},492 de la même substance ont donné 1,425 de chlorure d'argent, équivalant à 71,58 pour 100 de chlore.

Si l'on compare ces résultats avec ceux que donnerait le calcul d'après la formule



on trouve :

	I.	II.	Calcul.
Carbone.	24,09	»	24,26
Hydrogène	4,14	»	4,05
Chlore.	»	71,58	71,69

L'étude de la dilatation du chlorure d'éthyle monochloré a donné pour résultats les nombres qui se trouvent inscrits dans le tableau qui va suivre, en

prenant pour unité son volume à la température de la glace fondante :

Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
17,02	1,022 107 801	1	A
36,94	1,048 535 754	4	
51,55	1,069 782 518	2	
61,34	1,084 556 808	3	

On peut représenter avec assez d'exactitude l'ensemble de ces résultats par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\,290\,717\,950.t + 0,000\,000\,118\,334\,518.t^2 + 0,000\,000\,021\,339\,432.t^3,$$

Cette formule paraît indiquer l'absence d'un maximum de densité pour le composé qui nous occupe, parce que l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0$$

a ses deux racines imaginaires ; l'observation directe de la marche graduelle de sa dilatation depuis — 15 degrés jusqu'à 61°,34, est d'accord avec cette induction théorique, du moins entre ces limites de température.

Comme tous les autres liquides, le chlorure d'éthyle monochloré présente, dans la valeur du coefficient vrai de sa dilatation absolue, de notables variations avec la température, et, par suite, son coefficient vrai diffère sensiblement de son coefficient moyen,

aux températures un peu élevées. On en jugera par les nombres suivants :

Températ.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 400.
0°	0,001 290 718	0,001 291 265	— 0,14
64°,8	0,001 544 953	0,001 371 920	+ 11,20

Volumes du chlorure d'éthyle monochloré calculés de 5 en 5 degrés, d'après la formule précédente, de -20 à 64°,8, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
-20°	0,974 061 780	10°	1,012 940 410	40,0°	1,053 187 618
-15	0,980 593 635	15	1,019 459 617	45,0	1,060 272 059
-10	0,987 083 255	20	1,026 032 888	50,0	1,067 506 660
-5	0,993 546 586	25	1,032 676 275	55,0	1,074 909 781
0	1,000 000 000	30	1,039 405 924	60,0	1,082 491 358
5	1,006 459 232	35	1,046 237 589	64,8	1,088 900 518

Volumes du chlorure d'éthyle monochloré, de 5 en 5 degrés, de 64°,8 à -15°,2, en prenant pour unité son volume à 64°,8.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
64,8°	1,000 000	34,8°	0,960 570	4,8°	0,924 053
59,8	0,993 536	29,8	0,954 300	— 0,2	0,918 121
54,8	0,986 880	24,8	0,948 123	— 5,2	0,912 194
49,8	0,980 087	19,8	0,942 024	— 10,2	0,906 258
44,8	0,973 449	14,8	0,935 990	— 15,2	0,900 296
39,8	0,966 948	9,8	0,930 004	''	''

Comparons maintenant la marche de la contraction de la liqueur des Hollandais et celle du chlorure d'éthyle monochloré, en prenant pour points de départ les températures d'ébullition respectives de ces deux liquides :

DISTANCES des températures d'ébullition.	VOLUME de la liqueur des Hollandais.	VOLUME du chlorure d'éthyle monochloré.	DIFFÉRENCE.
0°	1,000 000	1,000 000	0,000 000
5	0,993 229	0,993 536	— 0,000 307
10	0,986 610	0,986 880	— 0,000 270
15	0,980 059	0,980 087	— 0,000 028
20	0,973 833	0,973 449	+ 0,000 384
25	0,967 653	0,966 948	0,000 705
30	0,961 604	0,960 570	0,001 034
35	0,955 680	0,954 300	0,001 380
40	0,949 854	0,948 123	0,001 731
45	0,944 157	0,942 024	0,002 133
50	0,938 579	0,935 990	0,002 589
55	0,933 080	0,930 004	0,003 076
60	0,927 671	0,924 053	0,003 618
65	0,922 344	0,918 121	0,004 223
70	0,917 091	0,912 194	0,004 897
75	0,911 907	0,906 258	0,005 648
80	0,906 784	0,900 296	0,006 488

La différence, on le voit, est peu considérable ; mais elle croît avec une telle régularité, à mesure qu'on s'éloigne des températures d'ébullition, qu'il

me paraît difficile de l'attribuer à de simples erreurs d'observation.

Une circonstance qui peut lui donner plus d'importance, c'est qu'on s'est servi du même thermomètre pour étudier la dilatation des deux liquides.

Nous allons voir, d'ailleurs, cette différence se reproduire également dans les autres groupes que nous allons étudier.

CINQUIÈME GROUPE. — 1. LIQUEUR DES HOLLANDAIS MONOCHLORÉE. — 2. CHLORURE D'ÉTHYLE BICHLORÉ.

1. *Liqueur des Hollandais monochlorée.* — Pour obtenir ce composé, décrit pour la première fois par Regnault, dans son beau travail (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome LXIX, page 151), j'ai placé dans un flacon de forme allongée environ la moitié de son volume de liqueur des Hollandais préalablement purifiée ; puis, après avoir versé par-dessus une couche d'eau d'environ 4 centimètres, j'ai fait arriver au fond du flacon un courant de chlore extrêmement rapide, sous l'influence des rayons solaires.

Le liquide s'échauffe rapidement, et pour éviter les accidents ou les pertes qui pourraient résulter d'une trop grande élévation de température, surtout au début de l'opération, il est prudent de plonger, dans un bocal contenant de l'eau constamment renouvelée, le flacon dans lequel s'opère la réaction.

Il est bon aussi, je dirai presque nécessaire, d'opérer sur une quantité un peu considérable de liqueur des Hollandais, 450 grammes ou 500 grammes

au moins, si l'on veut obtenir une quantité notable de produit parfaitement pur.

En opérant sur cette quantité de matière, on peut continuer pendant cinq ou six heures le rapide courant de chlore, et la presque totalité de l'acide chlorhydrique produit est absorbée par la couche d'eau que l'on a versée au-dessus du liquide.

Si, après avoir enlevé cette couche d'eau acide supérieure, on distille le produit chloré provenant de la réaction, on voit sa température d'ébullition s'élever assez rapidement jusqu'à environ 112 degrés, puis, un peu plus lentement, jusqu'à environ 114 degrés; à ce moment, elle reste assez longtemps presque stationnaire et ne monte qu'avec une extrême lenteur jusque vers 118 degrés, puis elle s'élève beaucoup plus rapidement.

On arrête alors la distillation, et l'on met de côté le liquide condensé entre 114 et 118 degrés; c'est de la liqueur des Hollandais monochlorée presque pure. Dans la préparation que j'en ai faite, ce produit représentait plus du tiers du liquide primitif.

Après un lavage soigné à l'eau distillée pour dépouiller la substance de l'acide chlorhydrique qui la souillait, on l'a rectifiée sur du chlorure de calcium sec, récemment porté au rouge sombre.

Après cette rectification, on l'a distillée plusieurs fois de suite (une quinzaine de fois), en rejetant, dans chaque opération, les premières et les dernières gouttes, jusqu'à ce qu'on ait obtenu enfin un produit doué d'une température d'ébullition constante. J'obtins ainsi une quarantaine de grammes d'un liquide incolore, parfaitement limpide et neutre, dont l'odeur éthérée a une très-grande analogie avec

celle de la liqueur des Hollandais (plus aromatique peut-être), et douée d'une saveur sucrée comme celle de ce dernier liquide.

La liqueur des Hollandais monochlorée bout à 114°,2 sous la pression 755^{mm},70 ; son poids spécifique, à 0 degré, est 1,422 34.

Un froid de — 18°,3 ne paraît pas diminuer sa fluidité d'une manière appréciable.

Pour contrôler avec plus d'exactitude encore l'homogénéité de cette substance, on l'a soumise à une nouvelle distillation en mettant à part le premier tiers du liquide condensé, et l'on a soumis séparément à l'analyse les deux portions de matière.

I. 0^{gr},497 de ce premier produit ont exigé, après la décomposition par la chaux, 1,204 89 d'argent pour la complète précipitation du chlore.

II. 0^{gr},698 du dernier produit ont donné 0,1525 d'eau ou 2,43 pour 100 d'hydrogène et 0,455 75 d'acide carbonique représentant 17,81 de carbone.

III. 0^{gr},580 5 de ce même dernier produit ont exigé, pour la précipitation du chlore, 1,408 d'argent équivalant à 79,66 pour 100 de chlore.

La comparaison de ces résultats analytiques avec ceux que donnerait le calcul d'après la formule



conduit aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone. . . .	»	17,81	»	17,99
Hydrogène . .	»	2,43	»	2,25
Chlore.	79,59	»	79,66	79,76

Bien qu'il soit difficile de concevoir, en s'en référant aux résultats de l'analyse, qu'il y ait une différence réelle entre les deux parties du liquide, j'ai employé exclusivement la dernière dans toutes mes déterminations.

Dilatation de la liqueur des Hollandais monochlorée, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

<i>Première série d'observations.</i>			
Température.	Volume.	N ^{os} des observations.	N ^o du thermomètre.
22,98	1,024 570 102	1	} 37
63,23	1,071 732 207	2	
83,51	1,098 108 905	3	
109,38	1,134 042 467	4	
<i>Deuxième série d'observations.</i>			
25,61	1,027 277 387	3	} 37
41,80	1,045 749 927	1	
99,94	1,120 725 875	2	

Je n'ai pu parvenir à représenter avec une exactitude suffisante, au moyen d'une expression de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

la marche de la dilatation de ce liquide, en attribuant une même valeur unique à chacune des constantes a , b , c , depuis 0 degré jusqu'à 114°,2.

Mais on parvient à une représentation satisfaisante en supposant, de 0 degré à 75 degrés,

$$\begin{aligned} a &= 0,001\ 056\ 414\ 030 \\ b &= 0,000\ 000\ 280\ 354\ 009 \\ c &= 0,000\ 000\ 015\ 088\ 466 \end{aligned}$$

et de 75 degrés à 114°,2,

$$\begin{aligned} a &= 0,000\ 952\ 713\ 564 \\ b &= 0,000\ 003\ 195\ 081\ 393 \\ c &= 0,000\ 000\ 006\ 412\ 293 \end{aligned}$$

Le coefficient de la dilatation absolue de ce liquide, comme celui des liquides que nous avons étudiés précédemment, croît assez rapidement à mesure que la température s'élève, et le coefficient vrai peut différer d'une manière notable du coefficient moyen, surtout aux températures élevées. Les nombres suivants peuvent donner une idée de ces différences :

Températ.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 100.
0°,0	0,001 056 414	0,001 058 193	— 0,17
100°,0	0,001 399 361	0,001 208 099	+12,96
114°,2	0,001 431 592	0,001 233 895	14,12

Volumes de la liqueur des Hollandais monochlorée, calculés de 5 en 5 degrés, depuis 0 jusqu'à 114°,2, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
0	1,000 000 000	40 ^o	1,043 670 788	80,0	1,093 482 511
5	1,005 290 965	45	1,049 481 283	85,0	1,100 127 166
10	1,010 607 263	50	1,055 407 645	90,0	1,106 949 819
15	1,015 960 212	55	1,061 461 185	95,0	1,113 845 658
20	1,021 361 129	60	1,067 653 223	100,0	1,120 809 877
25	1,026 821 328	65	1,073 995 076	105,0	1,127 837 666
30	1,032 352 128	70	1,080 498 060	110,0	1,134 924 215
35	1,037 964 842	75	1,086 973 486	114,2	1,140 914 809

Volumes de la liqueur des Hollandais monochlorée, calculés de 5 en 5 degrés, depuis 114°,2 jusqu'à 4°,2, en prenant pour unité son volume à 114°,2, température de son ébullition.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
114,2 ^o	1,000 000	74,2 ^o	0,951 825	34,2 ^o	0,908 990
109,2	0,963 768	69,2	0,946 146	29,2	0,904 082
104,2	0,987 565	64,2	0,940 482	24,2	0,899 243
99,2	0,984 414	59,2	0,934 999	19,2	0,894 467
94,2	0,975 320	54,2	0,929 523	14,2	0,889 739
89,2	0,969 286	49,2	0,924 235	9,2	0,885 053
84,2	0,963 330	44,2	0,919 056	4,2	0,880 397
79,2	0,957 526	39,2	0,913 978	"	"

2. Chlorure d'éthyle bichloré. — Comme l'a judicieusement remarqué Regnault, on obtient toujours une quantité notable de cette substance dans la préparation du chlorure d'éthyle monochloré; mais, pour l'obtenir en quantité un peu considérable, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'opérer comme lorsqu'on veut préparer la liqueur des Hollandais monochlorée, c'est-à-dire de faire arriver, dans un flacon de chlorure d'éthyle monochloré recouvert d'une couche d'eau, un courant de chlore extrêmement rapide, sous l'influence d'une forte insolution.

Il est indispensable aussi d'opérer sur une quantité de matière un peu considérable, parce que, de quelque manière que l'on conduise l'opération, l'on ne peut guère obtenir qu'un mélange en proportions variables de tous les dérivés chlorés du chlorure d'éthyle, qu'on ne peut ensuite séparer que par une longue suite de distillations fractionnées. Ces distillations successives ne peuvent donner un produit pur qu'autant que l'on opère sur une quantité un peu considérable de matière.

Avec un peu d'habitude et d'attention, on arrive assez approximativement à juger du temps pendant lequel il est nécessaire de faire passer le courant de chlore pour avoir la plus forte proportion possible de chlorure d'éthyle bichloré.

Après avoir lavé à l'eau distillée le produit brut ainsi obtenu, pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique, on le distille en fractionnant l'opération en trois parties distinctes :

Dans la première, on recueille le liquide condensé avant 74 degrés, qui est mis à part pour être soumis de nouveau à l'action du chlore ;

Dans la seconde, on recueille le liquide condensé entre 74 et 80 degrés, qui se compose de chlorure d'éthyle bichloré presque pur ;

Enfin, on met de côté le liquide distillant au-dessus de 80 degrés ; il peut servir à la préparation des produits d'un degré supérieur de chloruration.

En soumettant à des distillations répétées le produit condensé entre 74 et 80 degrés, et rejetant, à chaque fois, les premières et les dernières gouttes, on finit par obtenir un liquide doué d'une température d'ébullition sensiblement constante. On le rectifie alors sur du chlorure de calcium sec, récemment porté au rouge, pour le dépouiller des dernières traces d'humidité qu'il peut retenir.

Enfin, on le distille seul encore quelquefois en rejetant les premières et les dernières gouttes, et l'on obtient un liquide neutre, parfaitement limpide et incolore, bouillant *très-régulièrement* à 74°,9 sous la pression 758^{mm},26.

Il est inutile d'ajouter que ce liquide est très-stable, puisque, s'il en était autrement, il serait plus ou moins profondément altéré pendant les nombreuses manipulations nécessaires pour sa purification.

Son odeur, très-agréable, a beaucoup d'analogie avec celle du chlorure monochloré ; elle en diffère, néanmoins, par une odeur particulière de miel.

Sa saveur est sucrée et chaude ; son poids spécifique, à 0 degré, est 1,34651.

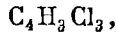
Exposé à un froid de —11 à —12 degrés, il conserve toute sa limpidité et sa fluidité.

L'analyse de cette substance a fourni des résultats qui ne permettent guère de douter de son existence comme corps défini, ou de sa pureté.

I. 0^{gr},6275 de matière, analysés par la chaux vive, ont donné, après dissolution dans l'acide azotique pur et étendu, une liqueur qui a exigé 1,521 06 d'argent pour en précipiter le chlore; cette quantité d'argent équivaut à 79,58 de chlore pour 100.

II. 0^{gr},9915 de la même substance ont donné 0,213 15 d'eau équivalant à 2,39 pour 100 d'hydrogène, 0,6505 d'acide carbonique représentant 17,89 pour 100 de carbone.

La comparaison de ces résultats avec ceux que l'on déduit, par le calcul, de la formule



conduit aux nombres suivants :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.	»	17,89	17,99
Hydrogène. . . .	»	2,39	2,25
Chlore	79,58	»	79,76

En prenant pour unité le volume à 0 degré du chlorure d'éthyle bichloré, l'on a trouvé, par l'observation directe de sa dilatation, les résultats qui suivent :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉROS des observations.	NUMÉRO du thermomètre.
19,38	4,024 072 469	1	} 37
58,35	4,079 663 553	2	
73,94	4,104 253 436	3	

La formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\,174\,820\,663 \cdot t + 0,000\,003\,577\,094\,901 \cdot t^2 \\ - 0,000\,000\,005\,367\,001 \cdot t^3.$$

représente avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide.

La formule précédente semble indiquer l'existence d'un maximum de densité; mais, lorsqu'on cherche les racines de l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0$$

propre à donner la température qui correspond à ce maximum de densité, on trouve $t = 222^\circ \pm 303$. Il est évident que la racine positive ne peut répondre à la question; quant à la racine négative $t = -81^\circ$, elle correspond à une température à laquelle la formule précédente cesse bien certainement de représenter, avec une suffisante exactitude, la marche de la dilatation du liquide.

Le coefficient de la dilatation absolue du chlorure d'éthyle bichloré éprouve un accroissement d'environ 37,15 pour 100, depuis 0 jusqu'à 74°,9.

La comparaison du coefficient vrai avec le coefficient moyen donne également une différence assez grande entre ces deux coefficients :

Températ.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence p. 400.
0°,0	0,001 174 820	0,001 192 706	— 1,52
74°,9	0,001 611 246	0,001 412 636	+12,41

Volumes du chlorure d'éthyle bichloré, calculés de 5 en 5 degrés, depuis — 10 degrés jusqu'à + 74°,9, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
— 10 ⁴	0,987 888 717	20 ⁰	1,024 884 315	50 ⁰	1,067 012 895
— 5	0,994 035 799	25	1,031 522 344	55,0	1,074 542 914
0	1,000 000 000	30	1,038 319 096	60,0	1,082 207 510
5	1,005 962 859	35	1,045 270 544	65,0	1,090 002 657
10	1,012 100 549	40	1,052 372 690	70,0	1,097 924 330
15	1,018 409 043	45	1,059 621 483	74,9	1,105 806 446

Volumes du chlorure d'éthyle bichloré, calculés de 5 en 5 degrés, de 74°,9 à — 10°,1, en prenant pour unité son volume à 74°,9, température de son ébullition.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
74,9 ⁰	1,000 000	44,9	0,958 109	14,9 ⁰	0,920 856
60,9	0,992 735	39,9	0,951 556	9,9	0,915 054
64,9	0,985 573	34,9	0,945 136	4,9	0,909 408
59,9	0,978 526	29,9	0,938 852	— 0,1	0,904 215
54,9	0,971 597	24,9	0,932 709	— 5,1	0,898 818
49,9	0,964 790	19,9	0,926 709	— 10,1	0,893 255

Comparons maintenant la marche de la contraction du liquide que nous venons d'étudier, avec celle de la liqueur des Hollandais monochlorée, en prenant pour point de départ les températures d'ébullition respectives de ces deux liquides :

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME de la liqueur des Hollandais monochlorée.	VOLUME du chlorure d'éthyle bichloré.	DIFFÉRENCE de contraction.
0°	1,000 000	1,000 000	0,000 000
5	0,993 768	0,992 735	0,001 033
10	0,987 565	0,985 573	0,001 992
15	0,981 414	0,978 526	0,002 888
20	0,975 320	0,971 597	0,003 723
25	0,969 286	0,964 790	0,004 496
30	0,963 330	0,958 109	0,005 221
35	0,957 526	0,951 556	0,005 970
40	0,951 825	0,945 136	0,006 689
45	0,946 146	0,938 852	0,007 294
50	0,940 482	0,932 709	0,007 773
55	0,934 999	0,926 709	0,008 290
60	0,929 523	0,920 856	0,008 667
65	0,924 235	0,915 054	0,009 181
70	0,919 056	0,909 408	0,009 648
75	0,913 978	0,904 215	0,009 763
80	0,908 990	0,898 818	0,010 172
85	0,904 082	0,893 255	0,010 827

Ce groupe nous offre un nouvel exemple d'une différence *réelle* dans la loi de contraction de deux substances isomères ayant même densité de vapeur, mais des températures d'ébullition différentes. La différence est beaucoup plus considérable dans ce groupe que dans les précédents.

Cette différence s'élève de 11 à 17 pour 100 de la contraction totale de la liqueur des Hollandais monochlorée.

SIXIÈME GROUPE. — 1. FORMIATE D'OXYDE D'ÉTHYLE.

— 2. ACÉTATE D'OXYDE DE MÉTHYLE.

1. *Formiate d'oxyde d'éthyle.* — J'ai donné, dans un précédent Mémoire, page 108, et dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XV, page 380, le résumé des propriétés physiques principales de ce liquide, ainsi que la formule qui peut servir à représenter la marche de sa dilatation. Cette formule est la suivante :

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\,325\,204\,737.t + 0,000\,002\,862\,484\,865.t^2 \\ + 0,000\,000\,006\,618\,006.t^3.$$

On a calculé, au moyen de cette formule, de 5 en 5 degrés, les volumes du formiate d'oxyde d'éthyle depuis — 30 degrés jusqu'à 52°,9, température de son ébullition. Voici les résultats de ce calcul, en prenant pour unité le volume à 0 degré :

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
— 3 ^o	0,962 644 408	0 ^o	1,000 000 000	30,0	1,042 511 064
— 25	0,968 555 628	5	1,006 698 443	35,0	1,050 172 456
— 20	0,974 587 855	10	1,013 544 913	40,0	1,058 011 749
— 15	0,980 743 653	15	1,020 544 465	45,0	1,066 033 809
— 10	0,987 027 583	20	1,027 701 933	50,0	1,074 243 700
— 5	0,993 444 711	25	1,035 022 578	52,9	1,079 093 436

On a calculé de même, de 5 en 5 degrés, les volumes du même liquide, depuis 52^o,9 jusqu'à — 27^o,1, en prenant pour unité son volume à 52^o,9.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
52,9 ^o	1,000 000	22,9 ^o	0,956 304	— 7,1 ^o	0,918 137
47,9	0,992 304	17,9	0,949 584	— 12,1	0,912 231
42,9	0,984 769	12,9	0,943 012	— 17,1	0,906 457
37,9	0,977 406	7,9	0,936 586	— 22,1	0,900 801
32,9	0,970 211	2,9	0,930 298	— 27,1	0,895 256
27,6	0,963 179	— 2,1	0,924 147	"	"

J'ai donné, en 1847, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XIX, page 209, les résultats d'un calcul analogue fait pour l'acétate d'oxyde de méthyle.

Nous pouvons maintenant, à l'aide de ces éléments, examiner la marche comparative de la contraction de ces deux substances, pour des intervalles égaux

de température comptés à partir de leurs températures d'ébullition respectives. C'est ce que va nous permettre l'inspection du tableau suivant :

DISTANCE des températures d'ébullition.	VOLUME du formiate d'oxyde d'éthyle.	VOLUME de l'acétate d'oxyde de méthyle.	DIFFÉRENCE de contraction.
0°	1,000 0	1,000 0	0,000 0
5	0,992 3	0,992 3	0,000 0
10	0,984 8	0,984 8	0,000 0
15	0,977 4	0,977 5	0,000 1
20	0,970 2	0,970 3	0,000 1
25	0,963 2	0,963 3	0,000 1
30	0,956 3	0,956 4	0,000 1
35	0,949 6	0,949 7	0,000 1
40	0,943 0	0,943 1	0,000 1
45	0,936 6	0,936 7	0,000 1
50	0,930 3	0,930 4	0 000 1
55	0,924 1	0,924 3	0,000 2
60	0,918 1	0,918 3	0,000 2
65	0,912 2	0,912 4	0,000 2
70	0,906 4	0,906 5	0,000 1
75	0,900 8	0,901 0	0,000 2
80	0,895 3	0,895 5	0,000 2

La différence est ici tellement faible, qu'on peut la négliger entièrement et conclure, de cette comparaison, que *les deux liquides isomères qui forment ce groupe suivent la même loi de contraction.*

De l'ensemble des résultats consignés dans ce Mémoire, il me semble permis de tirer les conclusions suivantes :

1° *En général, les substances liquides isomères suivent des lois de contraction différentes pour des variations égales de température comptées à partir de leurs températures d'ébullition respectives.*

2° *Cependant, le formiate d'oxyde d'éthyle et l'acétate d'oxyde de méthyle font exception à cette règle, et suivent exactement la même loi de contraction.*

3° *Dans les cas où l'on observe une différence de contraction entre deux liquides isomères d'un même groupe, cette différence croît, et toujours dans le même sens, à mesure qu'on s'éloigne des températures d'ébullition.*

La similitude de contraction que nous venons d'observer dans les deux dernières substances que nous avons comparées, ne paraît pas avoir de rapport nécessaire avec le mode de condensation de vapeur, puisqu'elle n'a pas lieu pour l'acide butyrique monohydraté et l'acétate éthylique, pour la liqueur des Hollandais et le chlorure éthylique monochloré, ni pour le groupe formé par la liqueur des Hollandais monochlorée et par le chlorure éthylique bichloré, bien que, dans chacun de ces trois groupes, le poids spécifique de vapeur des deux liquides qui le composent soit le même, comme dans le groupe formé par le formiate éthylique et par l'acétate méthylique.

Faut-il ne voir, dans l'identité de contraction de ces deux derniers liquides, qu'un fait isolé, exceptionnel, entièrement fortuit, ou cette égalité peut-elle être attribuée à cette circonstance, que ces liquides isomères sont des éthers proprement dits? Les données nous font défaut pour prononcer sur cette question que l'expérience seule peut résoudre.

J'ai pensé qu'il pourrait y avoir quelque utilité à réunir, dans un tableau d'ensemble, les coefficients qui peuvent servir à formuler comparativement les propriétés physiques des substances sur lesquelles ont plus spécialement porté mes études dans le cours de ce travail.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES par lesquelles on les représente.	POIDS spécifiques à 0 degré.	TEMPÉRA- TURES d'ébulli- tion.	PRESSIONS baromé- triques correspon- dantes.	VALEUR DU COEFFICIENT VRAI de la dilatation, en prenant pour unité le volume à 0 degré.		ACCROIS- SEMENT pour 100 depuis 0 degré.
					A la tempé- rature, de la glace fondante	A la tempé- rature, d'é- bullit. du liquide.	
Aldéhyde.....	$C_4H_4O_2$	0,805 51	22,0	758,22	0,001 653 523	0,002 421 090	28,33
Formiate éthylique.....	$C_2H_3O_2, C_4H_5O$	0,935 65	52,9	752,00	0,001 325 205	0,001 679 823	26,73
Acétate méthylique.....	$C_4H_5O_2, C_2H_3O$	0,866 84	59,5	761,20	0,001 295 554	0,001 687 434	30,21
Chlorure d'éthyle monochloré.	$C_4H_4Cl_2$	1,240 74	64,8	754,05	0,001 290 718	0,001 544 953	19,72
Acétate éthylique.....	$C_4H_3O_2, C_4H_5O$	0,906 91	74,44	766,50	0,001 258 496	0,001 719 623	36,59
Chlorure d'éthyle bichloré...	$C_4H_3Cl_3$	1,346 51	74,9	758,26	0,001 474 820	0,001 611 246	37,14
Liquueur des Hollandais.....	C_4H_3Cl, ClH	1,280 34	84,9	761,88	0,001 418 532	0,001 530 055	36,74
Liquueur des Hollandais mo- nochlorée.....	$C_4H_2Cl_2, ClH$	1,422 34	114,2	755,70	0,001 056 414	0,001 431 592	35,52
Acide butyrique monohydraté.	$C_3H_7O_2, HO$	0,981 65	163,0	750,55	0,001 025 720	0,001 598 958	55,87

L'inspection du tableau qui précède et les observations consignées dans ce Mémoire nous montrent que *le coefficient vrai de la dilatation de chacun de ces liquides croît avec la température*, ainsi que nous l'avions déjà observé sur les liquides étudiés dans les Mémoires précédents.

Cet accroissement du coefficient vrai de la dilatation est quelquefois extrêmement rapide, comme dans le cas de l'aldéhyde; il éprouve, dans cette circonstance, un accroissement de plus de 28 pour 100, dans un intervalle de 22 degrés seulement. L'aldéhyde est, en effet, le plus dilatable de tous les liquides que j'ai eu l'occasion d'examiner jusqu'à ce jour.

Enfin, nous pouvons appliquer, sans aucune restriction, à tous les liquides étudiés dans cette partie de mes recherches, les conclusions énoncées dans les Mémoires précédents, relativement à la valeur comparative du coefficient vrai et du coefficient moyen de leur dilatation :

1° Le coefficient *moyen* de la dilatation absolue de ces liquides croît avec la température; il en est de même pour le coefficient vrai;

2° Le coefficient vrai surpasse toujours le coefficient moyen aux températures supérieures à celle de la glace fondante, et l'inverse a généralement lieu aux températures inférieures à 0 degré;

3° Il n'est pas permis, dans les calculs relatifs aux variations de volume de ces liquides, de faire usage du coefficient moyen de leur dilatation $\frac{\Delta t}{t}$ à la place du coefficient vrai $\frac{d \cdot \Delta t}{dt}$; cette substitution pourrait donner lieu à des erreurs d'autant plus graves que la température serait plus élevée.

L'étude de la dilatation et de la contraction des liquides isomères, lorsqu'on élève ou qu'on abaisse leur température, fournit donc, en général, un nouveau caractère différentiel pour ceux qui constituent chaque groupe; dans un seul cas, cette étude nous a permis d'ajouter un nouveau caractère commun à ceux que l'on attribue déjà depuis longtemps à deux substances isomères, le formiate éthylique et l'acétate méthylique.

Dans un autre Mémoire, nous examinerons, au même point de vue, quelques séries de composés dérivant les uns des autres par substitution, et je tâcherai, en même temps, de compléter les études que je me proposais de faire sur les substances liquides isomères auxquelles on attribue même poids spécifique de vapeur et même température d'ébullition.



RECHERCHES

SUR LES

DILATATIONS

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans
la séance du 13 octobre 1851)

SIXIÈME MÉMOIRE.

Dans une série de Mémoires que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, dans les séances du 6 octobre 1845, du 31 août 1846, du 27 septembre 1846, 9 novembre 1846, 21 juin 1847 et 7 septembre 1850, j'ai déjà donné le résultat de mes études expérimentales sur la dilatation d'un assez grand nombre de substances liquides, et j'ai décrit les méthodes d'observations que j'ai suivies, ainsi que les procédés de préparation et de purification des substances destinées à ces recherches.

Cette description minutieuse avait pour but de ren-

dre plus facilement possible une discussion sérieuse des résultats.

Dans le travail dont j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui les résultats au jugement de l'Académie, j'ai examiné un certain nombre de substances liquides appartenant à diverses séries de composés d'origine organique.

Le nombre de ces substances n'est pas aussi grand que je l'aurais voulu; mais diverses causes m'ont forcé d'interrompre si souvent ce travail, que j'ai dû, malgré moi, lui imposer des limites beaucoup plus restreintes que celles que je lui avais primitivement assignées.

Quoique je sois encore loin d'avoir rempli le cadre que je m'étais tracé, l'ensemble de ces recherches présente déjà un total de *quarante-quatre* liquides préparés et purifiés avec soin.

L'examen dont ces substances ont été l'objet pourra déjà, du moins je l'espère, fournir à la physique et à la philosophie chimique quelques données utiles, quelques documents relatifs aux diverses théories physico-chimiques ayant pour objet les propriétés moléculaires des corps.

D'autres expérimentateurs, mieux favorisés sous le rapport de la santé, des loisirs, des ressources de toute nature, viendront sans doute continuer, compléter, perfectionner ces travaux auxquels je m'estimerai toujours heureux d'avoir pris une part consciencieuse.

Les substances dont l'étude fait l'objet de ce Mémoire peuvent être partagées en six séries, dont la première comprend des composés à radical méthylique; la deuxième, des composés chlorés, dérivés du chlorure

de méthyle par substitution ; la troisième, un composé à radical d'éthyle, le sulfure ; la quatrième, des composés à radical amylique ; la cinquième, des composés chlorés, dérivés de la liqueur des Hollandais par substitution ; enfin, la sixième comprend le protochlorure de carbone et le térébène.

§ I. — COMPOSÉS A RADICAL DE MÉTHYLE.

Bisulfure de méthyle. — Ce produit m'a été confié par M. Cahours, qui venait de le préparer, et qui avait trouvé pour sa composition élémentaire :

Carbone	25,46
Hydrogène	6,35
Soufre	67,90

tandis que la formule



exigerait :

Carbone.	25,53
Hydrogène	6,38
Soufre	68,09

nombres presque identiques avec les résultats de l'analyse.

Le bisulfure de méthyle, dans cet état de pureté, est un liquide parfaitement limpide, incolore, doué d'une odeur de choucroûte extrêmement forte. On admettait, d'après Regnault, pour son temps d'ébullition, 90 degrés ; mais, d'après mes observations, le

bisulfure de méthyle bien pur bout à 112°,1, sous la pression de 743^{mm},8; mais, pour que son ébullition soit bien régulière, il est nécessaire de mettre au fond de la cornue quelques bouts de fils de platine, ou, mieux encore, un mélange de bouts de fils de platine et de fils de verre très-fins. On s'exposerait, en négligeant cette précaution, à des soubresauts accompagnés de variations assez considérables de température.

Ces variations s'élèvent quelquefois à 5 ou 6 degrés.

Le poids spécifique du bisulfure de méthyle à 0 degré est 1,06358. Exposé à un froid de — 18°,5, il ne perd rien de sa fluidité ni de sa limpidité.

Voici les résultats obtenus par l'examen de sa dilatation :

<i>Première série d'observations.</i>			
Température.	Volume.	N° des observations.	N° du thermomètre.
0,00	1,000 000 000	"	A
12,91	1,013 323 355	1	
36,40	1,039 288 310	2	
77,97	1,089 794 529	3	
<i>Seconde série d'observations.</i>			
58,12	1,064 841 516	4	A
77,94	1,089 758 980	1	
96,57	1,114 641 938	2	
111,14	1,135 023 710	3	

La formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\ 017\ 048\ 783 \cdot t + 0,000\ 001\ 576\ 062\ 206 \cdot t^2 \\ + 0,000\ 000\ 001\ 907\ 157 \cdot t^3$$

représente assez bien l'ensemble de ces résultats de l'expérience.

En égalant à zéro la première dérivée du second membre de cette équation, on obtient une équation du second degré dont les racines sont imaginaires, ce qui paraît indiquer l'absence d'un maximum de densité. L'observation directe de la marche d'un thermomètre construit avec cette substance s'accorde avec cette indication de la formule, lorsqu'on fait lentement varier la température depuis -18 degrés jusqu'à $111^{\circ},14$.

Si l'on calcule, pour diverses températures, le coefficient de la dilatation absolue du bisulfure de méthyle, on trouve qu'il subit, de -25 à $112^{\circ},1$, une variation de plus de 50 pour 100 de sa valeur à la plus basse de ces températures. Ainsi,

A	-25°	ce coefficient a pour valeur	0,000 941 822
A	0°	»	0,001 017 049
A	100°	»	0,001 337 982
A	$112^{\circ},1$	»	0,001 440 298

J'ai calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes du bisulfure de méthyle, depuis -25 degrés jusqu'à $112^{\circ},1$:

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité son volume à $112^{\circ},1$, température de son ébullition.

Tableau des volumes du bisulfure de méthyle, de 5 en 5 degrés, depuis - 25 degrés jusqu'à 112°,1, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
- 25°	0,975 529 418	25°	1,026 444 058	75,0°	1,085 952 589
- 20	0,980 274 192	30	1,031 984 412	80,0	1,092 481 477
- 15	0,985 092 444	35	1,037 569 164	85,0	1,098 867 427
- 10	0,989 985 214	40	1,043 325 708	90,0	1,105 690 820
- 5	0,994 953 911	45	1,049 432 510	95,0	1,112 478 742
0	1,000 000 000	50	1,055 032 309	100,0	1,119 372 657
5	1,005 124 891	55	1,061 024 573	105,0	1,126 373 980
10	1,010 330 004	60	1,067 120 697	110,0	1,133 497 345
15	1,015 616 782	65	1,073 290 785	112,1	1,136 503 214
20	1,020 986 658	70	1,079 582 408	"	"

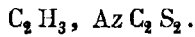
Volumes du bisulfure de méthyle, calculés de 5 en 5 degrés, depuis 112°,1 jusqu'à - 22°,9, en prenant pour unité son volume à 112°,1.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
112,1	1,000 000	62,1	0,944 234	12,1	0,890 937
107,1	0,993 723	57,1	0,935 842	7,1	0,886 328
102,1	0,987 517	52,1	0,930 531	2,1	0,881 788
97,1	0,981 412	47,1	0,925 306	- 2,9	0,877 324
92,1	0,975 400	42,1	0,920 163	- 7,9	0,872 922
87,1	0,969 409	37,1	0,915 079	- 12,9	0,868 585
82,1	0,963 505	32,1	0,910 400	- 17,9	0,864 348
77,1	0,957 929	27,1	0,905 207	- 22,9	0,860 116
72,1	0,952 273	22,1	0,900 375	"	"
67,1	0,946 708	17,1	0,895 649	"	"

Sulfocyanure de méthyle. — Je dois encore à l'obligeance de M. Cahours l'échantillon de sulfocyanure de méthyle qui m'a servi. C'était l'échantillon même sur lequel cet habile chimiste avait fait ses intéressantes études, et auquel il avait trouvé la composition suivante :

Carbone	33,18
Hydrogène	4,18
Soufre	43,60
Azote	19,04

composition presque mathématiquement identique avec celle qu'on déduirait de la formule



car celle-ci donnerait :

Carbone	32,87
Hydrogène	4,11
Soufre	43,84
Azote	19,18

J'ai trouvé 132°,86 pour la température d'ébullition du sulfocyanure de méthyle, sous la pression de 757^{mm},21, et pour son poids spécifique, à 0 degré, 1,08794. A —20°,7, il ne paraît rien perdre de sa fluidité ni de sa limpidité.

Les observations faites pour en suivre la dilatation ont duré trois jours. Les observations 1, 2 et 3 ont été faites le premier jour ; les observations 4 et 5, le deuxième jour ; 6 et 7, le troisième jour.

Température.	Volume.	N° de l'observations.	N° du thermomètre.
0°	1,000 000 000	''	37
10,77	1,010 607 871	7	
41,44	1,042 851 935	1	
68,16	1,075 677 769	2	
93,37	1,108 885 395	3	
99,79	1,117 532 387	6	
109,71	1,131 482 467	4	
126,39	1,156 281 254	5	

L'ensemble de ces résultats ne peut être représenté avec une exactitude suffisante par une expression de la forme

$$1 + \Delta' = 1 + at + bt_2 + ct_3,$$

dans laquelle on donnerait aux constantes a , b et c une même valeur, depuis 0 degré jusqu'à 132°,86; mais, si l'on donne à ces constantes les valeurs qui suivent :

Depuis 0 degré jusqu'à 70 degrés :

$$a = 0,000\ 970\ 071\ 555$$

$$b = 0,000\ 001\ 254\ 362\ 875$$

$$c = 0,000\ 000\ 011\ 757\ 260$$

et, depuis 70 degrés jusqu'à 132°,86 :

$$a = 0,000\ 948\ 077\ 492$$

$$b = 0,000\ 002\ 547\ 914\ 177$$

$$c = -0,000\ 000\ 002\ 464\ 023$$

on arrive à représenter, avec une certaine précision,

l'ensemble des valeurs numériques fournies par l'observation directe.

Le sulfocyanure de méthyle ne doit pas avoir de maximum de densité, car l'équation $a + 2bt + 3ct^2 = 0$ (4) n'a que des racines imaginaires, du moins lorsque les constantes a , b et c prennent les valeurs qui conviennent pour que la formule représente les résultats de l'observation jusqu'à 70 degrés.

Lorsqu'on donne aux constantes a , b et c les valeurs qu'elles doivent avoir depuis 70 degrés jusqu'à 132°,86, l'équation (1) a bien ses deux racines réelles; mais l'une de ces racines, positive, ne peut être admise, parce qu'elle correspond à une température à laquelle la substance qui nous occupe n'est plus à l'état liquide; l'autre racine, négative, correspond à une température très-basse, à laquelle la formule a cessé depuis longtemps de représenter les résultats de l'expérience.

Le coefficient de la dilatation absolue du sulfocyanure de méthyle éprouve aussi un accroissement considérable à mesure que la température s'élève :

A 0°	la valeur de ce coefficient est :	0,000 970 072
A 100°	»	0,001 383 739
A 132°,86	»	0,001 494 627

c'est-à-dire qu'il subit une augmentation de plus de 54 pour 100 lorsque la température passe de 0 degré à 132°,86.

J'ai calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes du sulfocyanure de méthyle :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré;
- 2° En prenant pour unité son volume à 132°,86.

On trouvera, dans les deux tableaux qui vont suivre, les résultats de ce calcul.

Volumes du sulfoyanure de méthyle, de 5 en 5 degrés, depuis 0 degré jusqu'à 132°.86, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
0	1,000 000 000	50	1,053 409 144	100,00	1,117 822 868
5	1,004 883 487	55	1,059 355 566	105,00	1,124 787 477
10	1,009 837 909	60	1,065 259 658	110,00	1,131 838 670
15	1,014 872 086	65	1,071 583 467	115,00	1,138 977 607
20	1,019 997 234	70	1,078 084 126	120,00	1,146 201 433
25	1,025 219 472	75	1,084 403 415	125,00	1,153 439 061
30	1,030 548 517	80	1,090 894 271	130,00	1,160 896 466
35	1,035 993 188	85	1,097 482 049	132,86	1,165 458 117
40	1,041 562 308	90	1,104 468 806	"	"
45	1,047 264 683	95	1,110 949 698	"	"

Volumes du sulfoyanure de méthyle, calculés de 5 en 5 degrés, en prenant pour unité le volume à 132°.86, température de son ébullition.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
132,86	1,000 000	87,86	0,945 220	42,86	0,896 721
127,86	0,993 603	82,86	0,939 496	37,86	0,891 911
122,86	0,987 283	77,86	0,933 877	32,86	0,887 188
117,86	0,981 077	72,86	0,928 371	27,86	0,882 471
112,86	0,974 909	67,86	0,922 882	22,86	0,877 979
107,86	0,968 814	62,86	0,917 366	17,86	0,873 533
102,86	0,962 794	57,86	0,912 050	12,86	0,869 168
97,86	0,956 850	52,86	0,906 844	7,86	0,864 876
92,86	0,950 984	47,86	0,901 687	2,86	0,860 650

§ II. — COMPOSÉS DÉRIVÉS DU CHLORURE DE MÉTHYLE
PAR SUBSTITUTION.

Chloroforme. — J'ai suivi, à quelques légères modifications près, pour préparer le chloroforme, le procédé indiqué par Soubeiran.

Le produit brut, après plusieurs lavages à l'eau distillée, a été agité à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que l'acide cessât de se colorer, même après un contact de quarante-huit heures,

Après ce traitement, le chloroforme a été de nouveau lavé à l'eau jusqu'à parfaite neutralité, puis mis en digestion sur du chlorure de calcium sec, décanté et distillé plusieurs fois de suite sur de nouveau chlorure de calcium, en ayant soin de rejeter, dans chacune de ces distillations, les premières et les dernières gouttes de liquide.

Le chloroforme ainsi obtenu, limpide, incolore, parfaitement neutre, bouillait à 63°,5 sous la pression de 772^{mm},52; il était doué d'une odeur éthérée assez agréable, produisant dans l'arrière-bouche une sensation douceâtre.

A la température de la glace fondante il a, pour poids spécifique, 1,52523.

J'ai trouvé, pour le poids spécifique de la vapeur à 130 degrés, 4,135. Le calcul donne, en admettant que la formule



représente 4 volumes de vapeur :

4 vol. de vapeur de carbone.	1,6585
2 vol. d'hydrogène	0,1386
6 vol. de chlore	14,7012
	<hr/>
	16,4983
	<hr/>
	4 = 4,125

Soumis à un froid de — 16 degrés, le chloroforme conserve toute sa fluidité et toute sa limpidité.

Conservé dans des flacons à moitié remplis et imparfaitement bouchés, il éprouve à la longue, sous l'influence de la lumière, un léger commencement d'altération; mais, conservé dans des tubes fermés à la lampe et remplis aux $\frac{9}{10}$ environ; il peut se conserver plusieurs années à la lumière diffuse sans éprouver la moindre trace apparente d'altération. J'en conserve ainsi depuis plus de 30 ans.

Avant d'en étudier la dilatation, j'ai cru devoir le soumettre à quelques essais analytiques pour contrôler sa pureté.

I. 0^{gr},86175 de matière, décomposés par la chaux vive, ont ensuite exigé 2,32197 d'argent pour précipiter la totalité du chlore, ce qui correspond à 0,76286 de chlore, ou 88,54 p. 100 du poids de la matière.

II 0^{gr},936 de la même substance ont exigé 2,530224 d'argent, équivalant à 0,831279 de chlore ou à 88,81 pour 100.

La formule



en exigerait 89,11 pour 100.

Je pouvais donc compter sur la pureté du chloroforme destiné à mes expériences.

Il a fourni les résultats suivants, lorsqu'on l'a exposé à diverses températures dans un tube thermométrique :

Température.	Volume.	N° de l'observation.	N° du thermomètre.
0,00	1,000 000 000	"	A
5,98	1,006 447 076	1	
45,90	1,018 704 089	2	
23,40	1,027 463 664	6	
23,40	1,027 614 753	4	
39,41	1,049 392 740	3	
50,00	1,064 368 688	5	
62,72	1,082 510 474	7	

La marche générale de la dilatation du chloroforme, *au-dessus de 0 degré*, est assez bien représentée par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\ 107\ 145\ 896 \cdot t + 0,000\ 004\ 664\ 734\ 417 \cdot t^2 - 0,000\ 000\ 017\ 432\ 753 \cdot t^3.$$

Lorsqu'on discute cette formule pour savoir si le chloroforme a un maximum de densité, on trouve que l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0,$$

qui doit donner la température t correspondant à ce maximum de densité, a, pour ses deux racines, $t = 178^{\circ},7$ et $t = -0^{\circ},3$.

Il est évident que la première ne convient pas à la question, puisque, à cette température, le chloro-

forme a cessé d'être liquide. Quant à la dernière, contre laquelle ne s'offre, *à priori*, aucune impossibilité, elle n'est pas conforme à l'expérience, car je n'ai pu constater directement l'existence d'un maximum de densité à cette température. La formule précédente cesse donc de représenter le volume du liquide au-dessous de la température de la glace fondante.

Le coefficient vrai de la dilatation absolue du chloroforme éprouve, comme celui de la plupart des autres liquides, un accroissement rapide à mesure que la température s'élève; on en pourra juger par les nombres suivants :

A 0° valeur de ce coefficient. 0,001 107 146
 A 63°,5 » 0,001 488 689

Accroissement, 34,69 pour 100 de sa valeur à 0 degré.

On a calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes du chloroforme :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité son volume à 63°,5, température de son ébullition.

Volumes du chloroforme, de 5 en 5 degrés, en prenant pour unité son volume à la température de la glace fondante.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	25°	1,030 196 721	50,0°	1,064 850 038
5	1,005 648 269	30	1,036 941 854	55,0	1,071 504 523
10	1,011 520 499	35	1,043 474 428	60,0	1,079 456 314
15	1,017 596 919	40	1,050 633 714	63,5	1,083 851 425
20	1,023 869 350	45	1,057 278 443	"	"

Volumes du chloroforme, calculés de 5 en 5 degrés, en prenant pour unité son volume à 63°,5.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
63,5	1,000 000	38,5	0,967 372	13,5	0,937 494
58,5	0,993 745	33,5	0,960 940	8,5	0,931 644
53,5	0,986 740	28,5	0,954 854	3,5	0,926 285
48,5	0,980 374	23,5	0,948 746	"	"
43,5	0,973 645	18,5	0,942 923	"	"

Bichlorure de carbone. — Le bichlorure de carbone a été préparé en faisant arriver simultanément, dans un ballon tubulé à pointe, sous l'influence d'une forte insolation, du chlorure de méthyle et un grand excès de chlore.

Le chlorure de méthyle était lui-même préparé avec un mélange d'acide sulfométhylque et de chlorure de sodium, que l'on traitait par de l'acide sulfurique concentré.

Le chlorure de méthyle traversait d'abord un flacon laveur à eau, qui le dépouillait de la majeure partie des vapeurs acides et de l'alcool méthylique entraînés; de là, il passait successivement dans deux autres flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique concentré, destiné à retenir les dernières traces d'alcool méthylique et d'oxyde de méthyle.

Le liquide brut obtenu de cette manière a été distillé une première fois pour le dépouiller d'une petite quantité de sesquichlorure de carbone qu'il tenait en

dissolution, puis, après avoir été lavé à l'eau, il a été distillé trois fois consécutivement dans un courant de chlore.

Le liquide obtenu, après toutes ces manipulations, avait une température d'ébullition sensiblement constante.

Après un nouveau lavage à l'eau distillée jusqu'à complète neutralité, on l'a soumis à trois distillations successives sur une petite quantité de mercure (1), en rejetant à chaque fois les premières gouttes renfermant les traces de matière non encore complètement chlorurée, et les dernières gouttes qui contenaient encore les traces de sesquichlorure de carbone.

Enfin, après avoir mis en digestion sur du chlorure de calcium bien sec le liquide résultant de toutes ces opérations, on l'a distillé une dernière fois avec la précaution, superflue peut-être, d'en rejeter encore les premières et les dernières gouttes.

Le bichlorure de carbone, préparé et purifié ainsi, est parfaitement limpide et neutre, incolore, *doué d'une odeur éthérée très-agréable*, presque identique avec celle du chlorure d'éthyle bichloré; mais il suffit d'une trace de sesquichlorure de carbone pour dénaturer désagréablement cette odeur. C'est là, sans aucun doute, la cause de l'odeur qu'on lui attribue habituellement dans les Traités de chimie.

Le bichlorure de carbone bout à $78^{\circ},1$, sous une pression de $748^{\text{mm}},27$; cette température d'ébullition

(1) On avait soin de laisser le bichlorure en contact avec le mercure pendant vingt-quatre heures et l'on agitait longtemps, et à plusieurs reprises, les deux substances, dans l'intervalle de deux distillations consécutives.

est d'une fixité remarquable, depuis le commencement de la distillation jusqu'à la fin, et ne rappelle aucunement la tendance aux soubresauts que l'on observe dans un grand nombre de composés dérivant de l'alcool méthylique.

Son poids spécifique à 0 degré est 1,62983.

Conservé dans des tubes fermés à la lampe, il n'a encore éprouvé aucune altération dans l'espace de trente années.

Le bichlorure de carbone peut dissoudre au moins son poids de sesquichlorure à la température de son ébullition, et en laisse déposer la majeure partie en revenant à la température ordinaire.

Bien que cet ensemble de caractères ne laissât guère de doute sur l'identité ou sur la pureté de ce produit, j'ai cru devoir néanmoins le soumettre à l'analyse avant de m'en servir. Voici les résultats de deux analyses :

I. 0^{gr},7795 de matière ont donné 2,9085 de chlorure d'argent équivalant à 0,71885 de chlore, soit 92,22 pour 100.

II. 0^{gr},87925 de la même substance ont donné 0,249 d'acide carbonique représentant 0,06791 de carbone ou 7,72 pour 100, et 0,00975 d'eau que l'on peut considérer comme accidentelle.

Comparant ces résultats de l'analyse avec ceux que donnerait le calcul, d'après la formule



nous trouvons :

	I.	II.	Calculé.
Chlore	92,22	»	92,20
Carbone.	»	7,72	7,80

En prenant pour unité le volume à 0 degré du bichlorure de carbone, j'ai trouvé, par l'observation directe de sa dilatation, les nombres qui vont suivre :

Température.	Volume.	N ^o des observations.	N ^o du thermomètre.
0	1,000 000 000	"	A
12,68	1,015 144 270	1	
31,98	1,039 174 680	2	
43,63	1,054 484 469	3	
64,45	1,082 994 958	5	
75,75	1,100 374 965	4	

L'ensemble de ces observations est assez bien représenté par la formule :

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\ 183\ 844\ 392.t + 0,000\ 000\ 898\ 811\ 393.t^2 + 0,000\ 000\ 013\ 513\ 490.t^3.$$

Les deux racines de l'équation

$$\frac{d. (1 + \Delta_t)}{dt} = 0$$

étant imaginaires, cette circonstance indique, théoriquement, l'absence d'un maximum de densité; en suivant lentement la marche des variations de volume du bichlorure de carbone depuis 0 degré jusqu'à 75°,75, on peut reconnaître aisément que l'expérience est parfaitement d'accord avec les inductions théoriques du calcul, du moins entre les limites de température que nous venons d'indiquer.

Le bichlorure de carbone éprouve aussi, dans le coefficient vrai de sa dilatation absolue, de grandes variations, lorsque la température elle-même varie. Ainsi :

A 0°,	ce coefficient a pour valeur	0,001 183 844
A 40°	»	0,001 321 215
A 78°,1	»	0,001 571 522

Le dernier de ces nombres surpasse le premier de près de 34 pour 100.

J'ai calculé, au moyen de la formule précédente, de 5 en 5 degrés, les volumes du bichlorure de carbone, en prenant pour unité :

1° Son volume à la température de la glace fondante :

2° Son volume à la température de 78°,1.

Volumes du bichlorure de carbone, à diverses températures ascendantes, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	30°	1,036 659 126	60°	1,077 185 200
5	1,005 943 320	35	1,043 114 988	65,0	1,084 458 405
10	1,011 941 838	40	1,049 656 738	70,0	1,091 635 110
15	1,018 005 472	45	1,056 324 506	75,0	1,099 545 148
20	1,024 144 520	50	1,063 128 433	78,1	1,104 378 188
25	1,030 369 014	55	1,070 078 673	''	''

Volumes du bichlorure de carbone à diverses températures décroissantes, en prenant pour unité son volume à 78°,1, température de son ébullition.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
78,1 ^o	1,000 000	48,1 ^o	0,960 306	18,1 ^o	0,925 236
73,1	0,992 900	43,1	0,954 192	13,1	0,919 703
68,1	0,985 990	38,1	0,948 198	8,1	0,914 234
63,1	0,979 459	33,1	0,942 314	3,1	0,908 822
58,1	0,972 930	28,1	0,936 532	"	"
53,1	0,966 549	23,1	0,930 842	"	"

§ III. — COMPOSÉS A RADICAL D'ÉTHYLE.

Sulfure d'éthyle. — L'échantillon de sulfure d'éthyle dont je me suis servi avait été préparé par M. Cahours, dont tous les chimistes connaissent la réputation de scrupuleuse exactitude.

Lorsque j'en déterminai la température d'ébullition, je la trouvai à 91 degrés centigrades, sous la pression de 759^{mm},48.

Ce nombre différait tant du nombre admis généralement, que j'hésitai d'abord à l'adopter, et que je différai pendant plus d'une année la continuation de mes études sur ce composé.

Je communiquai, à plusieurs reprises, mes scrupules à M. Cahours, et j'appris de lui, quelque temps après :

1° Qu'il s'était assuré de nouveau de la pureté de

la substance dont une partie avait été mise à ma disposition ;

2° Qu'une nouvelle préparation, faite sur une plus grande échelle et avec le plus grand soin, lui avait donné un produit dont la température d'ébullition était presque identique avec celle que j'avais observée.

Le nombre beaucoup plus faible (75 degrés) que l'on avait admis jusqu'alors s'explique parfaitement par la très-grande difficulté que l'on éprouve à dépouiller complètement le sulfure d'éthyle de l'alcool et des autres matières qu'il contient en dissolution ; difficulté d'autant plus grande, que l'on opère sur une masse de produit moins considérable.

Le poids spécifique du sulfure d'éthyle, à 0 degré, est 0,83672.

L'étude des variations de volume qu'il éprouve, lorsqu'on le porte à différentes températures, a donné les résultats suivants, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Température.	Volume.	N° de l'observation.	N° du thermomètre.
0°	1,000 000 000	''	A
21,16	1,026 199 831	1	
47,68	1,062 006 704	2	
66,87	1,090 131 049	3	
90,08	1,128 407 119	4	

L'ensemble de ces résultats est représenté avec assez d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,001\ 196\ 426\ 055 \cdot t + 0,000\ 001\ 806\ 530\ 276 \cdot t^2 + 0,000\ 000\ 007\ 882\ 079 \cdot t^3.$$

Cette formule ne donne pas de maximum de densité pour le sulfure d'éthyle, et cette induction théorique du calcul est confirmée par l'observation attentive de la marche de la dilatation du liquide, entre 0 degré et 90°,8.

Le coefficient vrai de la dilatation absolue du sulfure d'éthyle éprouve un accroissement considérable, lorsque la température s'élève de 0 à 91 degrés :

A 0°,	ce coefficient a pour valeur	0,001 196 426
A 50°	»	0,001 436 194
A 91°	»	0,001 721 026

La dernière de ces valeurs surpasse la première de près de 84 pour 100.

On a calculé, au moyen de la formule précédente, les volumes du sulfure d'éthyle de 5 en 5 degrés :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité son volume à 91 degrés.

Volumes du sulfure d'éthyle correspondant aux températures croissantes comprises entre 0 degré et 91 degrés, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
0	1,000 000 000	35	1,044 425 854	70	1,095 305 375
5	1,006 028 278	40	1,051 251 943	75	1,103 218 933
10	1,012 144 922	45	1,058 245 650	80	1,111 311 501
15	1,018 379 461	50	1,065 321 388	85	1,119 588 970
20	1,024 714 189	55	1,072 579 562	90	1,128 136 096
25	1,031 162 886	60	1,079 991 601	91	1,129 774 319
30	1,037 734 474	65	1,087 564 998	"	"

Volumes du sulfure d'éthyle correspondant aux températures descendantes comprises entre 91 degrés et — 4 degrés, en prenant pour unité son volume à 91 degrés.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
91 ^o	1,000 000	56 ^o	0,950 666	21 ^o	0,908 429
86	0,992 475	51	0,944 214	16	0,902 502
81	0,985 101	46	0,937 898	11	0,896 966
76	0,977 905	41	0,931 709	6	0,891 531
71	0,970 869	36	0,925 643	1	0,886 479
66	0,963 987	31	0,919 694	—4	0,880 738
61	0,957 255	26	0,913 858	"	"

§ IV. — COMPOSÉS A RADICAL D'AMYLE.

Chlorure d'amyle. — C'est à l'obligeance de M. Ballard que je dois le chlorure d'amyle qui m'a servi; l'échantillon qu'il m'a confié avait été préparé et analysé par lui dans le cours de ses belles recherches sur l'alcool amylique et ses dérivés.

Avant de m'en servir, je l'ai distillé deux fois de suite en rejetant, à chaque fois, les premières et les dernières gouttes.

Le chlorure amylique, doué d'une odeur pénétrante, et néanmoins agréable, bout à 101^o,75, sous la pression de 752^{mm},42. Son poids spécifique, à 0 degré, est 0,89584. Soumis à un froid de — 19 degrés, il paraît conserver toute sa fluidité, toute sa limpidité.

Voici les résultats obtenus par l'observation de son volume à différentes températures :

Température.	Volume.	N° de l'observation.	N° du thermomètre.
0°	4,000 000 060	1	37
20,46	4,024 295 470	4	
49,39	4,060 715 324	2	
75,62	4,097 266 182	3	
99,82	4,135 397 633	4	

L'ensemble de ces résultats peut être représenté, avec assez d'exactitude, par la formule

$$1 + \Delta t = 1 + 0,001\ 171\ 549\ 566.t + 0,000\ 000\ 500\ 769\ 992.t^2 + 0,000\ 000\ 013\ 536\ 846.t^3.$$

L'équation

$$\frac{d.(1 + \Delta t)}{dt} = 0$$

propre à donner la température qui correspond au minimum de volume ou au maximum de densité ayant ses deux racines imaginaires, on est porté à croire qu'il n'existe pas de maximum de densité au-dessus de 0 degré pour le chlorure d'amyle. On est conduit à la même conséquence lorsqu'on fait varier très-lentement, dans un tube thermométrique, la température de cette substance depuis 0 degré jusqu'à la température de son ébullition.

Le coefficient vrai de sa dilatation absolue croît assez rapidement avec la température. Ainsi :

A 0°,	ce coefficient a pour valeur	0,001 171 550
A 50°	»	0,001 322 185
A 101°,75	»	0,001 693 397

c'est-à-dire que la dernière de ces valeurs surpasse la première de près de 45 pour 100.

J'ai calculé, au moyen de la formule qui précède, les volumes du chlorure d'amyle de 5 en 5 degrés :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité son volume à 101°,75.

Volumes du chlorure d'amyle, en prenant pour unité son volume à la température de la glace fondante.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	40°	1,048 529 572	80,00°	1,103 859 758
5	1,005 874 939	45	1,054 967 333	85,00°	1,111 543 094
10	1,011 779 409	50	1,061 501 509	90,00°	1,119 334 704
15	1,017 731 598	55	1,068 212 248	95,00°	1,127 422 811
20	1,023 731 593	60	1,075 019 704	100,00°	1,135 699 503
25	1,029 813 223	65	1,081 984 221	101,75°	1,138 649 708
30	1,035 962 675	70	1,089 105 380	"	"
35	1,042 198 060	75	1,096 393 904	"	"

Volumes du chlorure d'amyle aux températures descendantes comprises entre 101°,75 et 1,75 en prenant pour unité son volume à 101°,75.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
101,75	1,000 000	66,75	0,952 423	31,75	0,911 733
96,75	0,992 680	61,75	0,946 258	26,75	0,908 309
91,75	0,985 522	56,75	0,940 231	21,75	0,900 944
86,75	0,978 572	51,75	0,934 308	16,75	0,895 649
81,75	0,971 798	46,75	0,928 545	11,75	0,890 407
76,75	0,965 184	41,75	0,922 832	6,75	0,885 207
71,75	0,958 728	36,75	0,917 238	1,75	0,880 028

Bromure d'amyle. — Pour le préparer, on a dissous, dans une cornue tubulée, 7 parties de brome dans 12 parties d'alcool amylique, puis on a ajouté, par petites portions, 1 partie de phosphore. Il est prudent, lorsqu'on projette les premiers fragments de phosphore, de laisser écouler un certain intervalle de temps entre les projections successives; autrement la réaction pourrait être tellement vive, qu'il y aurait lieu de craindre l'inflammation des vapeurs blanches qui se dégagent alors de la masse du liquide.

En chauffant ensuite peu à peu, dans une cornue, le mélange, de rouge foncé qu'il était, devient jaune paille; puis on voit bientôt passer l'éther, qui se condense dans le récipient tubulé adapté à la cornue.

On traite par l'eau ce liquide condensé : le bromure d'amyle se sépare au fond du vase avec un aspect oléagineux. On fait digérer le produit brut plusieurs fois sur du chlorure de calcium sec, et l'on soumet à chaque fois le liquide à une distillation ménagée. Enfin, lorsque, par suite de ces traitements successifs, la température d'ébullition est devenue sensiblement constante, on distille une dernière fois, en rejetant les premières et les dernières gouttes qui passent dans le récipient.

Le bromure d'amyle, ainsi purifié, est un liquide parfaitement incolore, limpide, doué d'une odeur peu agréable à cause de son arrière-goût alliacé.

Il est doué d'une moins grande stabilité que les bromures d'éthyle et de méthyle, car il ne tarde pas à se colorer au contact de l'air humide; une quinzaine de jours suffisent pour que cette coloration soit déjà très-appreciable. Il résiste beaucoup plus longtemps dans des tubes fermés à la lampe. Une température élevée le décompose avec dégagement de brome.

Il bout à $118^{\circ},7$, sous la pression de $763^{\text{mm}},40$. Son poids spécifique, à 0° degré, est $1,16576$.

Un froid de -16 degrés ne lui fait rien perdre de sa fluidité ni de sa transparence.

Comme M. Cahours, à qui nous en devons la découverte, n'en avait pas publié le poids spécifique de vapeur, et qu'à ma connaissance personne n'avait encore effectué cette détermination lorsque je fis cette préparation, j'ai cru devoir chercher le poids spécifique de vapeur du bromure d'amyle. Voici les données de cette détermination :

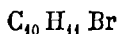
Poids du ballon plein d'air	25 ^{gr} ,449
Température de la balance	6°
Hygromètre	92°
Excès de poids du ballon plein de vap.	0 ^{gr} ,421
Température du bain d'huile. . . .	172°,5
Capacité du ballon	157 ^{cc} ,46
Air resté	5 ^{cc} ,6

On en déduit, pour le poids spécifique de la vapeur de cette substance, le nombre 5,231.

Le calcul donne 5,217. En effet :

Le poids de 22 vol. d'hydrogène est.	1,5246
Celui de 2 vol. de vapeur de brome.	11,0515
Celui de 20 vol. de vap. de carbone.	8,2925
	<hr/>
	20,8686
	<hr/>
	4 = 5,217

Le bromure d'amyle présente donc aussi le même mode de condensation que ceux d'éthyle et de méthyle, c'est-à-dire que la formule



représente 4 volumes de vapeur.

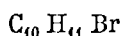
Avant d'en étudier la dilatation, j'ai cru devoir le soumettre à l'analyse, ou du moins en vérifier la pureté par un dosage du brome, celui de ces éléments dont le dosage est le plus susceptible de précision :

1. 0^{gr},67125 de matière, après avoir été décomposés par la chaux, puis le résidu dissous dans l'acide azotique faible et pur, ont exigé, pour la complète précipitation du brome, 81^{gr},91 de dissolution titrée

d'argent représentant 0^{sr},351266 de brome, ou 52,33 pour 100.

II. 0^{sr},595 de matière ; on a dû employer, pour la complète précipitation de brome, 73^{sr},05 de la même dissolution titrée d'argent, représentant 0^{sr},313419 de brome ou 52,67 pour 100.

La formule



en exigerait 52,96 pour 100.

L'étude de la dilatation du bromure d'amyle a conduit aux résultats suivants :

TEMPÉ- RATURE.	VOLUME.	NUMÉRO du ther- momètre.	DATE des observations.	NUMÉRO des obser- vations.
0	1,000 000 000		'	"
10,14	1,010 743 027		15 février 1848.	1
19,62	1,020 799 205		<i>Id.</i>	2
22,59	1,024 096 034		<i>Id.</i>	3
38,60	1,042 509 018		<i>Id.</i>	4
53,33	1,060 273 775		<i>Id.</i>	5
69,62	1,081 108 104	37	<i>Id.</i>	6
79,27	1,094 067 739		17 février 1848.	7
79,43	1,094 256 585		17 février 1848.	8
99,05	1,121 883 567		18 février 1848.	9
100,36	1,124 329 074		19 février 1848.	11
120,22	1,154 372 117		18 février 1848.	10

L'ensemble de ces résultats de l'observation ne peut être représenté avec une exactitude suffisante par une expression de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

dans laquelle a , b et c conserveraient la même valeur dans tout l'intervalle de température compris entre 0 degré et la température d'ébullition du liquide.

On arrive à plus d'exactitude en prenant, depuis 0 jusqu'à 80 degrés :

$$\begin{aligned} a &= 0,001\ 023\ 212\ 271 \\ b &= 0,000\ 001\ 900\ 861\ 960 \\ c &= 0,000\ 000\ 001\ 975\ 594 \end{aligned}$$

et depuis 80 degrés jusqu'à 118°,7 :

$$\begin{aligned} a &= 0,001\ 070\ 932\ 389 \\ b &= 0,000\ 000\ 854\ 454\ 101 \\ c &= 0,000\ 000\ 007\ 640\ 375 \end{aligned}$$

Le coefficient vrai de la dilatation absolue du bromure d'amyle éprouve aussi de très-grandes variations entre les températures extrêmes 0 degré et 118°,7 :

A 0°, ce coefficient a pour valeur	0,001 023 212
A 100°	» 0,001 471 034
A 118°,7	» 0,001 596 728

La dernière de ces valeurs diffère de la première de plus de 56 pour 100.

Soit que l'on prenne la première ou la seconde série de valeurs des constantes a , b , c , l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0$$

a ses racines imaginaires, ce qui nous conduit à admettre qu'au-dessus de zéro le bromure d'amyle n'a pas de maximum de densité : l'observation directe confirme pleinement ces inductions théoriques.

On a calculé, au moyen de la formule précédente, de 5 en 5 degrés, les volumes du bromure d'amyle :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité son volume à 118°,7.

Volumes du bromure d'amyle rapportés à son volume à 0 degré pris pour unité.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	45,0	1,050 073 822	90,0	1,108 874 825
5	1,005 163 829	50,0	1,056 159 718	95,0	1,116 000 691
10	1,010 424 184	55,0	1,062 455 470	100,0	1,123 278 455
15	1,015 783 534	60,0	1,068 662 574	105,0	1,130 712 955
20	1,021 240 374	65,0	1,075 082 486	110,0	1,138 310 795
25	1,026 799 212	70,0	1,081 616 714	115,0	1,146 077 434
30	1,032 460 484	75,0	1,088 266 722	118,7	1,151 866 783
35	1,038 225 687	80,0	1,095 033 992	"	"
40	1,044 096 307	85,0	1,101 894 829	"	"

Volumes du bromure d'amyle à diverses températures descendantes, depuis 118°,7 jusqu'à 3°,7, en prenant pour unité son volume à 118°,7, température de son ébullition.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
118,7	1,000 000	78,0	0,949 105	38,0	0,905 087
113,7	0,993 192	73,0	0,943 257	33,0	0,900 014
108,7	0,986 488	68,0	0,937 510	28,0	0,895 032
103,7	0,979 929	63,0	0,931 863	23,0	0,890 141
98,7	0,973 510	58,0	0,926 338	18,0	0,885 338
93,7	0,967 226	53,0	0,920 928	13,0	0,880 621
88,7	0,961 073	48,0	0,915 511	8,0	0,875 992
83,7	0,955 040	43,0	0,910 250	3,0	0,871 447

§ V. — COMPOSÉS DÉRIVÉS DE LA LIQUEUR DES
HOLLANDAIS.

Liqueur des Hollandais bichlorée $C_4H_2Cl_4$. — Pour l'obtenir, j'ai fait passer un rapide courant de chlore dans la liqueur des Hollandais sous l'influence de la lumière solaire directe, pendant six à sept heures, et en opérant sur 800 grammes de matière.

Comme la température s'élève beaucoup pendant la réaction qui s'opère en présence et sous l'influence du chlore, il est nécessaire de recouvrir le liquide d'une couche d'eau de 5 ou 6 centimètres, et de refroidir le flacon qui le renferme.

Par décantation, on sépare ensuite le produit brut de l'eau acide qui surnage, et on le soumet à la distillation dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre et d'un récipient refroidi.

La température d'ébullition s'élève assez rapidement jusque vers 138 degrés; à ce moment, elle reste pendant quelque temps presque stationnaire. Alors on ménage le feu, et l'on continue à maintenir le liquide en ébullition jusqu'à ce que la température s'élève un peu plus rapidement, ce qui arrive ordinairement vers 144 ou 145 degrés.

Le produit qui distille entre 138 et 145 degrés est presque exclusivement composé de liqueur des Hollandais bichlorée.

Je l'ai soumis à des lavages réitérés à l'eau distillée pour le dépouiller complètement d'acide chlorhydrique, et ensuite à des distillations répétées, en rejetant à chaque fois les premières et les dernières gouttes. On a continué ces rectifications jusqu'à

ce que la température d'ébullition restât sensiblement stationnaire pendant toute la durée de la distillation, ce qui arrive après cinq ou six opérations de ce genre.

On a laissé digérer, puis rectifié sur du chlorure de calcium sec, le produit ainsi purifié, pour le dépouiller des dernières traces d'humidité; enfin, il a été distillé encore une dernière fois, en rejetant les premières et les dernières gouttes.

Le liquide résultant de ces nombreuses manipulations est doué d'une grande limpidité; il est incolore. Son odeur éthérée rappelle celle de la liqueur des Hollandais, mais elle est un peu moins agréable que celle du composé $C_4H_3Cl_3$. Il est doué d'une saveur sucrée et chaude, et bout à $138^{\circ},6$, sous une pression de $763^{\text{mm}},39$.

Son poids spécifique à 0 degré est 1,61158.

Il résiste à un abaissement de température de $-18^{\circ},3$ sans se congeler, sans perdre même sensiblement de sa fluidité.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

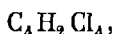
I. Matière employée, $0^{\text{gr}},543$; argent nécessaire pour précipiter le chlore, $1^{\text{gr}},397\ 95$, d'où chlore $0^{\text{gr}},458\ 94$; $84,52$ pour 100.

II. Matière employée, $1^{\text{gr}},0075$; eau (1), $0^{\text{gr}},117\ 75$

(1) Il est très-important, dans l'analyse de ces sortes de produits chlorés, de s'assurer s'il n'est pas passé de chlore dans le tube à eau ni dans le tube à potasse. Il est à peine utile de dire qu'alors le tube à eau doit toujours être un tube à ponce sulfurique, et qu'on doit s'être assuré préalablement de l'absence du chlore dans la ponce et dans l'acide.

contenant 0^{sr},013 083 d'hydrogène, 1,29 pour 100 ;
0^{sr},525 d'acide carbonique ; carbone, 14,21 pour 100.

Si nous comparons les nombres fournis par ces deux analyses avec ceux que donnerait le calcul d'après la formule



nous trouvons :

	I.	II.	Calculé.
Carbone. . . .	»	14,21	14,30
Hydrogène . .	»	1,29	1,19
Chlore. . . .	84,52	»	84,51

En prenant pour unité le volume à 0 degré de la liqueur des Hollandais bichlorée, on a trouvé, par l'observation de ses variations de volume à diverses températures, les résultats suivants :

Température.	Volume.	N° des observations.	N° du thermomètre.
0°	1,000 000 000	''	37
19,20	1,018 089 175	1	
39,89	1,040 378 879	3	
60,22	1,062 387 177	4	
97,17	1,084 087 376	5	
95,98	1,104 106 038	6	
99,84	1,108 267 683	2	
110,10	1,121 618 025	8	
111,74	1,123 930 282	7	
125,42	1,142 206 114	9	
130,26	1,148 620 624	1	

Je n'ai pu représenter avec une précision satisfaisante, par une expression de la forme

$$1 + \Delta t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

la marche des variations de volume de cette substance, qu'en admettant, pour les constantes a , b et c , deux systèmes de valeurs distinctes, savoir :

Entre 0 et 60 degrés :

$$\begin{aligned} a &= 0,000\ 835\ 619\ 931 \\ b &= 0,000\ 006\ 587\ 710\ 865 \\ c &= -0,000\ 000\ 054\ 142\ 195 \end{aligned}$$

et de 60 degrés à 138°,6 :

$$\begin{aligned} a &= 0,000\ 977\ 168\ 425 \\ b &= 0,000\ 000\ 734\ 780\ 724 \\ c &= 0,000\ 000\ 004\ 010\ 282 \end{aligned}$$

L'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0,$$

dans le cas du premier système de valeurs des constantes, a ses deux racines réelles; mais l'une de ces racines, positive, est supérieure à 120 degrés, température à laquelle la formule a cessé depuis longtemps de représenter la marche de la dilatation du liquide; l'autre racine, négative, d'une valeur d'environ — 40 degrés, correspond aussi à une température à laquelle la formule ne représente plus la dilatation du liquide, et ne saurait, par conséquent, être prise en considération.

Dans le cas du second système de valeurs des constantes a , b et c , l'équation du second degré, qui pourrait donner la température correspondant à un maximum de densité, a ses deux racines imaginaires.

L'ensemble de ces indications tend donc à montrer l'absence d'un maximum de densité entre 0 degré

et 138°,6, et l'observation attentive des variations lentes de volume de la liqueur des Hollandais bichlorée, entre les mêmes limites de température, confirme cette prévision.

Pour la substance qui nous occupe, comme pour toutes celles que j'ai examinées jusqu'ici, le coefficient vrai de la dilatation éprouve de très-grandes variations : il augmente de près de 60 pour 100, depuis 0 degré jusqu'à 138°,6 :

A 0°,	ce coefficient a pour valeur	0,000 835 620
A 100°	»	0,001 204 330
A 138°,6	»	0,001 335 024

J'ai calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes de la liqueur des Hollandais bichlorée :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité le volume à 138°,6.

Volumes du liquide, depuis 0 degré jusqu'à 138°,6, en prenant pour unité le volume à la température de la glace fondante.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	50°	1,051 611 789	100,0	1,109 074 932
5	1,004 335 755	55	1,056 889 016	105,0	1,115 346 045
10	1,008 959 828	60	1,062 458 240	110,0	1,121 748 058
15	1,013 843 903	65	1,067 721 719	115,0	1,128 496 465
20	1,018 944 346	70	1,073 377 741	120,0	1,134 770 824
25	1,024 161 845	75	1,079 412 611	125,0	1,141 459 585
30	1,029 535 699	80	1,084 928 334	130,0	1,148 260 278
35	1,034 995 297	85	1,090 831 361	135,0	1,155 175 904
40	1,040 390 230	90	1,096 820 347	138,6	1,160 228 027
45	1,046 009 305	95	1,102 900 712	"	"

Volumes décroissants de la liqueur des Hollandais bichlorée, en prenant pour unité son volume à 138°,6.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
138,6	1,000 000	88,6	0,943 904	38,6	0,895 410
133,6	0,993 977	83,6	0,938 763	33,6	0,890 744
128,6	0,988 044	78,6	0,933 696	28,6	0,886 059
123,6	0,982 209	73,6	0,928 703	23,6	0,881 559
118,6	0,976 472	68,6	0,923 779	18,6	0,876 978
113,6	0,970 828	63,6	0,918 926	13,6	0,872 652
108,6	0,965 270	58,6	0,914 202	8,6	0,868 306
103,6	0,959 803	53,6	0,909 646	3,6	0,864 590
98,6	0,954 421	48,6	0,904 999	"	"
93,6	0,949 123	43,6	0,900 189	"	"

Liqueur des Hollandais trichlorée, C₄HCl₃. — J'ai décrit ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXI) le procédé que j'ai suivi pour préparer et purifier cette substance.

Je me bornerai à rappeler que son poids spécifique, à 0 degré, est 1,66267, et sa température d'ébullition 153°,8, sous une pression de 763^{mm},35.

L'étude de la dilatation de ce liquide m'a donné les résultats qui suivent, en prenant pour unité son volume à 0 degré :

Température.	Volume.	N° des observations.	N° du thermomètre.
0°	1,000 000 000	''	37
12,58	1,011 673 447	1	
33,48	1,032 372 590	2	
50,35	1,049 531 633	3	
74,79	1,075 606 500	4	
96,80	1,100 348 886	5	
99,46	1,102 993 894	8	
122,04	1,130 745 735	6	
148,29	1,165 666 910	7	

La marche de la dilatation de cette substance peut être exprimée avec assez d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

en posant, depuis 0 jusqu'à 75 degrés :

$$a = 0,000\ 899\ 044\ 173$$

$$b = 0,000\ 002\ 457\ 772\ 470$$

$$c = -0,000\ 000\ 012\ 864\ 894$$

et, depuis 75 degrés jusqu'à 153°,8 :

$$a = 0,000\ 973\ 390\ 063$$

$$b = 0,000\ 000\ 025\ 770\ 615$$

$$c = 0,000\ 000\ 006\ 364\ 389$$

L'équation

$$\frac{d.(1 + \Delta_t)}{dt} = 0,$$

lorsqu'on prend le premier système de valeurs des

constantes a , b et c , ayant ses deux racines réelles, il semble que la liqueur des Hollandais trichlorée doit avoir un maximum de densité; mais les deux valeurs de t , fournies par ces racines, ne peuvent nous donner ici aucune indication sérieuse, car la valeur positive correspond à une température de plus de 200 degrés, c'est-à-dire à une température à laquelle le liquide a, depuis longtemps, changé d'état dans les circonstances ordinaires de pression. La valeur négative correspond à une température à laquelle la formule ne représente plus le volume du liquide avec exactitude.

L'observation directe a montré d'ailleurs qu'au-dessus de la température de la glace fondante, la liqueur des Hollandais trichlorée n'a pas de maximum de densité.

Ce liquide éprouve, dans le coefficient vrai de sa dilatation absolue, des variations considérables, lorsqu'on le considère à des températures très-distantes. Ainsi :

A	0°,	ce coefficient a pour valeur	0,000 899 044
A	75°	»	0,001 050 615
A	100°	»	0,001 169 476
A	153°,8	»	0,001 452 752

La dernière valeur surpasse la première de près de 62 pour 100.

On a calculé les volumes de la liqueur des Hollandais trichlorée, de 5 en 5 degrés :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité son volume à 153°,8.

Volumes du liquide rapportés au volume à 0 degré pris pour unité.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	55°	1,054 721 796	110,0	1,415 854 732
5	1,004 555 052	60	1,060 041 214	115,0	1,421 960 423
10	1,009 223 854	65	1,065 268 938	120,0	1,428 175 487
15	1,013 995 242	70	1,070 593 518	125,0	1,434 506 868
20	0,018 864 073	75	1,075 855 614	130,0	1,440 958 795
25	1,023 799 333	80	1,081 294 703	135,0	1,447 546 445
30	6,028 835 969	85	1,086 832 876	140,0	1,454 243 593
35	1,033 925 933	90	1,092 453 487	145,0	2,461 086 019
40	1,039 070 849	95	1,098 462 502	150,0	1,468 068 260
45	1,044 262 665	100	1,103 961 401	153,8	1,473 470 961
50	1,049 408 429	105	1,109 857 652	"	"

Volumes de la liqueur des Hollandais trichlorée, rapportés à son volume à 153°,8 pris pour unité.

Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.	Température.	VOLUME.
153,8	1,000 000	98,8	0,939 582	43,8	0,888 833
148,8	0,993 969	93,8	0,934 657	38,8	0,884 416
143,8	0,988 048	88,8	0,929 810	33,8	0,880 043
138,8	0,982 246	83,8	0,925 038	28,8	0,875 717
133,8	0,976 561	78,8	0,920 334	23,8	0,871 445
128,8	0,970 975	73,8	0,915 727	18,8	0,867 251
123,8	0,965 502	68,8	0,911 279	13,8	0,863 124
118,8	0,960 430	63,8	0,906 719	8,8	0,859 079
113,8	0,954 856	58,8	0,902 233	3,8	0,855 123
108,8	0,949 677	53,8	0,897 719	"	"
103,8	0,944 585	48,8	0,893 225	"	"

§ VI. — COMPOSÉS DIVERS.

Protochlorure de carbone. — Il a été préparé en traitant par le sulfhydrate de sulfure de potassium bien saturé d'acide sulfhydrique une dissolution alcoolique de sesquichlorure de carbone.

On verse, au moyen d'un tube entonnoir, la dissolution alcoolique de sesquichlorure dans une cornue contenant préalablement la dissolution concentrée de sulfhydrate de sulfure : peu à peu la liqueur s'échauffe ; il se dégage beaucoup d'acide sulfhydrique, et il se dépose du chlorure de potassium.

Lorsque l'effervescence commence à se calmer, on distille, puis on traite par l'eau le liquide condensé : le protochlorure de carbone se sépare sous la forme d'un liquide oléagineux. On le lave et on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, puis on le distille plusieurs fois de suite sur du carbonate de plomb en poudre, jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus terni par son contact avec le protochlorure. Enfin, après avoir lavé cette substance encore une fois, on la rectifie sur du chlorure de calcium bien sec, puis on la distille encore une ou deux fois, en rejetant les premières et les dernières gouttes.

Ainsi préparé, le protochlorure de carbone est parfaitement limpide, et paraît réfracter moins énergiquement la lumière que le liquide brut qui brunit encore le carbonate de plomb. Son odeur éthérée, en même temps qu'alliacée, rappelle celle des chlorures, bromures et iodures d'éthyle et de méthyle. Sa vapeur, lorsqu'on la respire, laisse un arrière-goût sucré rappelant celui de la liqueur des Hollandais.

Le protochlorure de carbone est parfaitement neutre aux papiers réactifs colorés, bout à 123°,9 sous une pression de 761^{mm},79. Son ébullition est très-régulière, si l'on a soin de mettre dans la cornue qui le contient quelques bouts de fil de platine ; sans cette précaution, il se produit des soubresauts accompagnés de variations de plus de 5 ou 6 degrés dans la température du liquide.

Son poids spécifique, à 0 degré, est 1,6490.

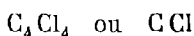
Il résiste à un abaissement de température de — 14 à — 15 degrés sans se congeler.

Son analyse m'a donné les résultats suivants :

I. Mat. employée, 0^{gr},910 ; chlorure d'arg. obtenu, 3^{gr},441 5 ; d'où chlore, 85,37 pour 100.

II. Mat. employée, 0^{gr},987 ; chlorure d'arg. obtenu, 3^{gr},423 5 ; d'où chlore, 85,66 pour 100.

La formule



en exige 85,53 pour 100.

L'observation directe de son volume à diverses températures a conduit aux résultats qui suivent :

TEMPÉ- RATURE.	VOLUME.	NUMÉRO des obser- vations.	DATE des observations.	NUMÉRO du ther- momètre.
0	1,000 000 000	'	"	
23,86	1,024 482 874	3	27 janvier 1848.	
24,05	1,024 524 555	1	20 "	
38,63	1,040 405 150	4	27 "	
40,51	1,042 213 985	2	27 "	37
77,63	1,087 264 964	5	27 "	
96,85	1,109 680 655	6	28 "	
116,87	1,137 818 924	8	29 "	
147,17	1,138 374 675	7	28 "	

Il ne m'a pas été possible de représenter, avec quelque exactitude, l'ensemble de ces résultats par une expression de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

en prenant pour a , b et c un système unique de valeurs.

On arrive à une exactitude plus grande, sans cependant qu'elle soit aussi satisfaisante que pour la plupart des autres liquides, en attribuant aux constantes deux systèmes de valeurs distinctes ; savoir, de 0 à 75 degrés :

$$a = 0,001\ 002\ 627\ 705$$

$$b = 0,000\ 000\ 327\ 984\ 961$$

$$c = 0,000\ 000\ 015\ 933\ 982$$

de 75 degrés à 123°,9 :

$$a = 0,000\ 920\ 833\ 297$$

$$b = 0,000\ 003\ 400\ 745\ 812$$

$$c = -0,000\ 000\ 010\ 075\ 505$$

Lorsqu'on emploie le premier système de valeurs des constantes, l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_t)}{dt} = 0,$$

a ses deux racines imaginaires : lorsqu'on emploie le dernier système de valeurs, cette équation donne, il est vrai, deux racines réelles, l'une positive, l'autre négative ; mais la valeur positive répond à

une température à laquelle le protochlorure de carbone est depuis longtemps à l'état de vapeur, puisque cette température dépasse 450 degrés. La valeur négative, inférieure à — 20 degrés, correspond à une température à laquelle la formule ne représente plus les variations de volume du liquide, puisqu'elle cesse de les représenter au-dessous de 75 degrés.

En somme, la formule nous conduit à penser que le protochlorure de carbone n'a pas de maximum de densité au-dessus de 0 degré. L'observation directe de la marche d'un thermomètre formé à l'aide de cette substance, et soumis à des variations successives et très-lentes de température entre 0 et 120 degrés, conduit à la même conclusion.

Le coefficient vrai de la dilatation de ce liquide subit un accroissement assez notable de valeur lorsqu'on passe de la température 0 degré à la température de 123°,9 ; mais cet accroissement est cependant bien moins considérable que pour plusieurs des liquides dont nous avons déjà parlé.

A 0°,	ce coefficient a pour valeur	0,001 002 628
A 123°,9	»	0,001 299 538
Accroissement.	. . .	29,69 pour 100.

On a calculé, de 5 en 5 degrés, le volume du protochlorure de carbone :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité son volume à 123°,9.

On trouvera, dans les deux tableaux qui vont suivre, les résultats de ce calcul :

Volumes du protochlorure de carbone rapportés à son volume à 0 degré pris pour unité.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.]	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	45°	1,047 234 747	90,0	1,103 075 994
5	1,005 023 249	50	1,052 943 085	95,0	1,109 532 418
10	1,010 075 009	55	1,058 788 694	100,0	1,116 015 282
15	1,015 466 988	60	1,064 790 148	105,0	1,122 516 571
20	1,020 311 220	65	1,070 934 054	110,0	1,129 029 188
25	1,025 519 745	70	1,077 256 421	115,0	1,135 547 122
30	1,030 804 235	75	1,083 766 673	120,0	1,142 060 276
35	1,036 177 181	80	1,090 272 778	123,9	1,147 123 061
40	1,041 649 639	85	1,096 653 606	"	"

Volumes du protochlorure de carbone, en prenant pour unité le volume qu'il occupe à la température de son ébullition, 123°,9.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
123,9	1,000 000	78,9	0,949 295	33,9	0,902 350
118,9	0,994 444	73,9	0,943 622	28,9	0,897 682
113,9	0,988 764	68,9	0,937 982	23,9	0,893 090
108,9	0,983 083	63,9	0,932 504	18,9	0,888 500
103,9	0,977 407	58,9	0,927 175	13,9	0,884 086
98,9	0,971 742	53,9	0,921 973	8,9	0,879 654
93,9	0,966 094	48,9	0,916 902	3,9	0,875 256
88,9	0,960 473	43,9	0,911 949	"	"
83,9	0,954 882	38,9	0,907 402	"	"

Térébène. — Le térébène qui m'a servi a été préparé par la méthode indiquée par M. H. Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e sér., t. LXXV). Il n'exerçait aucun pouvoir rotatoire appréciable sur la lumière polarisée, dans un tube de 465 millimètres de longueur.

Il bouillait à 161 degrés sous la pression de 743^{mm},80, et sa température d'ébullition était remarquablement fixe.

Plusieurs personnes avaient eu l'obligeance de me confier des échantillons de cette substance ; je leur dois beaucoup de remerciements pour leur bonne intention, mais il m'a été impossible d'en tirer parti, parce que j'ai observé, dans tous les échantillons qui m'ont été remis, des variations assez considérables de température pendant la distillation à laquelle j'ai cru devoir les soumettre avant de m'en servir. Dans quelques-uns d'entre eux, cette variation atteignait 10 et même 12 degrés depuis le commencement de la distillation jusqu'à la fin (1).

En présence de cette difficulté, j'ai dû préparer moi-même le térébène dont j'avais besoin.

J'ai trouvé 0,87179 pour le poids spécifique du térébène, à la température de la glace fondante.

Le térébène est doué, comme on sait, d'une odeur de thym assez agréable, surtout lorsqu'on le respire mélangé avec beaucoup d'air.

Il est incolore, parfaitement limpide ; il résiste à

(1) Ces divers échantillons avaient tous leur température d'ébullition supérieure à 161 degrés, même après plusieurs rectifications sur du chlorure de calcium sec, dans un courant d'acide carbonique.

un abaissement de température de — 10 degrés sans se solidifier.

Soumis à l'analyse, il a donné le résultat suivant :

Matière, 0^{gr},396 ; acide carbonique, 1^{gr},279 5 ; carbone, 88,11 pour 100 ; eau, 0^{gr},423 ; hydrogène, 11,86 pour 100.

La formule



exigerait :

Carbone 88,23
Hydrogène 11,77

Le calcul des volumes observés dans un thermomètre à térébène a donné les nombres qui vont suivre :

<i>Première série d'observations.</i>			
Température.	Volume.	N ^{os} des observations.	N ^o du thermomètre.
0	1,000 000 000	"	A
21,81	1,020 445 010	1	
43,76	1,042 506 170	2	
68,86	1,068 950 509	4	
90,08	1,092 624 385	3	
<i>Seconde série d'observations.</i>			
90,44	1,092 686 080	1	A
111,27	1,117 859 811	2	
130,96	1,142 347 020	4	
149,59	1,166 240 530	3	
157,28	1,176 730 095	5	

Si l'on suppose, depuis 0 jusqu'à 80 degrés :

$$\begin{aligned} a &= 0,000\ 896\ 554\ 042 \\ b &= 0,000\ 002\ 036\ 668\ 023 \\ c &= - 0,000\ 000\ 007\ 483\ 604 \end{aligned}$$

et, depuis 80 jusqu'à 161 degrés :

$$\begin{aligned} a &= 0,000\ 879\ 253\ 879 \\ b &= 0,000\ 001\ 809\ 500\ 011 \\ c &= - 0,000\ 000\ 001\ 726\ 268 \end{aligned}$$

la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

représente avec assez d'exactitude la marche de la dilatation observée du térébène.

Cette formule semble indiquer l'existence d'un maximum de densité entre — 80 et — 100 degrés, c'est-à-dire à une température à laquelle la formule doit cesser de représenter la marche de la dilatation du térébène, et à laquelle le liquide est peut-être solidifié depuis longtemps. Il est évident que nous ne pouvons attacher aucune importance à une indication de cette nature dans de pareilles conditions.

Ce qu'il y a de positif, c'est qu'en faisant varier très-lentement la température d'un thermomètre à térébène, je n'ai observé aucune indication qui puisse faire soupçonner, dans cette substance, l'existence d'un maximum de densité entre 0 et 161 degrés ; et, sous ce rapport, la formule est d'accord avec l'observation directe.

Lorsqu'on prend pour unité le volume du térébène à 0 degré, le coefficient vrai de sa dilatation absolue

éprouve, *comme dans tous les autres liquides* que nous avons examinés, de notables variations lorsque la température change. Ainsi :

A 0°,	ce coefficient a pour valeur	0,000 896 554
A 100°	»	0,001 189 366
A 161°	»	0,001 327 673

J'ai calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes du térébène :

- 1° En prenant pour unité son volume à 0 degré ;
- 2° En prenant pour unité son volume à 161 degrés.

Volumes du térébène rapportés à son volume à 0 degré pris pour unité.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	60°	1,059 508 788	120°	1,128 584 274
5	1,004 522 752	65	1,064 825 750	125	1,134 808 555
10	1,009 161 724	70	1,070 171 580	130	1,141 090 943
15	1,013 881 303	75	1,075 540 665	135	1,147 431 143
20	1,018 685 879	80	1,080 937 393	140	1,153 824 864
25	1,023 569 849	85	1,086 750 119	145	1,160 281 804
30	1,028 527 565	90	1,092 530 351	150	1,166 775 678
35	1,033 553 451	95	1,098 381 201	155	1,173 329 202
40	1,038 641 880	100	1,104 294 120	160	1,179 933 026
45	1,043 787 230	105	1,110 273 022	161	1,181 159 723
50	1,048 983 922	110	1,116 315 245	''	''
55	1,054 175 392	115	1,122 439 395	''	''

Volumes du térébène, en prenant pour unité son volume à 164 degrés, température de son ébullition.

Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.	Tempé- rature.	VOLUME.
161	1,000 000	106 ^o	0,941 008	51 ^o	0,888 975
156	0,994 488	101	0,935 935	46	0,884 577
151	0,988 932	96	0,930 918	41	0,880 214
146	0,983 424	91	0,925 955	36	0,875 895
141	0,977 950	86	0,921 050	31	0,871 628
135	0,972 527	81	0,916 134	26	0,867 419
131	0,967 150	76	0,911 494	21	0,863 272
126	0,961 822	71	0,906 943	16	0,859 177
121	0,956 542	66	0,902 408	11	0,855 181
116	0,951 325	61	0,897 906	6	0,851 240
111	0,946 138	56	0,893 395	1	0,847 391

J'ai pensé qu'il pouvait y avoir quelque utilité à résumer, sous la forme d'un tableau synoptique, quelques-unes des propriétés physiques que j'ai été à même d'observer sur les liquides dont l'étude fait l'objet de ce Mémoire.

Ce tableau, qui fait naturellement suite à ceux qui figurent dans mes précédents Mémoires sur la dilatation, offre l'avantage de permettre plus facilement des comparaisons, des rapprochements qui peuvent avoir leur importance et leur intérêt pour le chimiste et pour le physicien.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES par lesquelles on les représente.	TEMPÉ- RATURES d'ébul- lition.	POIDS spécifique à 0 degré.	VALEUR DU COEFFICIENT REAL de la dilatation, en prenant pour unité le vol. à 0°.		DIFFÉ- RENCE pour 100.
				à la température de la glace fondante.	à la température d'ébullition du liquide.	
Bisulfure de méthyle.....	$C_2 H_3 S_2$	412,1	4,063 58	0,000 941 822	0,001 440 298	52,9
Sulfocyanure de méthyle.....	$C_2 H_3 Ar C_2 S_2$	423,86	4,057 94	0,000 970 072	0,001 494 627	54,1
Chloroforme.....	$C_2 H Cl_3$	63,5	4,525 23	0,001 407 446	0,001 488 689	34,5
Bichlorure de carbone.....	$C_2 Cl_4$	75,1	4,629 83	0,001 433 844	0,001 571 522	32,7
Sulfure d'éthyle.....	$C_4 H_5 S$	91,0	0,838 72	0,001 496 426	0,001 724 020	43,8
Chlorure d'amyle.....	$C_{10} H_{11} Cl$	401,75	0,895 84	0,004 471 550	0,001 693 397	44,6
Bromure d'amyle.....	$C_{10} H_{11} Br$	414,7	4,165 76	0,001 023 212	0,001 596 728	56,1
Liquueur des Hollandais bichlorée....	$C_4 H_2 Cl_4$	438,6	4,614 58	0,000 835 620	0,001 535 024	59,7
Liquueur des Hollandais trichlorée....	$C_4 H Cl_5$	453,8	4,662 67	0,000 899 044	0,001 452 752	64,6
Protochlorure de carbone.....	$C_4 Cl_4$	423,9	4,649 00	0,004 002 628	0,001 299 538	29,6
Térébène.....	$C_{40} H_{32}$	461,0	0,871 79	0,000 896 554	0,001 327 673	48,1

Si nous cherchons maintenant à résumer quelques-unes des conséquences que l'on pourrait tirer de l'ensemble des divers Mémoires que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie sur cette question, et qui comprennent l'étude de *quarante-quatre substances liquides* appartenant à divers ordres de composés, et dont un seul, le brome, est un corps élémentaire, on peut formuler, entre autres conclusions, les suivantes :

1° *Tous ces liquides suivent des lois différentes dans leur dilatation, et ces lois paraissent très-compliquées ;*

2° *Si l'on excepte quelques groupes peu nombreux, tous suivent aussi des lois de contraction différentes, à partir de leurs températures d'ébullition ;*

3° *L'eau paraît être le seul liquide doué de la propriété d'avoir un maximum de densité, du moins au-dessus de la température de la glace fondante, et l'on doit être porté à croire que le plus grand nombre de ces liquides n'en doit pas avoir aux basses températures facilement observables dans l'état actuel de la science (1) ;*

4° *Le coefficient vrai de la dilatation absolue (2) de tous ces liquides croît avec la température, et*

(1) Il est bien entendu que nous laissons hors de cause les dissolutions aqueuses dans lesquelles M. Despretz a constaté positivement l'existence d'un maximum de densité. Il est très-probable que si l'on a trouvé, dans certains liquides difficiles à priver complètement d'eau, un maximum de densité, cela peut tenir à la présence d'une petite quantité d'eau.

(2) Si l'on exprime par $y = f(t)$ la relation qui existe entre le volume et la température, le coefficient vrai de la dilatation absolue a pour valeur, à t' , $\frac{dy}{dt}$.

quelquefois d'une manière assez rapide : ainsi, dans le chlorure de silicium, cet accroissement s'élève à près de 55 pour 100 pour l'intervalle de température compris entre 0 et 59 degrés ; pour l'aldéhyde, cet accroissement s'élève à plus de 28 pour 100, depuis 0 jusqu'à 22 degrés seulement ;

5° On observe quelquefois, entre les variations des coefficients vrais de dilatations de deux liquides, des différences énormes ; ainsi, dans le chlorure de silicium, cette variation est plus du quintuple de ce qu'elle est dans le bromure pour le même intervalle de température ;

6° La plus grande valeur de ce coefficient a été trouvée dans l'aldéhyde, où elle atteint, à 22 degrés, près des deux tiers de la valeur du coefficient de dilatation de l'air ;

7° Le coefficient moyen (1) de la dilatation absolue de ces liquides croît aussi en même temps que la température, mais beaucoup moins rapidement que le coefficient vrai ;

8° Le coefficient vrai surpasse toujours le coefficient moyen aux températures supérieures à celle de la glace fondante, et l'inverse a généralement lieu aux températures inférieures à 0 degré (2) ;

(1) Si Δ_t représente l'augmentation de volume du liquide depuis 0 degré jusqu'à la température t , ce coefficient moyen aura pour valeur le rapport $\frac{\Delta_t}{t}$.

(2) Cette inversion relative s'explique par cette circonstance que c'est le volume à 0 degré qui est pris pour unité. On ne retrouve rien de semblable dans la comparaison des coefficients de contraction vrais aux coefficients moyens, lorsqu'on prend pour unité le volume à la température la plus élevée, à celle de l'ébullition du liquide par exemple.

9° L'eau, comme on le sait déjà, présente une anomalie remarquable à raison de l'existence de son maximum de densité ; mais, au-dessus de 4 degrés, elle suit la règle commune ;

40° Il n'est pas permis, dans les calculs relatifs aux variations de volume des liquides, de faire usage du coefficient moyen de leur dilatation $\frac{\Delta_t}{t}$ au lieu du coefficient vrai $\frac{dy}{dt}$, comme on le fait habituellement pour les corps solides ou gazeux : cette substitution pourrait donner lieu à des erreurs d'autant plus graves, pour une substance donnée, que la température serait plus élevée ;

41° Il ne paraît y avoir aucun rapport facile à saisir entre la grandeur de la différence des deux coefficients et la volatilité du liquide, ou même avec la valeur absolue de ces coefficients ;

42° Il existe entre la dilatabilité de certains liquides, pour un même intervalle de température, d'énormes différences : ainsi, lorsqu'on passe de 0 à 100 degrés, on observe une différence de plus de 54 pour 100 entre la dilatabilité du tribromure de phosphore et celle du butyrate d'oxyde de méthyle. On trouve de même que la dilatabilité du chlorure de silicium surpasse de 76 pour 100 celle de l'acétate d'oxyde de méthyle pour un même intervalle de température de 59 degrés centigrades. Enfin, la dilatation de l'aldéhyde, depuis 0 jusqu'à 22 degrés, surpasse de plus de 112 pour 100 celle du tribromure de phosphore pour le même intervalle de température.

J'ajouterai encore à ce travail, déjà bien long, même pour ceux aux yeux desquels il peut offrir quelque intérêt, un tableau général comprenant :

1° Les accroissements du coefficient vrai de la dilatation absolue de chaque liquide, lorsque sa température s'élève depuis 0 jusqu'à la température de son ébullition ;

2° Le rapport de cet accroissement à celui de la température ;

3° Le coefficient de la contraction de chaque substance à la température de son ébullition, c'est-à-dire lorsque, dans les circonstances normales, cette contraction a acquis sa plus grande valeur.

NOM DES SUBSTANCES.	ACCROISSEMENT du coefficient vrai de la dilatation depuis 0° jusqu'à la tem- pérature d'ébullition du liquide.	RAPPORT de cet accrois- sement à celui de la température.	COEFFICIENT de contraction à la température d'ébullition du liquide.
	p. 100.		
Acétate d'oxyde d'éthyle.....	56,6	0,491	0,001 585
Acétate d'oxyde de méthyle.....	30,2	0,508	0,001 534
Acide butyrique monohydraté....	55,9	0,343	0,001 280
Acide sulfureux anhydre.....	20,6 (1)	1,154	0,001 772
Alcool amylique.....	80,5	0,611	0,001 387
Alcool éthylique.....	28,5	0,364	0,001 254
Alcool méthylique.....	25,8	0,409	0,001 404
Aldéhyde.....	28,3	1,288	0,002 025
Brome.....	27,0	6,429	0,001 214
Bromure d'amyle.....	56,6	0,477	0,001 359
Bromure d'éthyle.....	15,1	0,371	0,001 530
Bromure de méthyle.....	40,2	0,782	0,001 512
Tribromure de phosphore.....	35,7	0,204	0,000 979
Bromure de silicium.....	26,5	0,173	0,000 847
Bromhydrate de bromure d'aldé- hydène.....	52,5 (2)	0,396	0,001 189

(1) Par exception, l'accroissement est ici pris de — 25°,85 jusqu'à — 8 degrés.
(2) Par exception, l'accroissement est pris ici à partir de — 20°,09.

NOM DES SUBSTANCES.	ACCROISSEMENT du coefficient vrai de la dilatation depuis 0° jusqu'à la tem- pérature d'ébullition du liquide.	RAPPORT de cet accrois- sement à celui de la température.	COEFFICIENT de contraction à la température d'ébullition du liquide.
	p. 100.		
Butyrate d'oxyde d'éthyle.....	27,6	0,232	0,001 327
Butyrate d'oxyde de méthyle....	43,3	0,424	0,001 530
Chloroforme.....	34,5	0,543	0,001 458
Chlorure d'amyle.....	46,4	0,458	0,001 461
Trichlorure d'arsenic.....	36,2	0,270	0,000 456
Protochlorure de carbone.....	29,7	0,239	0,001 889
Bichlorure de carbone.....	32,9	0,421	0,001 438
Chlorure d'éthyle.....	4,3	0,392	0,001 263
Chlorure d'éthyle monochloré....	49,7	0,300	0,001 226
Chlorure d'éthyle bichloré.....	37,4	0,501	0,001 453
Bichlorure d'étain.....	45,4	0,394	0,001 425
Trichlorure de phosphore.....	40,8	0,521	0,001 440
Chlorure de silicium.....	52,9	0,896	0,001 755
Bichlorure de titane.....	44,4	0,324	0,001 475
Eau.....	1669,0	16,691	0,001 420
Ether.....	21,1	0,595	0,001 702
Formiate d'oxyde d'éthyle.....	26,7	0,505	0,001 549
Iodure d'éthyle.....	29,6	0,423	0,001 231
Iodure de méthyle.....	29,0	0,661	0,001 295
Liqueur des Hollandais.....	36,7	0,433	0,001 355
Liq. des Hollandais monochlorée.	35,5	0,341	0,001 247
Liq. des Hollandais bichlorée....	59,8	0,431	0,001 209
Liq. des Hollandais trichlorée....	61,6	0,400	0,001 211
Sulfite d'oxyde d'éthyle.....	47,6	0,297	0,001 441
Sulfocyanure de méthyle.....	54,4	0,407	0,001 279
Sulfure de carbone.....	23,4	0,481	0,001 304
Sulfure d'éthyle.....	43,9	0,482	0,001 446
Bisulfure de méthyle.....	41,5	0,370	0,001 258
Térébène.....	48,1	0,299	0,001 039

Le tableau qui précède ne me paraît pas avoir besoin de commentaire ; chacun y pourra faire, sans difficulté, des remarques dont le seul énoncé augmenterait inutilement l'étendue de ce Mémoire.

Je regrette de n'avoir pu étendre ces études sur

un beaucoup plus grand nombre de substances, afin d'être à même de pouvoir discuter d'une manière plus large, et avec plus de chances de succès, diverses questions de physico-chimie moléculaire qui, dans ces dernières années, ont préoccupé un assez grand nombre de chimistes et de physiciens.

Au nombre de ces questions se trouve, en particulier, la théorie des volumes spécifiques, dont les premières notions remontent à plus de quarante ans, et sont dues à l'un des membres les plus illustres de cette Académie (1).

J'espère néanmoins que ce travail, dont l'Académie a successivement accueilli les diverses parties, me permettra d'entrer sérieusement dans la discussion des questions auxquelles je viens de faire allusion. J'aurai l'honneur de soumettre à sa bienveillante indulgence les résultats de ce nouveau travail, dès que je le croirai digne de fixer un moment son attention.

(1) M. Dumas.



RECHERCHES
SUR LA
THERMOMÉTRIE

ET EN PARTICULIER

SUR LA COMPARAISON DU THERMOMÈTRE A AIR

AVEC LES THERMOMÈTRES A LIQUIDES.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, Arts et Belles-Lettres de Caen,
dans la séance du 27 mai 1848.)

Les divers travaux publiés jusqu'à ce jour sur le sujet qui nous occupe sont si connus, ils sont devenus, pour la plupart, tellement classiques, que je croirais abuser de la bienveillante attention de l'Académie en les signalant d'une manière particulière.

Il suffit de rappeler que les physiciens ont été conduits à proposer, comme appareils thermométriques, des instruments que l'on peut diviser en quatre genres principaux, savoir :

1° Les appareils dans lesquels les substances thermométriques sont des solides ;

2° Les appareils dans lesquels les substances thermométriques sont des liquides ;

3° Les appareils renfermant, comme substances thermométriques, des substances gazeuses ;

4° Enfin, les appareils thermoélectriques, c'est-à-dire ceux qui sont fondés sur la production des courants électriques sous l'influence des variations de température.

Un thermomètre parfait, dans la rigoureuse acception du mot qui exprime son usage, serait celui dont les indications seraient constamment proportionnelles aux quantités de chaleur qu'il absorberait.

Regnault a montré, il y a déjà longtemps, qu'il est extrêmement difficile de faire, avec les appareils du quatrième genre, des instruments bien comparables, c'est-à-dire tels que le même instrument, placé dans des circonstances identiques, donne toujours la même indication, et tels en outre que des instruments différents, mais construits de la même manière et d'après les mêmes principes, avec les mêmes substances, donnent la même indication dans les mêmes circonstances.

Quant aux instruments des trois autres genres, ils sont fondés sur ce fait général que, lorsqu'on chauffe un corps solide, liquide ou gazeux *qui ne change pas de nature*, il augmente de volume, et qu'il reprend son volume primitif lorsqu'il revient ensuite au même degré d'échauffement qu'il avait primitivement.

Les appareils thermométriques construits avec des substances solides nous offrent plusieurs inconvénients très-graves, qui ne permettent guère de les employer dans des recherches, dans des observations d'une grande précision.

D'abord ils se dilatent fort peu, même lorsqu'on les chauffe considérablement.

Ensuite ils sont rarement comparables, par suite des modifications lentes que beaucoup d'entre eux sont susceptibles d'éprouver dans l'arrangement de leurs molécules ; modifications qui sont d'autant plus profondes et plus rapides que ces corps ont été exposés à de plus grandes, à de plus fréquentes variations de température.

Pour ne citer qu'un seul exemple de ces modifications, je rappellerai le fait, bien connu de tout le monde, du fer le plus nerveux qui passe peu à peu à l'état de fer grenu, cristallin, cassant. Et il est hors de doute qu'un changement si grand dans l'arrangement moléculaire doit en amener un non moins considérable dans la dilatabilité.

Les deux autres genres d'appareils thermométriques sont-ils susceptibles d'une plus grande perfection que ceux que nous venons de mettre en quelque sorte hors de cause ? C'est ce que nous allons essayer d'examiner sommairement.

Et d'abord, peut-on les considérer comme des thermomètres parfaits dans le sens que nous avons attribué à ce mot ?

Il est certain qu'il existe, entre les variations de volume qu'éprouve un corps et les variations des quantités de chaleur sous l'influence desquelles se produisent ces variations de volume, un rapport définissable ; mais quelle est cette relation ? C'est ce qu'il serait bien difficile de dire avec exactitude dans l'état actuel de la science.

La quantité de chaleur qui produit, sur un corps, un accroissement donné de volume, peut être divisée

en deux parties, dont l'une est destinée à élever la température du corps, et dont l'autre a pour effet de produire l'écartement de ses molécules, de le dilater.

Pour qu'un thermomètre construit avec une substance donnée fût parfait, pour que ses indications fussent proportionnelles aux quantités de chaleur qu'il absorbe, il serait nécessaire que chacune des deux quantités de chaleur partielles dont nous venons de parler fût elle-même proportionnelle à la quantité totale de chaleur absorbée. En effet : désignons par Q la quantité totale de chaleur nécessaire pour faire monter le thermomètre de 0° à t° ; par Q' , celle qui est nécessaire pour le faire monter jusqu'à t' degré ;

Soient q_1 et q_2 les deux parties dans lesquelles se décompose la quantité de chaleur Q ;

Soient q'_1 et q'_2 les deux parties correspondantes de Q' ;

Si notre thermomètre est parfait, nous aurons

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{t}{t'} \quad (1),$$

mais si q_1 et q'_1 sont les fractions de Q et de Q' respectivement employées pour les accroissements de volumes qui correspondent aux températures t et t' ,

nous devons avoir aussi $\frac{q_1}{q'_1} = \frac{t}{t'}$ (2). Pour que les deux conditions (1) et (2) soient remplies, il est nécessaire que l'on ait également $\frac{q_2}{q'_2} = \frac{t}{t'}$.

Deux quelconques de ces trois conditions étant remplies, la troisième le sera toujours aussi.

Lors donc que l'on voudra s'assurer si une substance est propre à la confection d'un thermomètre

parfait, on devra déterminer le rapport de Q et Q' et le comparer à celui de t à t' , ce qui n'est pas impossible. La détermination du rapport de q_1 à q'_1 ou celle du rapport de q_2 à q'_2 offrirait de plus grandes difficultés.

Quelques physiciens ont cru pouvoir dire que, pour les gaz, la dilatation doit être rigoureusement proportionnelle à la quantité de chaleur qui la produit, et que les thermomètres à gaz sont des thermomètres parfaits.

Ils fondaient leur opinion sur les lois suivantes :

1° Tous les gaz se dilatent exactement de la même fraction de leur volume à 0 degré, lorsqu'on les porte de la température 0 degré à celle de 100 degrés ;

2° Cette uniformité de dilatation est indépendante de la pression, pourvu que cette pression soit la même au commencement et à la fin de l'expérience.

La simplicité de ces lois si remarquables avait naturellement porté les physiciens à croire qu'il devait exister, pour les gaz, un rapport plus simple que pour les solides et les liquides, entre l'accroissement du volume et la quantité de chaleur qui le produit.

On se trouvait encore fortifié dans cette idée en pensant que l'état moléculaire particulier des gaz, dont les particules ne sont liées que par une cohésion très-faible, si elle n'est pas tout à fait nulle, leur permet d'obéir plus facilement, plus librement à toutes les forces susceptibles d'en faire varier le volume.

On sait maintenant, d'après les belles recherches de M. Regnault, que la première des deux lois précédentes n'est pas rigoureusement vraie, et que la seconde ne l'est que dans certaines limites ; par

conséquent, il n'est plus permis d'espérer avec la même confiance, et en quelque sorte *à priori*, que les gaz puissent nous fournir des substances thermométriques parfaites.

Cependant, M. Regnault a montré que, si les thermomètres à gaz ne sont pas doués d'une perfection absolue, on ne peut néanmoins leur refuser une perfection relative assez remarquable.

Ainsi, cet habile physicien a montré, par des expériences directes, que deux thermomètres à air s'accordent à toutes températures, lors même que l'un est chargé avec de l'air sous la pression de 438 millimètres de mercure et l'autre avec de l'air soumis à une pression de 1486 millimètres.

Il a également reconnu et constaté que les thermomètres à hydrogène s'accordent entre eux et avec le thermomètre à air dans des limites de pression très-étendues.

Il en est de même des thermomètres à acide carbonique, mais dans des limites de pression un peu moins étendues.

Le thermomètre à acide sulfureux retarde d'une manière notable sur le thermomètre à air, lors même que la pression n'est pas très-considérable.

Ces résultats prouvent que les thermomètres à air et à hydrogène sont toujours exactement comparables, mais ne suffisent pas pour établir que, dans ces thermomètres, les variations de température sont exactement proportionnelles aux variations des quantités de chaleur qui produisent ces variations de température.

Cependant, la propriété d'être parfaitement com-

parables rend ces instruments précieux lorsqu'il s'agit de recherches de précision.

Malgré ce grand avantage, l'emploi de ces instruments n'en restera pas moins très-restreint, à cause de leur volume considérable, et de la complication des manipulations et des calculs qu'il est nécessaire de faire pour en déduire la température avec une certaine exactitude.

Pour les liquides nous n'éprouvons pas moins de difficulté que pour les gaz, lorsqu'il s'agit de démontrer que des quantités égales de chaleur produisent des variations égales dans la température d'une même substance, ou d'établir au moins le rapport qui peut exister entre les valeurs de ces deux ordres de quantités.

Cependant, il ne paraît pas impossible, théoriquement et *à priori*, de construire un thermomètre dont les indications expriment des variations égales dans les quantités absolues de chaleur qu'il absorbe; voici comment je comprends cette question :

Supposons que l'on détermine la quantité de glace que fond l'unité de poids d'un liquide en passant du volume $1 + v$ au volume 1, et en descendant de sa température primitive à 0 degré (1); déterminons de même la quantité de glace fondue par la même substance pour reprendre le volume 1 et descendre à la température 0 degré, son volume étant primitivement $1 + v'$; supposons qu'on opère des déterminations semblables à d'autres températures correspondant à des volumes $1 + v''$, $1 + v'''$, etc.;

(1) Il est à peine utile d'ajouter que nous supposons la glace prise à 0°.

nous aurons ainsi une relation plus ou moins compliquée entre les accroissements de volume v, v', v'', v''' , etc., d'un même poids de la même substance et les quantités de chaleur qui produisent ces accroissements ; on comprend qu'en rapprochant ces déterminations suffisamment, on pourrait obtenir, d'une part, des accroissements égaux de quantités de chaleur et, de l'autre, les accroissements de volume qui correspondent à ces variations égales de la quantité de chaleur du corps.

Ces accroissements de volume pourront donc servir à indiquer des degrés véritablement égaux, et l'on aura construit ainsi un véritable thermomètre.

Les thermomètres ordinaires, dans lesquels les degrés sont proportionnels aux variations de volume, ne satisfont certainement pas à cette condition, et il n'est pas encore prouvé que le thermomètre à air y satisfasse lui-même rigoureusement ; ce sont donc de véritables *Thermoscopes*, donnant des indications qui ont quelque chose d'empirique, et dont nous sommes obligés de nous contenter, faute de mieux, en exigeant toutefois qu'ils soient autant que possible comparables entre eux.

Les thermomètres à liquide ont l'avantage d'être d'un emploi commode, d'être peu volumineux, et, par cela même de pouvoir être employés pour l'appréciation des températures de très-petites quantités de matières ; enfin, d'être à peu près insensibles aux variations de la pression atmosphérique.

Aussi, ce genre de thermomètre a-t-il été en usage dès l'origine de l'emploi de ces instruments.

Les liquides dont on a fait usage exclusivement

jusqu'ici sont le mercure et l'alcool. Ce dernier est ordinairement coloré en rouge par du carmin.

Je n'ai nullement l'intention d'insister ici sur les avantages ou sur les inconvénients que peut offrir la première de ces deux substances ; on les trouve énumérés avec détail dans tous les traités de physique. Quant à l'alcool dont se servent les constructeurs, il a le grand désavantage de n'avoir pas une composition bien constante, parce qu'il n'est qu'un mélange d'alcool absolu et d'eau en proportions dont la constance ne saurait être établie avec assez de précision par les procédés que l'on suit ordinairement. Il en résulte que les thermomètres à alcool, tels qu'on les construit habituellement, sont rarement comparables entre eux ; ils ne sont d'ailleurs pas non plus comparables avec le thermomètre à mercure.

Ces deux sortes de thermomètres sont d'ailleurs défectueux, lorsqu'il s'agit d'observer avec exactitude des températures de beaucoup inférieures à celle de la glace fondante.

On s'est occupé, dans ces derniers temps, surtout en Allemagne, de la question de savoir par quelle substance on pourrait avantageusement remplacer le mercure et l'alcool pour l'appréciation des basses températures.

Pour résoudre la question d'une manière rationnelle, il m'a semblé que la première chose à faire, c'était d'étudier avec soin la dilatation absolue d'un très-grand nombre de substances liquides, et j'ai consacré plusieurs années à l'étude de la dilatation de *quarante-quatre* substances liquides, simples ou composées, appartenant à plusieurs des principales

familles naturelles de corps dont s'occupe la chimie. J'ai pu alors comparer entre elles les indications fournies dans les mêmes circonstances par des thermomètres construits avec ces diverses substances, et c'est sur les résultats de cette comparaison que je viens aujourd'hui appeler un moment l'attention de l'Académie.

Il est évident que ce travail ne pouvait offrir d'intérêt qu'à la double condition d'opérer sur des matières suffisamment pures, et de faire les observations avec des instruments d'une suffisante précision.

J'ai décrit ailleurs (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. V, p. 427, 3^e sér. ; t. XV, p. 325 ; t. XIX, p. 193 ; t. XX, p. 5 ; t. XXI, p. 336 ; *ibid.*, p. 439, et t. XXI, p. 236 ; t. XXI, p. 118) les procédés que j'avais suivis pour graduer et construire mes thermomètres, le mode de préparation des substances que j'y ai introduites, les résultats de l'analyse de ces substances, la description d'une partie des appareils dont je me suis servi, et les méthodes d'observation que j'ai mises en pratique (1).

Je ne me suis pas toujours trouvé complètement d'accord, sur les propriétés physiques de ces liquides, avec les chimistes qui en ont fait antérieurement l'objet de leurs études ; mais, toutes les fois que ce désaccord s'est rencontré, j'ai cru devoir répéter plusieurs fois mes observations avant de me mettre ainsi en opposition avec mes maîtres. Du reste, j'ai toujours eu soin d'exposer avec détail mes mé-

(1) Pour quelques substances, tous les résultats n'ont pas encore été publiés ; ils feront l'objet d'un prochain mémoire.

thodes d'observations, pour faciliter le contrôle des résultats.

Je partagerai en deux catégories les liquides dont j'ai fait l'étude :

L'une renferme ceux dont la température d'ébullition est supérieure à 100 degrés ;

L'autre catégorie comprend les liquides dont la température d'ébullition est inférieure à celle de l'eau.

Avant d'exposer les résultats de la comparaison de ces nombreux thermomètres avec le thermomètre à air, j'ai pensé qu'il pourrait être utile de rappeler sommairement, sous forme de tableau synoptique, quelques-unes des propriétés physiques importantes de ces liquides, lorsque ces propriétés sont susceptibles d'être exprimées par des chiffres.

Le premier tableau contient l'expression numérique de quelques-unes de ces propriétés pour les liquides dont la température d'ébullition est inférieure à 100 degrés.

Le second tableau renferme les données correspondantes pour les liquides bouillant au-dessus de 100 degrés.

TABEAU

*Représentant l'expression numérique de quelques-unes des
de liquides bouillant*

NOMS DES LIQUIDES.	FORMULES par lesquelles on les représente.	Températures d'ébullition.	Pressions baro- métriques cor- respondantes.
Acide sulfureux anhydre.	SO ₂	—8°,0	759,18 ^{mm}
Chlorure d'éthyle.	C ₄ H ₇ Cl	11,0	758,00
Bromure de méthyle	C ₂ H ₅ Br	13,0	759,00
Aldéhyde.	C ₄ H ₇ O ₂	22,0	758,22
Oxyde d'éthyle (éther).	C ₄ H ₉ O	35,5	755,80
Bromure d'éthyle.	C ₄ H ₉ Br	40,7	757,10
Iodure de méthyle	C ₂ H ₅ I	43,8	750,20
Sulfure de carbone	CS ₂	47,9	755,80
Formiate d'oxyde d'éthyle.	C ₂ HO ₃ , C ₄ H ₅ O	52,9	752,00
Chlorure de silicium	Si Cl ₃	59,0	760,08
Acétate d'oxyde de méthyle	C ₄ H ₇ O ₃ , C ₂ H ₃ O	59,5	761,20
Brome	Br	63,0	760,00
Esprit de bois.	C ₂ H ₄ O ₂	63,0	764,00
Chloroforme	C ₂ HCl ₃	63,5	772,53
Chlorure d'éthyle monochloré.	C ₄ H ₄ Cl ₂	64,8	754,05
Iodure d'éthyle.	C ₄ H ₉ I	70,0	751,70
Acétate d'oxyde d'éthyle.	C ₄ H ₅ O ₃ , C ₄ H ₅ O	74,14	766,50
Chlorure d'éthyle bichloré.	C ₄ H ₃ Cl ₃	74,9	758,26
Bichlorure de carbone.	C ₂ Cl ₄	78,1	748,27
Alcool	C ₄ H ₆ O ₂	78,3	758,00
Trichlorure de phosphore.	Ph Cl ₃	78,34	751,50
Liqueur des Ch. Hollandais	C ₄ H ₄ Cl ₂	84,92	761,88
Sulfure d'éthyle.	C ₄ H ₄ S	91,0	759,43

(1) Nous appelons coefficient vrai de la dilatation absolue d'un liquide le petit de volume et l'accroissement correspondant de la température du liquide; un liquide donné, entre le volume et la température, le coefficient vrai de la

SYNOPTIQUE

propriétés physiques principales d'un certain nombre au-dessous de 100 degrés.

POIDS spécifique à 0°.	Variation de volume depuis 0° jusqu'à la température de leur ébullition.	COEFFICIENT VRAI DE LA DILATATION (1)		DIFFÉRENCE pour 100.
		à 0°.	à la température d'ébullition du liquide.	
à —20°,48	de —25°,85 à —8°,0	à —25°,85	0,001 819 947	21,60
1,491 10	0,031 007 977	0,001 496 377	0,001 642 177	4,31
0,921 38	0,017 327 324	0,001 574 578	0,001 559 038	10,17
1,664 43	0,019 218 001	0,001 415 206	0,002 121 090	28,33
0,805 51	0,040 195 404	0,001 653 523	0,001 832 171	21,12
0,735 74	0,057 305 713	0,001 513 245	0,001 540 060	15,11
1,473 29	0,058 963 337	0,001 337 628	0,001 446 938	28,95
2,199 22	0,058 128 551	0,001 199 591	0,001 402 735	23,07
1,293 12	0,059 477 315	0,001 139 804	0,001 679 323	26,73
0,935 65	0,079 093 437	0,001 325 205	0,001 978 592	52,89
1,523 71	0,092 248 672	0,001 294 119	0,001 687 434	30,21
0,866 84	0,088 307 477	0,001 295 954	0,001 318 677	27,01
3,187 18	0,073 560 240	0,001 038 186	0,001 491 250	25,80
0,820 74	0,083 746 608	0,001 185 570	0,001 488 703	34,47
1,525 23	0,083 851 127	0,001 107 146	0,001 544 953	19,71
1,240 74	0,088 900 518	0,001 290 718	0,001 480 341	29,60
1,975 46	0,088 458 112	0,001 142 251	0,001 719 623	36,59
0,906 91	0,110 394 506	0,001 258 496	0,001 611 246	37,14
1,346 51	0,105 806 446	0,001 174 820	0,001 571 522	32,85
1,629 83	0,104 378 188	0,001 183 844	0,001 347 576	28,51
0,815 09	0,093 588 629	0,001 048 630	0,001 589 242	40,80
1,616 16	0,102 418 411	0,001 128 619	0,001 530 055	36,74
1,280 34	0,108 902 276	0,001 418 932	0,001 721 026	43,87
0,836 72	0,129 774 319	0,001 196 426		

rapport qui existe, à une température donnée, entre un accroissement infiniment en d'autres termes, si la fonction $y=f(t)$ représente la relation qui existe, pour dilatation absolue sera exprimé par $\frac{dy}{dt}$.

TABLEAU

*Représentant l'expression numérique de quelques-unes des
de liquides bouillant*

NOMS DES LIQUIDES.	FORMULES par lesquelles on les représente.	Températures d'ébullition.	Pressions baro- métriques cor- respondantes.
		°	mm
Eau	HO	100,00	760,00
Chlorure d'amyle.	$C_{10}H_{21}Cl$	101,75	752,42
Butyrate d'oxyde de méthyle.	$C_8H_8O_3, C_2H_5O$	102,1	743,90
Bisulfure de méthyle	$C_2H_3S_2$	112,1	743,80
Liquueur des Hollandais monochlorée.	$C_4H_3Cl_3$	114,2	755,70
Bichlorure d'étain.	$SnCl_2$	115,4	758,10
Bromure d'amyle.	$C_{10}H_{21}Br$	118,7	763,40
Butyrate d'oxyde d'éthyle.	$C_8H_8O_3, C_4H_5O$	119,0	746,50
Protochlorure de carbone.	C_4Cl_4	123,9	761,79
Alcool amylique.	$C_{10}H_{12}O_2$	131,8	751,26
Bromure d'éthylène (1).	$C_2H_4Br_2$	132,6	756,90
Sulfocyanure de méthyle.	C_2H_3, C_3S_2	132,86	757,21
Trichlorure d'arsenic	$AsCl_3$	133,81	756,90
Bichlorure de titane.	$TiCl_2$	136,0	762,30
Liquueur des Hollandais bichlorée.	$C_4H_2Cl_4$	138,6	763,39
Bromure de silicium.	$SiBr_3$	153,36	762,30
Liquueur des Hollandais trichlorée	C_4HCl_5	153,8	763,35
Sulfite d'oxyde d'éthyle	SO_2, C_4H_5O	160,3	763,76
Térébène.	$C_{20}H_{16}$	161,0	765,00
Acide butyrique monohydraté.	$C_8H_7O_3, HO$	163,0	750,55
Tribromure de phosphore.	$PhBr_3$	175,3	760,21

(1) On n'a pu, pour le bromure d'éthylène, prendre le poids spécifique à

(2) Il ne faut pas perdre de vue que cet accroissement de 52,52 % a lieu non

(3) La différence de dilatabilité qui existe entre le tribromure de phosphore et est extrêmement considérable, elle s'élève à 56,43 pour 100.

SYNOPTIQUE

*propriétés physiques principales d'un certain nombre
au-dessus de 100 degrés.*

POIDS spécifique à 0°.	Variation de volume depuis 0° jusqu'à 100°.	COEFFICIENT VRAI DE LA DILATATION ABSOLUE		DIFFÉRENCE pour 100°.
		à 0°.	à la température d'ébullition.	
0,999 88	0,044 673 065	-0,000 066 301	+0,000 440 307	1669,01
0,895 84	0,135 699 503	0,001 173 742	0,001 362 651	16,15
1,029 28	0,143 315 506	0,001 239 896	0,001 776 201	43,25
1,063 58	0,119 372 657	0,001 017 049	0,001 440 298	41,52
1,422 34	0,120 809 877	0,001 056 414	0,001 431 592	35,52
2,267 12	0,129 976 973	0,001 132 801	0,001 647 378	45,42
1,165 76	0,123 278 155	0,001 023 212	0,001 602 729	56,64
0,901 93	0,140 627 875	0,001 202 792	0,001 534 408	27,63
1,649 00	0,116 015 282	0,001 002 627	0,001 299 404	29,66
0,827 05	0,106 855 998	0,000 890 011	0,001 606 382	80,49
à +20°, 79	de 20°, 09 à 120°, 09	à 20°, 09		
2,162 92	0,109 442 288	0,000 952 696	0,001 453 206	52,52 (2)
1,087 94	0,117 822 866	0,000 970 072	0,001 494 627	54,08
2,204 95	0,109 353 961	0,000 979 073	0,001 333 209	36,18
1,760 88	0,108 602 864	0,000 942 569	0,001 357 899	44,06
1,611 58	0,109 074 932	0,000 835 620	0,001 335 024	59,77
2,812 80	0,103 116 740	0,001 112 682	0,001 205 180	26,51
1,662 67	0,103 961 101	0,000 899 044	0,001 452 752	61,59
1,106 34	0,111 791 209	0,000 990 479	0,001 461 725	47,60
0,871 79	0,104 294 120	0,000 896 554	0,001 327 673	48,12
0,981 65	0,114 469 521	0,001 025 720	0,001 598 958	55,87
2,924 89	0,091 624 906 (3)	0,000 847 205	0,001 149 896	35,73

0 degré, parce que ce liquide se solidifie au-dessus de cette température.

à partir de 0 degré, mais à partir de 20°, 09.

le butyrate d'oxyde de méthyle, pour l'intervalle commun de 0° à 100 degrés,

Avant de passer à la comparaison des indications des thermomètres construits avec ces divers liquides, il ne sera pas hors de propos de faire quelques remarques sur les deux tableaux qui précèdent :

Par exemple, on trouve, dans la dernière colonne de chacun de ces tableaux, des nombres qui expriment la variation du coefficient de la dilatation absolue de chaque liquide, lorsqu'on passe de la température 0 degré à celle de son ébullition.

Il est important, lorsque l'on compare ces nombres, de ne pas perdre de vue la température à laquelle a lieu l'ébullition des liquides ; car, sans cette attention, l'on pourrait se faire une idée inexacte de l'étendue relative de ces variations.

Un exemple suffira pour éclaircir ma pensée :

Dans le premier tableau, on trouve que le coefficient de la dilatation absolue du chlorure de silicium éprouve, de 0 degré à la température d'ébullition de ce liquide, un accroissement de 52,89 pour 100 de sa valeur primitive ;

Dans le second tableau, on trouve que l'acide butyrique monohydraté éprouve, dans son coefficient de dilatation absolue, un accroissement de 55,87 pour 100 de sa valeur primitive en passant de la température 0 degré à celle de son ébullition.

Si l'on concluait de là que le coefficient de la dilatation absolue de ce dernier liquide a éprouvé, dans ces limites de température, un plus grand accroissement que celui du chlorure de silicium, on se ferait une idée fautive de cet accroissement.

Il est nécessaire de faire intervenir, dans cette comparaison, un élément dont nous n'avons pas encore tenu compte, l'étendue de l'échelle de tem-

pérature qui correspond à ces variations dans chacun des deux liquides.

Pour le premier, cette étendue comprend 59 degrés seulement ;

Pour le second, elle comprend 163 degrés.

Si, par une réduction proportionnelle, nous ramenons, avec le secours du calcul, cette dernière variation à ce qu'elle serait pour un intervalle de 59 degrés, nous trouvons seulement 20,22 pour 100, au lieu de 55,87 ; ce nombre ne représente même pas les deux cinquièmes de 52,89 pour 100, que nous trouvons pour le chlorure de silicium.

Cet exemple suffira pour faire comprendre la manière dont il faut interpréter les nombres inscrits dans la dernière colonne de ces deux tableaux.

Les nombres inscrits dans les autres colonnes peuvent être compris sans aucune difficulté.

Passons maintenant à l'objet essentiel de ce Mémoire, à la comparaison des thermomètres construits avec les divers liquides dont il vient d'être question.

Les résultats numériques de cette comparaison se trouvent résumés dans les deux séries de tableaux qui vont suivre ; la première (pages 367 à 373) comprend les liquides bouillant au-dessous de 100 degrés, tandis que la seconde (pages 374 à 381) renferme les substances dont la température d'ébullition est supérieure à celle de l'eau.

Pour les liquides appartenant à la dernière catégorie, on a pris les points fixes de l'échelle thermométrique de la même manière que dans les thermomètres ordinaires, c'est-à-dire que l'on a pris pour point fixe inférieur de l'échelle la température

de la glace fondante, et pour point fixe supérieur celle de l'ébullition de l'eau sous la pression normale de 760 millimètres de mercure.

Il est évident qu'il n'était pas possible d'adopter les mêmes points fixes pour les thermomètres construits avec les liquides bouillant au-dessous de 100 degrés.

On a bien pu encore, sauf une seule exception, prendre pour l'un des points fixes la température de la fusion de la glace, mais il a fallu choisir un nouveau point fixe supérieur.

La basse température à laquelle plusieurs de ces liquides entrent en ébullition nous aurait obligé de prendre le second point fixe trop rapproché du premier, si nous avions voulu qu'il fût le même pour tous ; il en serait évidemment résulté une moindre précision dans les indications, surtout pour les basses températures. C'est ce qui m'a porté à choisir, pour chacun de ces liquides, un second point fixe différent pour chacun d'eux, et, pour le prendre le plus haut possible, j'ai pris la température d'ébullition même du liquide.

Deux objections se présentent tout naturellement contre un pareil choix : N'est-il pas à craindre que le liquide entre en ébullition dans le thermomètre et que la colonne thermométrique se divise ? Ne doit-on pas craindre aussi qu'à cette température il se produise, dans la chambre thermométrique, une quantité de vapeur suffisante pour diminuer d'une manière notable la masse du liquide et la hauteur de la colonne ?

L'inconvénient exprimé dans la première objection ne se présente jamais si le liquide est bien pur et ne contient pas en mélange d'autre liquide plus vo-

latil, sans doute parce que l'ébullition commence plus difficilement dans un tube de verre étroit que dans un vase large et à l'air libre.

D'ailleurs, on laissait toujours un peu d'air dans la chambre thermométrique, excepté pour le thermomètre à eau.

J'ai même pu déterminer la dilatation de plusieurs liquides à des températures supérieures de 10 à 12 degrés à celle de leur ébullition, sans que la colonne se soit divisée (1).

Quant à la seconde objection, la présence d'une petite quantité d'air dans la chambre thermométrique et le peu de capacité de cette chambre elle-même en atténuent beaucoup l'importance. Je n'ai jamais observé de différence un peu notable dans les indications voisines de la température d'ébullition du liquide, soit en y arrivant brusquement, soit en y parvenant lentement, soit en refroidissant la chambre thermométrique à l'aide d'un manchon plein d'eau constamment refroidie, soit en l'abandonnant tout simplement au refroidissement imparfait qu'elle éprouve dans l'air ambiant.

Toutes les températures que nous donnons ici sont rapportées au thermomètre à air, auquel avait été comparé avec soin le thermomètre étalon à mercure qui m'a servi dans le cours de toutes ces recherches.

Comme j'avais reconnu, dans un travail précédent (2), que la dilatation des tubes thermométriques

(1) Dans ce cas, elle se divise presque toujours lorsque le thermomètre est refroidi brusquement, et seulement dans sa partie inférieure.

(2) V. *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XV, p. 335.

construits avec la même espèce de verre pouvait présenter de notables différences entre les mêmes limites de températures, j'ai rapporté, par le calcul, les indications de tous ces thermomètres à leur volume absolu ; elles sont ainsi dégagées de l'influence de la dilatation du verre, dont elle sont tout à fait indépendantes.

On a donc ainsi, pour chaque liquide, une espèce de thermomètre idéal dont l'enveloppe est supposée insensible aux variations de la température.

Il est, d'ailleurs, très-facile de ramener toutes ces indications à ce qu'elles seraient dans des tiges d'une espèce de verre donné, dont le coefficient de dilatation serait connu.

PREMIÈRE SÉRIE.

TABLEAU COMPARATIF

Des indications du thermomètre à air et de thermomètres construits avec différents liquides, en prenant pour point fixe supérieur la température d'ébullition du liquide, et pour point fixe inférieur la température de la glace fondante.

Thermomètre à air.	Thermomètre à iodure de méthyle.	Thermomètre à sulfure de carbone.	Thermomètre à formiate d'oxyde d'éthyle.	Thermomètre à chlorure de silicium.	Thermomètre à acétate d'oxyde de méthyle.
91°	»	»	»	»	»
90	»	»	»	»	»
85	»	»	»	»	»
84,92	»	»	»	»	»
80	»	»	»	»	»
78,34	»	»	»	»	»
78,3	»	»	»	»	»
78,1	»	»	»	»	»
75	»	»	»	»	»
74,9	»	»	»	»	»
74,14	»	»	»	»	»
70	»	»	»	»	»
65	»	»	»	»	»
64,8	»	»	»	»	»
63,5	»	»	»	»	»
63	»	»	»	»	»
60	»	»	»	»	»
59,5	»	»	»	»	59°,5
59	»	»	»	59°,0	»
55	»	»	»	54,09	54,43
52,9	»	»	52°,9	»	»
50	»	»	49,66	48,14	48,92
47,9	»	47°,9	»	»	»

Suite du TABLEAU

Des indications du thermomètre à air et de thermomètres construits avec d'ébullition du liquide, et pour point fixe

Thermomètre à air.	Thermomètre à acide sulfureux anhydre (1).	Thermomètre à chlorure d'éthyle.	Thermomètre à bromure de méthyle.	Thermomètre à aldéhyde.	Thermomètre à oxyde d'éthyle.
45°	»	»	»	»	»
43,8	»	»	»	»	»
40,7	»	»	»	»	»
40	»	»	»	»	»
35,5	»	»	»	»	35°,5
35	»	»	»	»	»
30	»	»	»	»	29,60
25	»	»	»	»	24,56
22	»	»	»	22°,00	»
20	»	»	»	19,69	19,53
15	»	»	»	14,58	14,48
13	»	»	13°,00	»	»
11	»	11°,00	»	»	»
10	»	10,18	9,87	9,55	9,54
5	»	5,04	4,85	4,65	4,73
0	»	0,00	0,00	0,00	0,00
—5	»	—4,80	—4,78	—4,41	—4,65
—8	—8°,00	»	»	»	»
—10	—10,32	—9,41	—9,43	—8,62	—9,25
—15	—16,44	—14,06	—14,11	—12,65	—13,68
—20	—21,73	—18,62	—18,93	—16,52	—18,36
—25	—26,90	—23,14	—23,83	—20,26	—22,91
—30	—31,43	—27,40	—28,78	—23,91	»
—35	—35,60	»	—33,24	—27,48	»
—40	»	»	»	»	»

(1) Comme l'acide sulfureux bout à -8° , il était impossible de suivre, pour le choix générale; on a pris pour point fixe supérieur -8° , température de son ébullition, et

COMPARATIF

différents liquides, en prenant pour point fixe supérieur la température inférieure la température de la glace fondante.

Thermomètre à bromure d'éthyle.	Thermomètre à iode de méthyle.	Thermomètre à sulfure de carbone.	Thermomètre à formiate d'oxyde d'éthyle.	Thermomètre à chlorure de silicium.	Thermomètre à acétate d'oxyde de méthyle.
»	»	44°,77	44°,20	42°,46	43°,52
»	43°,8	»	»	»	»
40°,7	»	»	»	»	»
»	39,69	39,52	38,80	37,12	38,28
»	»	»	»	»	»
34,45	34,20	34,22	33,56	31,80	33,08
29,20	28,79	28,93	28,43	26,79	28,04
23,91	23,72	23,88	23,42	21,97	23,10
»	»	»	»	»	»
18,98	18,79	18,92	18,53	1,32	18,27
14,13	13,95	14,07	13,74	12,82	13,55
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
9,35	9,21	9,31	9,06	8,44	8,93
4,64	4,56	4,58	4,48	4,18	4,41
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
-4,60	-4,48	-4,56	-4,39	-4,11	-4,32
»	»	»	»	»	»
-9,14	-8,88	-9,08	-8,68	-8,16	-8,54
-13,66	-13,32	-13,40	-12,88	-12,19	-12,66
-18,15	-17,50	-17,89	-17,00	-16,20	-16,70
-22,18	-21,88	-22,02	-21,03	-20,23	-20,78
-26,29	-26,20	-26,12	-24,99	-24,28	-24,91
»	-30,72	-30,13	»	-28,38	-28,96
»	»	»	»	»	»

les points fixes de l'échelle du thermomètre construit avec cette substance, la règle pour point fixe inférieur, la température de -35 degrés.

Suite du TABLEAU

Des indications du thermomètre à air et de thermomètres construits avec d'ébullition du liquide, et pour point fixe

Thermomètre à brome.	Thermomètre à chloroforme.	Thermomètre à chlorure d'éthyle monochloré.	Thermomètre à acétate d'oxyde d'éthyle.	Thermomètre à chlorure d'éthyle bichloré.	Thermomètre à bichlorure de carbone.
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	78°,1
»	»	»	»	»	74,48
»	»	»	»	74°,9	»
»	»	»	74°,14	»	»
»	»	»	69,25	69,32	68,56
»	»	»	63,64	63,72	63,19
»	»	64°,8	»	»	»
»	63°,5	»	»	»	»
63°,0	»	»	»	»	»
59,63	60,17	60,12	58,08	58,19	57,75
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
54,41	54,03	54,60	52,66	52,77	52,43
»	»	»	»	»	»
48,70	48,81	49,21	47,35	47,44	47,23
»	»	»	»	»	»
43,21	43,38	43,91	42,15	42,21	42,12

COMPARATIF.

*différents liquides, en prenant pour point fixe supérieur la température
inférieur la température de la glace fondante.*

Thermomètre à alcool.	Thermomètre à trichlorure de phosphore.	Thermomètre à chlorure d'éthylène.	Thermomètre à sulfure d'éthyle.	Thermomètre à iodure d'éthyle.	Thermomètre à air.
»	»	»	91°,0	»	91°
»	»	»	89,83	»	90
»	»	»	83,84	»	85
»	»	84°,92	»	»	84,92
»	»	79,52	78,04	»	80
»	78°,34	»	»	»	78,34
78°,3	»	»	»	»	78,3
»	»	»	»	»	78,1
74,51	74,30	73,43	72,36	»	75
»	»	»	»	»	74,9
»	»	»	»	»	74,14
69,07	68,42	67,70	66,82	70°,0	70
63,53	62,71	62,38	61,39	64,70	65
»	»	»	»	»	64,8
»	»	»	»	»	63,5
»	»	»	»	»	63
58,16	57,17	57,03	56,08	59,26	60
»	»	»	»	»	59,05
»	»	»	»	»	59
52,89	51,79	51,80	50,91	53,84	55
»	»	»	»	»	52,9
47,67	46,56	46,67	45,80	48,61	50
»	»	»	»	»	47,9
42,46	41,46	41,64	40,81	43,39	45

Suite du TABLEAU C

Des indications du thermomètre à air et de thermomètres construits avec de l'ébullition du liquide, et pour point fixe

Thermomètre à brome.	Thermomètre à chloroforme.	Thermomètre à chlorure d'éthyle monochloré.	Thermomètre à acétate d'oxyde d'éthyle.	Thermomètre à chlorure d'éthyle bichloré.	Thermomètre à bichlorure de carbone.
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
38°,21	38°,14	38°,77	37°,05	37°,08	37°,15
»	»	»	»	»	»
33,12	32,92	33,70	32,06	32,05	32,29
28,03	27,88	28,72	27,17	27,13	27,45
23,22	22,87	23,83	22,39	22,32	22,72
»	»	»	»	»	»
18,49	18,08	18,98	17,71	17,62	18,06
13,77	13,33	14,18	13,13	13,03	13,47
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
9,04	8,72	9,43	8,65	8,57	8,93
4,48	4,28	4,71	4,28	4,22	4,45
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
-4,41	»	-4,70	-4,28	-4,22	»
»	»	»	»	»	»
»	»	-9,42	-8,98	-8,57	»
»	»	-14,14	-12,23	»	»
»	»	-18,91	-16,12	»	»
»	»	»	-19,91	»	»
»	»	»	-23,59	»	»
»	»	»	-27,20	»	»
»	»	»	»	»	»

COMPARATIF

différents liquides, et en prenant pour point fixe supérieur la température inférieur la température de la glace fondante.

Thermomètre à alcool.	Thermomètre à trichlorure de phosphore.	Thermomètre à chlorure d'éthylène.	Thermomètre à sulfure d'éthyle.	Thermomètre à iodure d'éthyle.	Thermomètre à air.
»	»	»	»	»	43°,8
»	»	»	»	»	40,7
37°,51	36°,48	36°,71	35°,93	38°,27	40
»	»	»	»	»	35,5
32,55	31,63	31,88	31,15	33,14	35
27,67	26,87	27,13	26,45	28,13	30
22,87	22,22	22,45	21,85	23,29	25
»	»	»	»	»	22
18,14	17,64	17,86	17,33	18,38	20
13,49	13,15	13,30	12,88	13,67	15
»	»	»	»	»	13
»	»	»	»	»	11
8,92	8,71	8,81	8,51	9,09	10
4,42	4,34	4,38	4,23	4,50	5
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
-4,35	-4,31	-4,34	»	-4,48	-5
»	»	»	»	»	-8
-8,62	-8,58	-8,65	»	-8,89	-10
-12,83	-12,85	-12,96	»	-13,17	-15
-16,97	-17,11	-17,19	»	-17,50	-20
-21,03	-21,38	-21,43	»	-21,70	-25
-25,03	-25,67	-25,66	»	-25,85	-30
»	-29,99	»	»	»	-35
»	-34,34	»	»	»	-40

DEUXIÈME

TABLEAU

Des indications du thermomètre à air avec celles des thermomètres construits de graduation la température de la glace fondante et

Thermomètre à air.	Thermomètre à eau.	Thermomètre à chlorure d'amyle.	Thermomètre à butyrate d'oxyde de méthyle.	Thermomètre à bisulfure de méthyle.	Thermomètre à bichlorure d'étain.
175°	»	»	»	»	»
170	»	»	»	»	»
165	»	»	»	»	»
160	»	»	»	»	»
155	»	»	»	»	»
150	»	»	»	»	»
145	»	»	»	»	»
140	»	»	»	»	»
135	»	»	»	»	»
130	»	»	»	»	»
125	»	»	»	»	»
120	»	»	»	»	»
115	»	»	»	»	»
110	»	»	»	111°,77	118°,25
105	»	»	»	105,84	112,03
100	00°,00	100°,00	100°,00	100,00	105,87
95	91,54	93,90	93,96	94,23	100,00
90	81,41	87,95	88,06	88,54	94,41
85	73,33	82,18	82,30	82,83	88,36
80	66,59	76,54	76,67	77,46	82,64
75	59,36	71,03	71,19	72,05	77,18
					71,76

SÉRIE.

COMPARATIF

avec divers liquides, en prenant pour points fixes de leur échelle commune celle de l'ébullition de l'eau sous la pression 0^m,760.

Thermomètre à bromure d'amyle.	Thermomètre à butyrate d'oxyde d'éthyle.	Thermomètre à liqueur des Hollandais monochlorée.	Thermomètre à protochlorure de carbone.	Thermomètre à alcool amylique.	Thermomètre à bromure d'éthylène.
»	»	»	»	»	On a pris, pour point fixe supérieur, la tem- pérature de + 420°.
»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	
»	»	»	»	140°,75	
»	»	»	»	133,43	
»	»	»	122°,38	126,38	
118°,57	117°,60	»	116,77	119,52	
112,14	111,67	111°,62	111,16	112,83	
106,91	105,92	105,79	105,60	106,32	
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
94,10	93,99	94,23	94,42	93,82	
88,31	88,16	88,53	88,86	87,81	
82,65	82,60	82,88	83,32	81,86	
77,09	76,78	77,38	77,82	76,28	
71,60	71,08	71,99	72,21	70,60	

Suite du TABLEAU

Des indications de thermomètre à air avec celles des thermomètres construits de graduation la température de la glace fondante et

Thermomètre à air.	Thermomètre à eau.	Thermomètre à chlorure d'amyle.	Thermomètre à butyrate d'oxyde de méthyle.	Thermomètre à bisulfure de méthyle.	Thermomètre à bichlorure d'étain.
70°	52°,36	65°,65	65°,83	66°,67	66°,44
65	44,15	60,42	60,59	61,40	61,20
60	36,40	55,36	55,46	56,23	56,07
55	30,90	50,27	50,43	51,12	51,02
50	26,97	45,32	45,49	46,10	46,05
45	22,13	40,51	40,65	41,16	41,16
40	16,79	35,76	35,89	36,21	36,35
35	12,19	31,09	31,21	31,47	31,61
30	8,99	26,50	26,60	26,79	26,93
25	6,39	21,97	22,04	22,15	22,29
20	3,99	17,49	17,48	17,58	17,75
15	1,59	13,07	13,11	13,08	13,25
10	0,31	8,68	8,71	8,65	8,79
5	—5,24	4,33	4,34	4,29	4,37
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
—5	+1,34	»	—4,32	—4,23	—4,34
—10	+3,94	»	—8,62	—8,39	—8,65
—13,14	+6,27	»	»	»	»
—15	»	»	—12,84	—12,49	—12,93
—20	»	»	—17,22	—17,36	—17,19
—25	»	»	—21,50	—22,18	—21,42
—30	»	»	—25,81	»	—25,67
—35	»	»	»	»	»

COMPARATIF

avec divers liquides, en prenant pour points fixes de leur échelle commune celle de l'ébullition de l'eau sous la pression 0^m,760.

Thermomètre à bromure d'amylo.	Thermomètre à butyrate d'oxyde d'éthyle.	Thermomètre à liqueur des Hollandais monochlorée.	Thermomètre à protochlorure de carbone.	Thermomètre à alcool amylique.	Thermomètre à bromure d'éthylène.
66°,20	65°,64	66°,63	66°,60	65°,41	66°,66
60,90	60,23	61,25	61,15	59,78	61,70
55,70	54,98	56,00	55,86	54,58	56,81
50,66	49,87	50,87	50,68	49,51	52,00
45,55	44,90	45,86	45,68	44,57	47,23
40,62	40,06	40,96	40,70	39,74	42,53
35,77	35,33	36,15	35,90	35,01	37,94
31,01	30,69	31,43	31,19	30,38	33,33
26,33	26,19	26,78	26,56	25,84	28,83
21,74	21,67	22,20	22,00	21,38	24,40
17,23	17,25	17,68	17,51	16,99	20,00
12,80	12,89	13,21	13,07	12,67	"
8,46	8,57	8,78	8,69	8,40	"
4,19	4,28	4,38	4,33	4,18	"
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	"
"	—4,28	"	"	—4,15	On a pris, pour point
"	—8,71	"	"	—8,28	fixe inférieur, la tem-
"	"	"	"	"	pérature de + 20°
"	—12,87	"	"	—12,39	
"	"	"	"	"	
"	"	"	"	"	
"	"	"	"	"	
"	"	"	"	"	
"	"	"	"	"	

Suite du TABLEAU

Des indications du thermomètre à air avec celles des thermomètres construits de graduation la température de la glace fondante et

Thermomètre à chlorure d'arsenic.	Thermomètre à sulfocyanure de méthyle.	Thermomètre à bichlorure de titane.	Thermomètre à liqueur des Hollandais bichlorée.	Thermomètre à bromure de silicium.	Thermomètre à liqueur des Hollandais trichlorée.
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	153°,79	161°,23
»	»	»	»	148,44	154,47
»	»	»	»	143,09	148,02
»	»	141°,51	141°,97	137,84	141,63
135°,06	136°,32	135,35	135,68	132,60	135,34
128,74	130,04	129,28	129,49	127,38	129,21
122,85	123,95	123,28	123,41	122,17	123,15
117,05	117,86	117,36	117,44	116,54	117,21
111,30	111,84	111,50	111,54	110,89	111,38
105,61	105,89	105,71	105,72	105,44	105,74
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
94,43	94,17	94,34	94,34	94,73	94,42
88,93	88,41	88,75	88,77	89,39	88,93
83,49	82,74	83,23	83,28	84,09	83,53
78,12	77,14	77,69	77,87	78,23	78,18
72,81	71,64	72,53	72,53	73,61	72,95
67,57	66,27	67,11	67,27	68,44	67,90

COMPARATIF

avec divers liquides, en prenant pour points fixes de leur échelle commune celle de l'ébullition de l'eau sous la pression de 0^m,760.

Thermomètre à sulfite d'oxyde d'éthyle.	Thermomètre à térébène.	Thermomètre à acide butyrique monohydraté.	Thermomètre à bromure de phosphore.	Thermomètre à air.
»	»	»	187°,57	175°
»	»	»	181,40	170
»	»	»	175,29	165
172°,40	171°,97	173°,64	169,20	160
165,85	165,65	167,05	163,17	155
158,96	159,43	160,44	157,19	150
152,95	153,27	154,05	151,15	145
147,01	147,13	147,70	145,37	140
140,97	141,07	141,45	139,53	135
134,84	135,05	135,29	133,74	130
128,85	129,08	129,19	128,00	125
122,95	123,16	123,05	122,31	120
117,10	117,30	117,30	116,66	115
111,34	111,47	111,40	111,06	110
105,64	105,71	105,63	105,51	105
100,00	100,00	100,00	100,00	100
94,40	94,33	94,33	94,51	95
88,89	88,72	88,78	89,09	90
83,43	83,18	83,31	83,73	85
78,04	77,61	77,90	78,42	80
72,72	72,43	72,63	73,19	75
67,46	67,28	67,35	68,01	70

Suite du TABLEAU

Des indications du thermomètre à air avec celles des thermomètres construits de graduation la température de la glace fondante et

Thermomètre à chlorure d'arsenic.	Thermomètre à sulfocyanure de méthyle.	Thermomètre à bichlorure de titane.	Thermomètre à liqueur des Hollandais bichlorée.	Thermomètre à bromure de silicium.	Thermomètre à liqueur des Hollandais trichlorée.
62°,38	60°,76	61°,88	62°,09	63°,30	62°,78
57,25	55,39	56,71	56,99	58,20	57,72
52,19	50,18	51,62	52,16	53,13	52,63
47,18	45,08	46,45	47,32	48,11	47,58
42,23	40,12	41,64	42,18	43,12	42,58
37,33	35,28	36,75	37,03	38,19	37,59
32,49	30,55	31,93	32,07	33,28	32,63
27,70	25,93	27,17	27,08	28,41	27,74
22,95	21,41	22,49	22,15	23,58	22,89
18,22	16,97	17,87	17,34	18,79	18,14
13,64	12,62	13,30	12,79	14,04	13,46
9,04	8,35	8,81	8,21	9,32	8,87
4,50	4,15	4,37	3,97	4,64	4,38
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
—4,45	»	—4,31	»	»	»
—8,87	»	—8,56	»	»	»
»	»	»	»	»	»
—13,24	»	—12,74	»	»	»
—17,57	»	—16,87	»	»	»
—21,86	»	—20,94	»	»	»
—26,11	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»

COMPARATIF

avec divers liquides, en prenant pour points fixes de leur échelle commune celle de l'ébullition de l'eau sous la pression 0^m,760.

Thermomètre à sulfite d'oxyde d'éthyle.	Thermomètre à térébène.	Thermomètre à acide butyrique monohydraté.	Thermomètre à bromure de phosphore.	Thermomètre à air.
62°,27	62°,16	62°,17	62°,86	65°
57,13	57,06	57,05	57,78	60
51,88	51,95	52,00	52,76	55
47,05	46,97	47,01	47,77	50
42,09	41,98	42,08	42,83	45
37,19	37,05	37,27	37,92	40
32,36	32,17	32,39	33,06	35
27,58	27,33	27,79	28,24	30
22,85	22,60	22,86	23,46	25
18,18	17,92	18,26	18,70	20
13,55	13,31	13,62	13,99	15
8,99	8,78	9,04	9,30	10
4,47	4,34	4,50	4,63	5
0,00	0,00	0,00	0,00	0
—4,42	»	»	»	—5
—8,79	»	»	»	—10
»	»	»	»	—13,14
—13,41	»	»	»	—15
—17,39	»	»	»	—20
»	»	»	»	—25
»	»	»	»	—30
»	»	»	»	—35

La lecture attentive de la dernière série de ces tableaux nous conduit à un certain nombre de remarques, dont quelques-unes ne sont pas sans importance.

D'abord, une première remarque tout à fait spéciale concerne le thermomètre à eau.

Un pareil thermomètre présente, par rapport au thermomètre à air, des différences qui atteignent quelquefois un chiffre extrêmement considérable, plus de 23 degrés; c'est donc un instrument défectueux au suprême degré.

Il offre, en outre, un autre inconvénient bien grave, c'est qu'il peut donner la même indication à des températures très-différentes. Par exemple, à $-13^{\circ},14$, le thermomètre à eau donne la même indication qu'à $+25$ degrés, et cependant ces températures présentent l'énorme différence de plus de 38 degrés.

Cette singulière anomalie, dont l'eau nous offre le seul exemple bien constaté jusqu'à ce jour parmi les liquides purs, est une conséquence de l'existence de son maximum de densité, par suite duquel, au-dessous de 4 degrés, le volume de l'eau éprouve un accroissement constamment croissant, bien que la température aille en diminuant.

Les physiiciens savent encore que l'eau peut offrir de bien plus grandes différences de volume aux températures inférieures à 0 degré, lorsque l'on compare son volume à l'état liquide au volume qui correspond à la même température quand elle est à l'état solide; par exemple, à -10 degrés, son volume à l'état solide est 0,9191 en prenant pour unité le volume qui correspond au maximum de

densité; le volume de l'eau liquide à — 10 degrés est 1,0017; différence 0,0826, c'est-à-dire près du double de la variation de volume qu'éprouve l'eau en passant de 0° à 100 degrés.

Tous les autres thermomètres sont en retard sur le thermomètre à air, entre 0° et 100 degrés; tous, au contraire, sont en avance sur lui, lorsqu'on se place en dehors de ces limites, soit au-dessous de 0 degré, soit au-dessus de 100 degrés.

En laissant de côté le thermomètre à eau, l'on trouve que *ces divers thermomètres s'accordent généralement mieux entre eux qu'ils ne s'accordent avec le thermomètre à mercure ou avec le thermomètre à air.*

C'est vers 50 degrés, ou plutôt entre 50 et 55 degrés, que se trouve le plus grand écart, la plus grande différence entre les indications du thermomètre à air et celles des thermomètres construits avec ces divers liquides, entre 0° et 100 degrés.

En dehors des points fixes de l'échelle thermométrique, l'écart paraît d'autant plus grand que l'abaissement de température est plus considérable, au-dessous de 0 degré, ou que la température s'élève davantage au-dessus de 100 degrés.

Entre les points fixes de l'échelle, la grandeur de cette différence d'indications ne paraît pas avoir de rapport bien évident avec la plus ou moins grande volatilité des liquides.

On est tenté de croire, *à priori*, que les liquides les plus volatils sont ceux qui doivent offrir le plus d'irrégularité dans la marche de leur dilatation entre des limites données; cette présomption, fondée dans un certain nombre de cas, nous induirait en erreur

dans beaucoup d'autres ; ainsi, le chlorure d'amyle qui bout à 101°,75 n'est en retard que de 4°,68 sur le thermomètre à air, à 50 degrés, tandis qu'à la même température le thermomètre construit avec l'alcool amylique qui bout à 131°,8 est en retard de 5°,43.

De tous les liquides inscrits dans cette dernière série de tableaux, c'est, après l'eau, l'alcool amylique dont les indications *s'accordent le moins* avec celles du thermomètre à air.

Le thermomètre à bromure de silicium est, au contraire, celui qui présente les écarts les moins considérables ; à 50 degrés, le retard ne s'élève qu'à 1°,89.

De ce que la plupart de ces thermomètres s'accordent mieux entre eux qu'ils ne s'accordent avec les thermomètres à air et à mercure, peut-on en conclure qu'ils soient susceptibles de donner, avec le système de graduation ordinaire, des indications approchant davantage de la nature de celles qui constitueraient des thermomètres parfaits ?

Ce serait, je pense, aller beaucoup trop loin, d'autant plus que cet accord est un peu moins parfait dans les températures élevées.

Ce fait me semble néanmoins devoir être enregistré avec soin, à cause de sa grande généralité.

La lecture des nombres inscrits dans la première série de ces tableaux nous apprend que la comparaison du thermomètre à air avec les thermomètres formés par des liquides bouillant au-dessous de 100 degrés, offre, en général, moins de régularité qu'avec les thermomètres qui figurent dans la dernière série.

Si nous cherchons, pour chacun d'eux en parti-

culier, le maximum d'écart par rapport au thermomètre à air, nous trouvons encore que *ce maximum se trouve vers le milieu de l'intervalle compris entre les points fixes.*

Nous trouvons aussi que cet écart est, en général, d'autant plus grand que les points fixes de l'échelle thermométrique comprennent entre eux un intervalle plus grand. Cependant, nous voyons que, pour le thermomètre à chlorure de silicium, dont les points fixes ne comprennent qu'un intervalle de 59 degrés, l'écart s'élève à plus de 4 degrés, tandis que pour le thermomètre construit avec l'acétate d'oxyde de méthyle, dont les points fixes comprennent un intervalle de 59°,5, cette différence ne s'élève qu'à 2 degrés.

Pour le thermomètre à brome, dont les points fixes sont distants de 63 degrés, ce maximum d'écart n'est que de 2 degrés.

Enfin, pour le thermomètre à chlorure d'éthyle monochloré, dont les points fixes comprennent un intervalle de 64°,8, l'écart maximum s'élève à peine à 1°,3.

Une autre remarque assez importante encore, c'est que *certaines thermomètres formés avec des liquides bouillant à des températures peu différentes s'accordent assez bien entre eux.*

Tels sont *les thermomètres à chlorure d'éthyle bichloré* et celui qui renferme pour liqueur thermométrique *l'acétate d'oxyde d'éthyle.*

Leur accord est aussi parfait que celui de deux thermomètres à mercure construits dans de bonnes conditions.

Nous pouvons faire une remarque analogue au sujet *des thermomètres à alcool et à bichlorure de*

carbone, dont l'accord est presque aussi parfait que celui des deux précédents.

Que nous sera-t-il permis de conclure des résultats de ce travail, au point de vue purement pratique ? Car il ne faut pas oublier que nous nous proposons de voir s'il était possible de remplacer avantageusement l'alcool par un autre liquide pour la construction des thermomètres destinés à l'observation des basses températures.

N'oublions pas non plus que la substance que nous cherchons doit remplir plusieurs conditions importantes :

- 1° Être d'une préparation facile ;
- 2° Être inaltérable ou très-peu altérable au contact de l'air ;
- 3° N'être pas dangereuse à manier ;
- 4° Avoir une dilatation aussi régulière que possible, et un peu considérable, pour augmenter la sensibilité des thermomètres ;
- 5° N'être congelable à aucune température connue, ou du moins ne l'être qu'à une température extrêmement basse ;
- 6° Avoir une température d'ébullition assez élevée pour que la détermination des points fixes de l'échelle thermométrique puisse donner à celle-ci une certaine étendue, sans laquelle on n'aurait qu'une graduation peu susceptible d'une grande précision.

Parmi les quarante-quatre substances que j'ai étudiées, celles qui rempliraient le mieux l'ensemble de ces conditions sont :

- Le sulfure de carbone,
- Le chloroforme,
- Le protochlorure et le bichlorure de carbone,

La liqueur des Hollandais (chlorure d'éthylène).

Presque tous les autres liquides sont, ou très-difficiles à obtenir dans un état suffisamment régulier de pureté, ou très-altérables au contact de l'air et surtout de l'air humide.

Quel que soit notre choix, si nous prenons comme termes de comparaison les indications du thermomètre à air, et je crois que nous ne pouvons faire mieux dans l'état actuel de la science, nous trouvons que des thermomètres construits avec l'une quelconque de ces substances ne marcheraient pas d'accord avec lui.

Mais ce désaccord ne serait pas une difficulté insurmontable ; il suffirait d'établir, une fois pour toutes, une bonne table de comparaison entre ces deux sortes d'instruments. On arriverait ainsi à pouvoir substituer avec avantage au thermomètre à air un thermomètre ordinaire à liquide.

Il est bien entendu que l'avantage dont nous voulons parler concerne la plus grande commodité dans l'emploi usuel et nullement la rigoureuse précision.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
RECHERCHES SUR LA THERMOMÉTRIE ET SUR LES DILATATIONS. — INTRODUCTION.	3
I. ÉTUDES PRÉLIMINAIRES	5
Graduation des thermomètres	6
II. ÉTUDES SUR LA MARCHÉ COMPARATIVE DES THERMOMÈTRES A MERCURE CONSTRUITS AVEC DES VERRES DIFFÉRENTS.	15
Résumé et conclusions	27
III. VARIATION DES POINTS FIXES DE L'ÉCHELLE THERMOMÉTRIQUE.	29
IV. RECHERCHES SUR LA DILATATION DES LIQUIDES. — Premier Mémoire. — Historique sommaire de la question.	41
Méthode d'observation adoptée	45
Préparation et vérification des liquides destinés aux expé- riences.	49
Préparation et construction des thermomètres; détermi- nation des coefficients de dilatation apparente et absolue des enveloppes de verre, etc.	56
Mode d'expérimentation et calcul des observations.	56
Exposé des résultats obtenus	62
Dilatation de l'eau.	64
— de l'alcool éthylique.	72
— de l'alcool méthylique.	77
— du sulfure de carbone	81
— de l'oxyde d'éthyle	84
— du chlorure d'éthyle	86
— du bromure d'éthyle.	90
— de l'iode d'éthyle.	95

Dilatation du bromure de méthyle.	99
— de l'iodure de méthyle.	104
— du formiate d'oxyde d'éthyle.	108
— de l'acétate d'oxyde de méthyle.	113
Résumé sommaire des observations précédentes et emploi, comme substances thermométriques, des divers liquides examinés.	116
SECOND MÉMOIRE.	140
Alcool amylique.	145
Comparaison avec l'alcool éthylique et avec l'alcool mé- thylique	151
Comparaison des bromures d'éthyle et de méthyle.	154
Iodures d'éthyle et de méthyle	155
Acétate d'oxyde d'éthyle	158
Acétate d'oxyde de méthyle.	161
Comparaison de ces deux liquides.	162
Butyrate d'oxyde de méthyle	163
— d'oxyde d'éthyle.	167
Contraction comparative de ces deux liquides.	171
Résumé et conclusions du second Mémoire	174
TROISIÈME MÉMOIRE.	176
Protochlorure de phosphore.	180
Protobromure de phosphore.	183
Contraction comparée de ces deux liquides	186
Protochlorure d'arsenic.	187
Bichlorure d'étain.	191
Bichlorure de titane.	194
Contraction comparée de ces deux liquides.	198
Chlorure de silicium.	199
Bromure de silicium.	202
Contraction comparée de ces deux liquides.	205
Contraction comparée du chlorure et du bromure d'éthyle.	208
Contraction comparée du chlorure et de l'iodure d'éthyle.	209
Contraction comparée du bromure et de l'iodure d'éthyle.	210

Contraction comparée du bromure et de l'iodure de méthyle	211
Chlorure d'éthylène	212
Bromure d'éthylène	215
Contraction comparée des deux liquides précédents . . .	219
Brome.	220
Résumé et conclusions de ce Mémoire.	227
QUATRIÈME MÉMOIRE.	231
Acide sulfureux anhydre	233
Sulfate d'oxyde d'éthyle.	240
CINQUIÈME MÉMOIRE	246
Liquides isomères différant par leur température d'ébullition et par leur poids spécifique à l'état de vapeur.	
— Aldéhyde	251
Acide butyrique monohydraté.	256
Comparaison de l'acide butyrique monohydraté avec l'acétate d'oxyde d'éthyle.	264
Liqueur des Hollandais	265
Chlorure d'éthyle monochloré	<i>Ibid.</i>
Comparaison de ces deux derniers liquides	270
Liqueur des Hollandais monochlorée.	271
Chlorure d'éthyle bichloré	277
Comparaison de ces deux derniers liquides.	282
Formiate d'oxyde d'éthyle	283
Acétate d'oxyde de méthyle	284
Comparaison de ces deux derniers liquides	285
Conclusions générales	<i>Ibid.</i>
SIXIÈME MÉMOIRE.	290
Bisulfure de méthyle.	292
Sulfocyanure de méthyle.	296
Chloroforme.	300
Bichlorure de carbone	304
Sulfure d'éthyle.	309
Chlorure d'amyle	312
Bromure d'amyle	315

Liqueur des Hollandais bichlorée.	321
Liqueur des Hollandais trichlorée	326
Protochlorure de carbone.	330
Térébène.	335
Tableau synoptique des propriétés physiques principales des liquides précédents.	340
Conclusions générales	341
COMPARAISON DU THERMOMÈTRE A AIR AVEC LES THERMOMÈTRES A LIQUIDES.	347
Tableau comparatif des indications du thermomètre à air et de thermomètres construits avec différents liquides, en prenant pour point fixe supérieur la température d'ébullition du liquide, et pour point fixe inférieur la température de la glace fondante.	367
Conclusions générales de l'ensemble du travail.	382

