

Hypothèses sur la cristallisation.

(*Annales de la Société géologique de Belgique*, Mém., t. II, p. 131.)

INTRODUCTION

Depuis longtemps le phénomène si beau et d'apparence si simple que manifestent les corps de présenter une forme définie avait excité le plus vif intérêt, et cependant, il faut le reconnaître, malgré les efforts qui ont été faits pour en découvrir la cause, le problème est encore resté sans solution satisfaisante aujourd'hui. Ce qui manque principalement, ce sont des données expérimentales; nous nous sommes proposé de faire quelques recherches dans cette direction et nous nous sommes arrêté aux idées qu'on va lire; elles nous serviront de guide dans nos expériences.

Nous savons qu'il n'est pas d'usage de publier ses moyens d'investigation; cependant, comme des motifs indépendants de notre volonté nous empêchent de mettre dès à présent la main à l'œuvre, nous avons cru nécessaire de nous les réserver par cette voie.

Nous n'avons donné qu'un simple exposé d'hypothèses que quelques faits puisés dans le domaine de la cristallographie rendent peut-être probables. La chimie et la physique fournissent un nombre de preuves incomparablement plus grand : nous n'avons fait que les effleurer pour ne pas dépasser notre but actuel, qui n'est que de donner à cette communication la forme d'une note préliminaire.

On verra que ces hypothèses reposent sur la notion de l'atome matériel; nous n'avons pas cru devoir toucher cette question même, car il nous semble que dans l'état actuel de la science, il est devenu indispensable d'admettre l'existence d'atomes matériels. Nous n'ignorons pas qu'il est beaucoup de savants qui voudraient ne voir

compter en science qu'avec ce que l'on peut édifier d'après les seules lois de la pensée, mais nous croyons que cette école est au moins dangereuse, pour ne pas dire qu'elle conduit au *statu quo* scientifique. On peut se demander, en effet, quelle notion de force ou de matière pourrait prendre naissance par la pensée seule, et pourtant l'expérience nous contraint à en admettre. Le raisonnement *a priori* doit donc avoir une limite, et cette limite sera pour nous dans la conception des atomes. Un jour peut venir où cette hypothèse n'aura plus droit de cité, où les atomes et tout ce qui s'y rattache devront être considérés comme des erreurs, mais il serait funeste à la science de vouloir précipiter ce moment.

Remarque. — La Société géologique de Belgique avait déjà ordonné l'impression de ce travail lorsque nous avons eu connaissance d'un ouvrage publié en 1865 par M. le professeur Streng (*), qui a rassemblé un grand nombre de faits pouvant tous être invoqués à l'appui de nos hypothèses. Nous avons reproduit ici les principaux, renvoyant pour les autres à cet ouvrage.

Gay-Lussac démontra qu'un volume de chlore se combine à un volume d'hydrogène pour engendrer de l'acide chlorhydrique, tandis qu'un volume d'oxygène se combine à deux volumes d'hydrogène pour donner naissance à deux volumes de vapeur d'eau et qu'un volume d'azote se combine à trois volumes d'hydrogène pour former deux volumes d'ammoniaque. La capacité de saturation des atomes de chlore, d'oxygène et d'azote par rapport à l'hydrogène est donc 1, 2 et 3. En vue d'interpréter ce résultat, on a dit que le chlore était monoatomique, l'oxygène biatomique et l'azote triatomique, mais ces mots ne traduisent en réalité que le fait lui-même et ne jettent aucune lumière sur la cause du phénomène. On a cru pouvoir traduire cette cause en admettant que les atomes monoatomiques possédaient un centre d'action, les atomes biatomiques, deux centres

(*) Ueber die Zusammensetzung einiger Silicate, mit besonderer Berücksichtigung der polymeren Isomorphie. (*Neues Jahrbuch für Mineralogie*, etc., 4. und 5. Heft, 1865.)

d'action, et ainsi de suite. Cependant, on peut encore se représenter la chose d'une autre façon.

Si nous reprenons, en effet, la première expérience de Gay-Lussac, nous voyons qu'on a été conduit à supposer que les molécules d'hydrogène, de chlore et d'acide chlorhydrique renferment le même nombre d'atomes. Faisons un pas de plus et disons, par simple hypothèse, que les atomes de chlore et d'hydrogène ont *même volume*.

De ceci ne découle en aucune façon que les *molécules* de chlore et les *molécules* d'hydrogène doivent avoir même volume; on sait, en effet, qu'il n'en est pas ainsi et que le volume de la molécule d'un corps quelconque est une fonction compliquée d'un grand nombre de facteurs.

Il résulte, en effet, des travaux de O.-E. Meyer, de Lothar Meyer, d'Alex. Naumann, de H. Kopp, de Maxwell et d'autres savants, que les volumes des molécules des corps ne peuvent pas nous donner des indications certaines sur le volume de leurs parties constituantes. Nous en sommes donc réduits, dans l'état actuel de nos connaissances, à devoir nous laisser guider par des hypothèses.

Si l'on admet que le volume de l'atome de chlore est égal au volume de l'atome d'hydrogène, il ne paraîtra plus surprenant que le chlore se substitue à l'hydrogène dans les composés chimiques atome par atome, du moins chaque fois que les forces moléculaires ne s'y opposeront pas, c'est-à-dire lorsque la question de volume pourra entrer seule en cause.

Avant d'aller plus loin, nous ferons remarquer qu'il en est réellement ainsi : l'histoire de l'acide trichloracétique, du chloroforme, etc., en sont des preuves évidentes; il y a même plus, les quatre acides : acétique, monochloracétique, bichloracétique et trichloracétique *crystallisent dans le même système* (*); on n'a jamais déterminé, que nous sachions, qu'ils ne sont pas isomorphes.

Si nous prenons maintenant la deuxième expérience de Gay-Lussac en considération, nous voyons qu'après la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène il y a contraction de $\frac{1}{3}$ du volume primitif; nous admettrons encore *par hypothèse* que le volume de l'atome d'oxygène est *double* du volume de l'atome d'hydrogène.

(*) SCHORLEMMER, Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen.

Enfin, d'après la même hypothèse, les atomes des corps triatomiques nous représenteront un volume *triple* des atomes monoatomiques, les atomes des corps tétratomiques, un volume quadruple, et ainsi de suite.

Quoique nous n'ayons pas l'intention de développer ici ces hypothèses d'une manière approfondie, nous croyons pourtant devoir montrer les relations qu'elles ont avec les propriétés chimiques des corps, afin d'éviter tout malentendu.

Nous admettons, selon Kékulé et contrairement à Kolbe et à Blomstrand, que dans toute combinaison chimique entrent deux agents *parfaitement* INDÉPENDANTS *l'un de l'autre*, l'un constituant la partie dynamique de la combinaison, c'est l'*affinité*, et l'autre constituant la partie statique, c'est l'*atomicité*. Ces deux parties sont entre elles comme le mobile est à son mouvement : de même que nous ne pouvons pas concevoir de mouvement sans un corps qui se meut, sans mobile en un mot, de même on ne peut concevoir l'affinité sans élément sur lequel elle s'exerce, sans atome en un mot. Mais aussi, de même que nous concevons très bien des mobiles de petites dimensions animés de mouvements rapides et, inversement, des mobiles très grands se mouvant lentement, de même pouvons-nous concevoir des atomes de petites dimensions affectés d'affinités énergiques et des atomes volumineux doués d'affinités faibles, et vice versa. On sait que l'école qui a pour chefs Kolbe et Blomstrand admet au contraire que l'atomicité n'est qu'une manière d'être de l'affinité et qu'elle peut, par conséquent, varier avec les corps entre lesquels cette dernière s'exerce. Je me propose de montrer ailleurs que cette doctrine est erronée.

Faisons donc abstraction pour le moment de la notion de l'affinité pour ne considérer que la notion de l'atomicité; nous dirons que, dans notre hypothèse, l'atomicité est une fonction du volume des atomes. Or, de même que le poids des atomes varie de l'un à l'autre, de même, admettrons-nous, pourra varier le volume des atomes, sans que pour cela l'un soit la mesure de l'autre. Les soixante-cinq corps simples ou passant pour tels, connus jusqu'à ce jour, pourront donc former une série de volume ascendant. Dans cette série, on pourra concevoir certains groupes caractérisés par des dimensions spéciales. Ainsi le premier groupe serait formé par les corps monoatomiques; le deuxième, par les corps biatomiques, et ces deux groupes auraient leurs dimensions moyennes doubles l'une de l'autre, sans que pour

cela tous les corps biatomiques fussent exactement doubles des corps monoatomiques ni même égaux entre eux. On étendra facilement ces considérations aux autres corps de la série. Disons en passant qu'envisagée de cette façon, l'atomicité conduit à des interprétations faciles des phénomènes de périodicité chimique que la science a enregistrés en si grand nombre dans ces derniers temps : nous reviendrons sur ce point lorsque nous donnerons le développement complet de ces idées au point de vue chimique.

En résumé, il n'existe pas de loi simple réglant les dimensions des atomes : cette thèse semble démontrée par tout ce que nous enseigne l'isomorphisme. Les corps isomorphes, en effet, n'ont pas une forme cristalline absolument identique, comme Mitscherlich l'avait cru à l'époque où il fit sa brillante découverte; les mesures dont les cristaux isomorphes ont été l'objet, ont démontré que les formes primitives offraient des angles qui pouvaient *différer de plusieurs degrés*.

Dès lors on ne peut plus dire que deux cristaux isomorphes sont identiques, mais seulement qu'ils se ressemblent. En reportant ce fait jusqu'au volume des atomes lui-même, nous dirons que des atomes de même atomicité ont des volumes près d'être égaux. Il ne faut toutefois pas s'exagérer la valeur de l'enseignement tiré des faits que nous fournit l'étude de l'isomorphisme, car on ne doit pas considérer le volume d'un cristal comme résultant *rigoureusement* du volume des atomes qui le constituent; ce volume dépend non seulement du volume absolu de ces atomes, mais encore de leur volume apparent, c'est-à-dire de celui qui résulte de leur mouvement vibratoire. Ce dernier peut être très varié, car la seule différence de masse des atomes (*poids atomique*) doit s'opposer à ce que tous les atomes monoatomiques, par exemple, occupent le même volume à une température donnée, si même ils possédaient ce volume identique à l'état de repos absolu.

Du reste, en ne perdant pas de vue que la détermination du volume des molécules par la voie expérimentale doit embrasser la somme de toutes les actions que l'on y rencontre, on trouve dans les résultats des recherches de Lothar Meyer (*) une preuve aussi

(*) Ueber die Molecularvolumina chemischer Verbindungen. (*Ann. d. Chemie u. Pharm.*, t. V, Suppl., p. 429.)

satisfaisante que possible, nous dirons même une démonstration expérimentale de nos hypothèses.

La théorie de Maxwell (*) sur le frottement des gaz a conduit à la relation suivante, exprimant le coefficient de frottement des gaz :

$$\eta = \frac{mu}{4\pi S^2}$$

m étant la masse d'une particule, u sa vitesse, S sa sphère d'action ou son diamètre si les sphères sont nulles.

Les valeurs de η ont été déterminées expérimentalement pour dix-neuf gaz par Graham (**) d'abord, puis par O.-E. Meyer (***) et par Lothar Meyer (iv), qui a ensuite calculé les valeurs de S . Nous reproduisons ci-après le tableau que donne L. Meyer; nous avons toutefois omis le chlore et ses dérivés. La molécule de ce métalloïde fait exception à la règle; nous espérons pouvoir en donner le motif ailleurs.

Noms des gaz.	Formule.	Nombre d'atomes.	Rapport des volumes moléculaires
Hydrogène	H ²	2	1.0
Oxygène	O ²	2	2.32
Azote	N ²	2	2.57
Oxyde de carbone	CO	2	2.59
— d'azote	NO	2	2.68
Anhydride carbonique.	CO ²	3	4.49
Protoxyde d'azote	N ² O	3	4.49
Sulfide hydrique	H ² S	3	5.04
Anhydride sulfureux	SO ²	3	7.38
Ammoniac	H ³ N	4	3.96
Cyanogène	C ² N ²	4	9.26
Gaz des marais	CH ⁴	5	3.22
Éthylène	C ² H ⁴	6	5.65
Éther méthylique	C ² H ⁶ O	9	9.05

(*) *Phil. Mag.*, (4), 1860, t. XIX, p. 31.

(**) *Phil. Trans.*, 1846, p. 573; 1849, p. 349.

(***) *Pogg. Ann.*, 1866, t. CXXVII, p. 253.

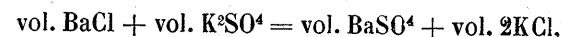
(iv) *Loc. cit.*

Pour établir une comparaison rigoureuse entre tous ces chiffres, il faudrait tenir compte de faits découverts par H. Kopp (*). Ceci nous conduirait trop loin; nous ne déduisons de ce tableau que les résultats immédiats; ainsi la molécule d'H est près de la moitié de celle de O; N² est trop faible conformément à la loi de Kopp. CO² et N²O ont même volume. Or, C^{iv} O^{1/2} représente huit volumes et N^{1/2}O^{1/2} aussi. D'autre part, N² et C²H⁴ ont même poids moléculaire, mais leur volume est respectivement 2.57 et 5.65. Or, N² = 6 volumes d'après nos hypothèses et C²H⁴ = 12, et en effet :

$$\frac{2.57}{6} = 0.43 \text{ et } \frac{5.65}{12} = 0.47, \text{ etc., etc.}$$

Avant d'aller plus loin, nous ferons remarquer que les travaux de M. Simonoff (**) démontrent qu'il en est ainsi.

D'après M. Simonoff, la somme des volumes des corps qui réagissent par double décomposition serait la même après la réaction qu'avant. Ainsi



mais si la somme des volumes des corps du premier membre de cette équation est égale à la somme des volumes des corps du second membre, il faut que le volume de Ba^{1/2} soit égal au double du volume de K^{1/2}.

Ceci posé, voyons si ces hypothèses rencontrent dans le domaine de la cristallographie quelques faits militant en faveur de leur probabilité.

Sans rien présumer sur la forme de l'atome lui-même, nous pouvons néanmoins, pour fixer les idées et tout à la fois pour faciliter le raisonnement, le supposer parallélipédique. Pour plus de simplicité encore, nous supposerons l'atome monoatomique cubique ou que ses dimensions soient 1, 1 et 1 : l'atome biatomique pourra dès lors être représenté par un parallélipède de dimensions 1, 1 et 2; l'atome triatomique, par un parallélipède de dimensions 1, 1 et 3,

(*) *Ann. d. Chemie u. Pharm.*, t. LXXXVI, pp. 153, 303; t. C, p. 19.

(**) *Annales de chimie et de physique*, 1870.

et ainsi de suite. Nous le répétons, il ne faut pas perdre de vue que ces parallépipèdes ne doivent être considérés que comme purs moyens graphiques ayant pour objet de nous représenter des rapports de volumes qui soient entre eux comme 1 : 2 : 3 : ...

D'après cela, la molécule d'hydrogène, de chlore, de brome, d'iode, d'acide chlorhydrique, de chlorure de potassium, etc., toutes les molécules du *type-volume* (*) A'A' en un mot, nous offriront des exemples de molécules du volume 2; de même toutes les molécules appartenant au type-volume A''A'' nous offriront des exemples de molécules du volume 4, et ainsi de suite pour les types-volumes A'''A''', A''''A'''', etc.

Nous avons vu plus haut que le volume d'un complexe atomique n'était pas rigoureusement la somme des volumes de ses parties constituantes; c'est du moins ce qu'enseigne l'expérience, mais celle-ci n'a mesuré que la molécule en mouvement, c'est-à-dire en y comprenant ce que les physiciens ont nommé sa sphère d'action. Nos hypothèses faisant abstraction de ces facteurs, nous pouvons toujours dire A''A'' = A'A' au repos.

Jusqu'ici nous n'avons encore eu affaire qu'à des molécules chimiques dans la vraie acception du mot, telles que celles que l'on rencontre chez les gaz ou plus généralement chez les espèces chimiques liquides ou gazeuses, qui n'ont aucune forme déterminée; en vue de mesurer en quelque sorte la valeur de nos hypothèses, nous devons nous reporter aux phénomènes mêmes de la cristallisation. Nous serons ainsi conduit à analyser brièvement ce qui se passe lorsqu'un corps prend l'état solide.

Or, on sait que les physiciens ont admis, pour expliquer l'état liquide, que les molécules des corps ne se trouvent pas dans un état d'équilibre déterminé, qu'elles ne sont pas liées à des molécules voisines déterminées, mais qu'elles se meuvent, qu'elles roulent les unes sur les autres. Pour des raisons toutes physiques et que nous développerons un jour ailleurs, nous croyons que l'on doit encore admettre un point de plus pour rendre compte suffisamment de l'état

(*) Nous nous servons de l'expression *type-volume* pour bien marquer que ces types n'ont rien de commun avec les types chimiques, comme on le verra par la suite.

liquide : ainsi, non seulement les forces qui relient les molécules agissent de façon que celles-ci n'aient aucune position fixe l'une par rapport à l'autre, mais encore les *forces atomiques* sont dans un état tel que les atomes dans la molécule, tout en gardant leurs positions relatives et tout en vibrant, peuvent néanmoins se déplacer faiblement *dans des directions quelconques*. Pour rendre la chose plus claire, faisons abstraction de la masse de l'atome et ne considérons que le centre autour duquel chaque atome vibre en vertu de son mouvement calorifique, ce qui nous permettra de faire abstraction du mouvement vibratoire lui-même. Dans ces conditions, une molécule cubique serait donnée de forme par les huit sommets du cube qu'elle représente et nous dirons que, *dans l'état solide, les huit sommets sont reliés par des droites inextensibles et rigides*, et que, *dans l'état liquide, ils sont reliés par des droites flexibles et extensibles entre certaines limites*; l'une de ces limites émanerait de l'affinité qui porte les atomes à se rapprocher en concurrence avec les forces extérieures, et l'autre limite trouverait sa raison d'être dans les actions répulsives mêmes des atomes, que tous les physiciens ont admises pour l'explication des actions moléculaires. Quant à la cause qui détermine la variation des positions des centres de vibration des atomes, on doit la chercher dans les chocs que les molécules reçoivent de leurs voisines dans la suite de leurs mouvements.

On est d'ailleurs autorisé à admettre que dans l'état liquide et par conséquent aussi dans l'état gazeux, les molécules ne forment pas un tout rigide, car, comme Clausius l'a fait remarquer (*), « la force vive du mouvement de translation est trop faible pour représenter à elle seule toute la chaleur contenue dans un gaz; on est donc forcé, abstraction faite de toute autre probabilité, d'admettre encore un ou plusieurs mouvements ». On a donc déjà admis un mouvement vibratoire des atomes dans la molécule; nous admettrons de plus que les centres d'oscillation des atomes peuvent encore se déplacer.

Il résulte de là qu'une molécule d'un corps liquide doit avoir une forme quelconque, ses atomes venant se grouper sur une surface déterminée par les points où il y a égalité entre les forces attractives et répulsives de ces atomes. Si ces forces étaient les mêmes dans

(*) Théorie mécanique de la chaleur, t. II, p. 188 de l'édition française.

toutes les directions autour d'un centre, cette surface serait une sphère (*).

Cela posé, supposons une solution saturée d'un corps à une certaine température et que l'on détermine un abaissement de température en vue de faire cristalliser le corps.

A un certain moment, il y aura passage subit de l'état liquide à l'état solide, au moins d'abord pour une molécule du corps. D'après ce que nous venons de voir, cette molécule, qui se trouvait ne posséder aucune forme déterminée, revêt *ipso facto* la forme qui lui est dictée par le nombre d'unités de volume atomique qu'elle compte. Le mouvement vibratoire des atomes n'ayant pas cessé, devra maintenant avoir lieu dans des directions constantes.

Cette molécule rigide vibrera donc au sein du liquide, mais par suite du mouvement intestin de celui-ci, elle sera bientôt rencontrée par une autre. Cette nouvelle molécule pourra la rencontrer de façon que deux faces se rapprochent parallèlement et viennent se heurter dans tous leurs points; les deux molécules, se trouvant dès lors dans leurs sphères d'attraction, ne se quitteront plus puisque la force dissolvante diminue avec la température. Ce choc constitue une exception : en général, une molécule recevra le choc de l'autre par une de ses arêtes; dans ce cas, il est facile de voir qu'un mouvement de rotation devra suivre le choc et que les deux molécules se placeront comme dans le premier cas, à plat. Le même phénomène se répétant, d'autres molécules viendront se joindre aux premières et l'on sera en présence d'un noyau de molécules vibrantes.

(*) Nous avons été heureux d'apprendre que des idées analogues avaient déjà été formulées il y a longtemps par Poisson et par de Laplace.

« Dans les corps solides, dit Poisson (*Journal de l'École polytechnique*, XX^e cahier, pp. 92 et 93), la cause qui retient les molécules sur les directions où elles sont plus ou moins resserrées, ne peut être que la partie de leur action qui dépend de leur forme et de leurs situations relatives... Lorsque l'effet de cette force secondaire devient insensible, le corps passe à l'état fluide; la parfaite mobilité des molécules fluides résulte de ce qu'elles sont sphériques. »

On lit d'autre part dans l'*Exposition du système du monde* de DE LAPLACE (6^e édit., t. II, p. 330) :

« Il paraît que l'état solide dépend de l'attraction des molécules combinée avec leur figure. L'influence de la figure, sensible encore dans les liquides visqueux, est nulle pour ceux qui jouissent d'une entière fluidité. »

Jusqu'ici nous ne voyons pas que ce noyau doive nécessairement prendre une forme qui soit en relation avec la forme primitive de ses molécules intégrantes; cependant, si même les molécules s'entrechoquaient à l'origine dans des directions quelconques, il naîtrait de ce chef des mouvements de rotation qui s'éteindraient bientôt, les vibrations devant tendre à se faire dans les directions de moindre résistance, c'est-à-dire parallèlement aux côtés des molécules primitives. Les molécules elles-mêmes vibreront donc parallèlement à ces côtés, qui nous représenteront dès lors les axes du cristal naissant. Mais de ce que les vibrations ne se feront que parallèlement aux axes, il faut nécessairement que le cristal grandisse par l'application de tranches successives, suivant les lois de la cristallographie.

On peut donc dire que la cristallisation est une polarisation du mouvement vibratoire des molécules et que les axes cristallographiques sont les directions suivant lesquelles le mouvement est polarisé.

Voyons quelles sont les conséquences qui en découlent.

Conséquences mécaniques. — Pour rendre la conception de ces conséquences plus aisée, considérons d'abord un corps colloïde; nous savons que sa ténacité est la même dans tous les sens. L'état colloïdal trouve pour nous sa raison d'être dans un mouvement vibratoire que les molécules effectuent également dans toutes les directions. L'enchevêtrement de ces dernières étant par conséquent partout le même, il n'y a pas de raison pour qu'il se manifeste des différences de ténacité en des points déterminés; aussi la cohésion sera-t-elle la même dans toutes les directions d'un corps colloïdal.

Dans un cristal, la chose est tout autre : on voit aisément qu'il n'y a réellement enchevêtrement des molécules que dans les directions qui ne sont pas celles des axes, et que, dans celles des axes, l'enchevêtrement est un minimum; aussi la cohésion devra être moins grande dans ces directions qui nous représenteront les surfaces de clivage. On voit dès lors pourquoi des clivages dans trois directions permettent, quand on peut les effectuer, de remonter à la forme primitive du cristal. Quant à la facilité relative des clivages dans un même cristal, elle dépend du nombre relatif des molécules qui vibrent dans des directions parallèles à ces clivages.

On a formulé une autre hypothèse pour rendre compte du phéno-

mène du clivage. On a dit qu'il était le résultat d'une pression que le cristal aurait subie : nous croyons que, si la pression peut créer des clivages, ce n'est que parce qu'elle oriente par son action la direction des vibrations des molécules; et en effet, de Sénarmont n'a-t-il pas montré depuis longtemps déjà que la propriété que possèdent les corps de cristalliser est exaltée par la pression (*)?

Conséquences optiques. — On distingue les milieux isotropes des milieux hétéotropes; les premiers sont caractérisés par l'égalité des axes du cristal, les autres par leur *inégalité*; leur nombre et leur inclinaison n'interviennent que d'une façon secondaire. Nous ne considérerons donc pour le moment que, d'une part, le système cristallin dans lequel les axes sont égaux, et de l'autre, les systèmes dans lesquels les axes sont inégaux.

Ne perdons pas de vue que pour nous le système cristallin est déterminé par la forme de la molécule primitive; nous sommes donc amené à admettre que les molécules qui donnent naissance aux cristaux du système régulier ont leurs dimensions principales égales entre elles, et que les molécules formant les cristaux des autres systèmes ont leurs dimensions principales inégales et proportionnelles aux dimensions de ces axes eux-mêmes.

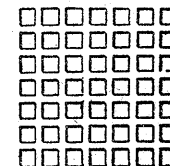
En ce qui concerne les propriétés optiques, nous savons que les phénomènes lumineux que présentent les cristaux se ramènent tous, en dernière analyse, à des phénomènes de réfraction simple ou double. Ces derniers se manifestent lorsque l'élasticité de l'éther qui environne les molécules ou les atomes du cristal est différente dans différentes directions; ainsi un cristal isotrope ou chez lequel l'éther a la même élasticité dans toutes les directions, réfracte la lumière simplement, et un cristal hétérotrope, dans lequel l'éther a une élasticité différente dans différentes directions, réfracte la lumière doublement. Les cinq derniers systèmes comprennent le dernier cas; nous simplifierons la question en ne considérant que le cas d'un cristal isotrope et le cas d'un cristal hétérotrope à un seul axe

(*) Nous avons fait nous-même à ce sujet, avant que les travaux de de Sénarmont fussent à notre connaissance, un assez grand nombre d'expériences qui ont entièrement réussi; elles sont restées inédites, puisqu'elles n'apportaient plus des faits nouveaux dans le domaine de la science.

optique : il est évident que ce que nous dirons de celui-ci pourra s'appliquer à tous les autres, *mutatis mutandis*.

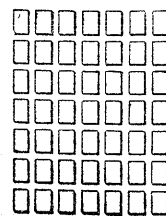
Imaginons donc un cristal isotrope et un cristal hétérotrope, et considérons une section faite dans chacun d'eux par un plan passant par deux axes du cristal; ces axes seront quelconques pour le cristal isotrope et l'un d'eux sera l'axe optique pour le cristal hétérotrope.

Le plan passant dans ces conditions par le milieu isotrope, traversera une tranche de molécules et déterminera par sa section avec chacune d'elles un carré; l'ensemble de ces carrés est représenté par la figure ci-contre.



Ces carrés, par suite de nos hypothèses, ont leurs mouvements vibratoires polarisés parallèlement aux deux axes qui se trouvent dans le plan sécant, et on doit admettre que leurs trajectoires suivant ces deux directions sont de même longueur, puisque leur masse est la même et que la température du cristal est uniforme : l'éther qui remplit les espaces intermoléculaires, étant frappé par des faces de molécules égales et animées de vitesses égales dans tous les sens, sera sollicité par des actions égales et on ne peut donc entrevoir de ce chef une compression plutôt dans un sens que dans un autre; par conséquent, il n'y en aura pas. Seulement, par suite de ces mouvements, l'éther du cristal se trouvera dans un état de densité tout différent de l'éther d'un autre milieu, de l'air, par exemple, chez lequel les molécules possèdent des espaces intermoléculaires considérables et participent à des mouvements différents. On peut dire que, par suite des compressions successives que subit l'éther dans le cristal, sa densité sera plus grande que dans l'air atmosphérique; par conséquent, le cristal réfractera la lumière, mais il la réfractera simplement.

Il n'en est plus de même dans le cas d'un milieu hétérotrope.



Ici le plan considéré détermine par sa section avec des molécules parallépipédiques des rectangles et non des carrés; la section pourra être représentée par la figure ci-contre. Nous sommes conduits à admettre, pour les mêmes raisons que précédemment, que les vitesses de ces molécules doivent être les mêmes dans tous les sens; donc, de ce chef, l'éther ne subira aucune modification dans sa densité.

Mais si l'on tient compte maintenant des dimensions moléculaires, on arrive à un tout autre résultat. Il est facile de voir, en effet, que la portion de l'éther comprise entre les grandes faces des molécules devra subir une compression plus grande que la partie comprise entre les petites faces. On peut le démontrer en analysant le mouvement de ces molécules, mais cette méthode nous entraînerait dans des développements que nous n'avons pas cru devoir donner maintenant à cette communication ; il nous sera donc permis d'employer la comparaison suivante pour arriver à rendre la chose claire.

L'éther devant être envisagé comme un fluide pénétrant les espaces intermoléculaires du cristal, on est autorisé à dire que si l'on tentait de faire mouvoir en tous sens dans un liquide un système tel que celui représenté par une tranche de molécules parallépipédiques, on rencontrerait une résistance bien plus grande au mouvement dans une direction perpendiculaire aux grandes faces des parallépipèdes qu'au mouvement dans une direction perpendiculaire aux petites faces. Si nous nous reportons maintenant au cas qui nous occupe, il est évident que l'éther opposera une résistance plus grande au mouvement des grandes faces qu'au mouvement des petites faces des molécules ; et comme l'éther est un milieu élastique, il en résultera une compression plus grande dans un sens que dans l'autre ; l'élasticité de l'éther sera donc aussi plus grande dans une direction que dans l'autre et le cristal sera biréfringent.

On pourrait objecter que, l'éther étant un fluide, une pression exercée sur lui dans un sens doit se transmettre également dans tous les sens ; mais cette objection n'est que spécieuse, car le principe de Pascal n'est applicable que dans le cas d'une pression stationnaire et non dans le cas d'une pression émanant d'un mouvement vibratoire.

Il est évident que ces propositions ne sont fondées qu'à condition que les choses se passent d'une façon aussi simple que cette analyse le demande. Or, dans les considérations que nous venons d'émettre, nous avons admis implicitement que les molécules du cristal vibrent en nombre égal dans la direction de chaque axe ; il n'est pourtant pas démontré qu'il doive en être ainsi ; le contraire est même plus probable, puisque la facilité des clivages n'est pas la même dans la direction de chaque axe. Ce point est capital, car il peut faire entrevoir pourquoi un cristal à un axe optique et dont l'axe cristallogra-

phique est plus grand que les autres, ne représente pas toujours un cristal à axe optique positif. En effet, si le nombre des molécules qui vibrent dans le sens de l'axe cristallographique est plus grand que le nombre de celles qui vibrent dans une direction perpendiculaire à la première, il doit nécessairement en résulter une compression plus grande de l'éther dans un sens perpendiculaire à l'axe optique. Il n'est pas à dire non plus qu'il faille chercher seulement dans le nombre relatif des molécules vibrant dans ces directions le motif de ce phénomène ; on pourrait encore soulever beaucoup de questions à ce sujet, mais nous croyons ne pas devoir le faire pour le moment, parce que, certaines données expérimentales faisant encore défaut, un raisonnement rigoureux n'est pas possible.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que ce que nous venons de dire peut s'appliquer également à l'interprétation des phénomènes que présentent les milieux isotropes *après compression*. Le verre, par exemple, jouit de la propriété de réfracter simplement la lumière quand il n'a pas été comprimé, c'est-à-dire quand le mouvement vibratoire de ses molécules n'est pas polarisé. Après compression, les choses ont changé ; mais nous avons vu que la pression avait la propriété de déterminer une polarisation, une orientation des molécules : dès lors la double réfraction doit se manifester.

Nous n'abandonnerons pas ce paragraphe sans appeler l'attention sur un point important : Nous avons admis pour plus de facilité que le mouvement vibratoire des molécules agissait sur l'éther, tandis qu'au contraire c'est le mouvement ondulatoire de l'éther qui agit sur les molécules, puisque c'est par son intermédiaire que se propage le calorique. Il est aisé de s'assurer qu'en ce qui concerne nos déductions, il est indifférent de considérer comme cause le mouvement vibratoire des molécules ou le mouvement ondulatoire de l'éther ; l'effet produit reste le même.

Nous n'entreprendrons pas l'examen des phénomènes de polarisation rotatoire, parce que ce ne sont pas des phénomènes propres aux cristaux seuls, ou mieux, dépendant de l'état cristallin des corps : la preuve en est que les liquides peuvent aussi dévier le plan de polarisation.

Nous venons de voir que nos hypothèses, loin de rencontrer des difficultés dans l'interprétation des propriétés mécaniques et optiques des cristaux, peuvent au contraire en fournir une explication ; portons maintenant nos investigations dans une autre direction.

Le système cristallin auquel appartient un corps étant déterminé par la forme de sa molécule primitive, et celle-ci étant fixée par le nombre de volumes atomiques qu'elle renferme, il en résulte que l'inspection de la *formule moléculaire cristallographique* d'un cristal devra nous renseigner sur son système. Ainsi, tous les corps cristallisant dans le système régulier devront posséder une formule moléculaire traduisant un nombre de volumes atomiques égal à 8, 6 ou 4, selon que la forme primitive du cristal sera un cube, un octaèdre ou un tétraèdre. Or, la formule moléculaire cristallographique sera toujours un multiple entier de la formule chimique du corps : il faut donc que le nombre de volumes atomiques que celle-ci représente soit *pair* pour que, multiplié dans les cas les plus simples par 4, 3, 2 ou 1, elle conduise à la molécule cristallographique.

Les molécules cristallographiques des corps appartenant au système tétragonal devront présenter les mêmes caractères.

Il n'en sera pas de même pour le système hexagonal. Celui-ci se décomposera pour nous en deux groupes que nous ne pourrions pas confondre. Le premier, ou groupe hexagonal, a pour forme primitive le prisme hexagonal : il est déterminé par ses douze sommets ; par conséquent, la formule chimique des corps appartenant à ce groupe devra non seulement présenter un volume atomique de nombre pair ou multiple de *deux*, mais encore de *trois* ($3 \times 2 \times 2 = 12$). Le second groupe, ou rhomboédrique, a pour forme primitive le rhomboèdre, déterminé par ses huit sommets : il ne sera donc plus de rigueur ici que le nombre de volumes atomiques auquel conduit la formule chimique soit multiple de *trois*, il suffira qu'il soit multiple de *deux*.

Il est inutile, pensons-nous, de montrer les conditions auxquelles doit satisfaire le nombre de volumes atomiques des corps appartenant aux trois autres systèmes.

Avant de passer à l'analyse des formules chimiques des cristaux, nous ferons remarquer que les espèces chimiques représentant toujours des atomicités satisfaites *réciroquement*, et les formules chimiques traduisant ce fait, l'analyse d'une formule par nos hypothèses devra nous amener invariablement un nombre pair exprimant le volume atomique de la molécule ; cette analyse ne pourra donc pas donner d'une façon immédiate un critérium pour reconnaître la valeur de nos hypothèses dans le cas des systèmes I, II, IV, V et VI.

Cependant le système III présente une heureuse exception, car nous venons de voir que les corps holoédriques appartenant à ce système devront présenter un volume atomique non seulement multiple de 2, mais encore de 3. Nous possédons donc dans ces corps le critérium qui nous échappe dans les autres : c'est pour cette raison que l'on ne trouvera dans ce qui suit qu'un nombre relativement faible d'exemples se rapportant, aux cinq systèmes cités, tandis que nous avons accumulé les exemples relatifs au système hexagonal.

Pour rendre claire la marche à suivre dans l'analyse des formules chimiques, entrons dans quelques détails touchant l'analyse de quelques formules NaCl et BaCl², etc., qui représentent des corps cristallisant dans le système cubique. NaCl est une molécule composée de *deux atomes monoatomiques*, son volume atomique sera donc 2 ; or, la formule NaCl ne représente qu'un rapport d'atomes et ne traduit pas le nombre d'atomes entrant dans la composition du cristal lors de la génération de sa forme primitive ; il suffit de constater que 2 est un sous-multiple du chiffre 8 exprimant le nombre des sommets du cube.

D'autre part, la molécule Ba''Cl² renferme trois atomes ; or 3 n'est pas un sous-multiple de 8, mais, appliquant notre hypothèse, nous dirons que Ba'' étant biatomique occupera 2 volumes et Cl² occupera aussi 2 volumes, donc $2 + 2 = 4$, sous-multiple de 8.

Passons au cas des corps cristallisant dans le système hexagonal, tels que K²SO⁴, CaCO³, NaH²PO⁴ + H²O, etc.

K²SO⁴ compte en tout 7 atomes, chiffre qui n'a pas de rapport simple avec 12, exprimant le prisme hexagonal, mais :

$$\begin{array}{r} \text{K}^2 = 2 \text{ volumes.} \\ \text{S}'' = 2 \text{ —} \\ \text{O}''^4 = 8 \text{ —} \\ \hline 12 \text{ c. q. f. d.} \end{array}$$

de même pour CaCO³ :

$$\begin{array}{r} \text{Ca}'' = 2 \text{ volumes.} \\ \text{C}''^v = 4 \text{ —} \\ \text{O}''^3 = 6 \text{ —} \\ \hline 12 \text{ c. q. f. d.} \end{array}$$

et encore $\text{NaH}^2\text{PO}^4 + \text{H}^2\text{O}$:

Na = 1 volume.
 $\text{H}^2 = 2$ —
 $\text{P}''' = 3$ —
 $\text{O}''^4 = 8$ —
 $\text{H}^2 = 2$ —
 $\text{O}'' = 2$ —

$$18 = 2 \times 3 \times 3$$

Voici maintenant des séries d'exemples se rapportant aux corps cristallisant dans le système régulier et dans le système hexagonal, pris au hasard dans le domaine de la minéralogie et de la chimie.

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier.		
Périclase	MgO MnO CdO NiO	4 4 4 4
Spinnelle.	MgO, Al ² O ⁵	16
Gahnite	ZnO, Al ² O ⁵	16
Hercynite	FeO, Al ² O ⁵	16
Franklinite	ZnO, Fe ² O ⁵	16
Fer chromé	FeO, Cr ² O ⁵	14
Cuivre sulfuré	Cu ² S MnS	6 4
Galène	PbS Ag ² S PbSe FeS ²	4 4 4 6
Sel de Schlippe	3Na ² S, Sb ² S ⁵ + 18H ² O	100
Fahlerz	4M''SR''S où M = Cu, Hg, Zn ou Fe, R = As ou Sb	26
Chlorure d'ammonium	H ⁴ NCl	8

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier. (Suite.)		
Bromure d'ammonium	H ⁴ NBr	8
Cyanure —	H ⁴ NCN	14
Chlorure de rubidium	RbCl	2
— de césium	CsCl	2
— de sodium	NaCl	2
Iodure de sodium.	NaI	2
Bromure —	NaBr	2
Fluorure —	NaFl	2
— de calcium	Ca''Fl ²	4
Chlorure de lithium	LiCl	2
Grenats	3[2M''O, SiO ²] + 2M''' ² O ⁵ , 3SiO ²	72 = 9 × 8
Leucite	K ² O, SiO ² + Al ² O ⁵ , 3SiO ²	48 = 6 × 8
Analcime	Na ² O, SiO ² + Al ² O ⁵ , 3SiO ² + H ² O	56 = 7 × 8
Système hexagonal.		
Arsenic	As'' ^{1/2}	6
Antimoine	Sb'' ^{1/2}	6
Bismuth	Bi'' ^{1/2}	6
Saphir, Corindon	Al ² O ⁵	12
Ilménite	TiFeO ⁵ Sb ² S ⁵ , 3Ag ² S As ² S ⁵ , 3Ag ² S	12 18 18
Les combinaisons de chlorure de platine avec les chlorures de Mg, Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, dont la formule est	PtCl ⁴ , M''Cl ² + 6H ² O SnCl ⁴ , M''Fl ² + 6H ² O ZrFl ⁴ , ZnFl ² + 6H ² O	36 36 36
Tous les carbonates répondant à la formule	R''CO ⁵	12

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système hexagonal. (Suite.)		
Les dithionates	$M''S_2O_6$	48
Émeraude	$Al_2O_3, 3BeO, 6SiO_2$ ou $Al_2O_3, 3Be, 4Si_2O_5$	$72 = 6 \times 12$ 72 =
Diopside	$3CuO, 2Si_2O_5 + 3H_2O$ ou $CuO, SiO_2 + H_2O$	$48 = 6 \times 8$ 16
Néphéline	SiO_2, Al_2O_3, H_2O	24
Chabasie	$CaO, Al_2O_3, 4SiO_2 + 6H_2O$	72
Ottrelite	$3(MgO, FeO, SiO_2), Al_2O_3$ $(SiO_2)_5 + 3H_2O$	$96 = 8 \times 12$

Il va de soi que l'on pourrait encore augmenter considérablement cette liste, mais nous le croyons inutile parce que nos hypothèses trouveront une preuve plus grande dans l'inspection des *phénomènes d'isomorphisme* que dans l'accumulation d'exemples qui pourraient même paraître choisis à dessein, quoiqu'il n'en ait pourtant pas été ainsi.

On sait que l'on a déduit de l'isomorphisme que les molécules de deux corps isomorphes avaient mêmes dimensions et contenaient un nombre égal d'atomes. On s'est souvent servi de cette proposition pour déterminer le poids atomique des corps; cependant de nombreuses exceptions à la règle sont venues jeter le doute sur son exactitude. C'est ainsi, par exemple, que le manganate de baryum et le sulfate de sodium sont isomorphes (*), quoique les parties correspondantes de baryum et de sodium se substituent dans ces corps en nombres atomiques inégaux. Si nous appliquons nos hypothèses à ce cas, l'exception disparaît complètement; ainsi :

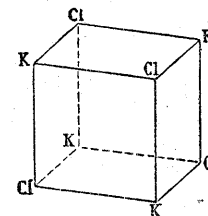
$$Ba''Mn''O''^4 = 12 \text{ volumes}$$

$$Na''S''O''^4 = 12 \text{ —}$$

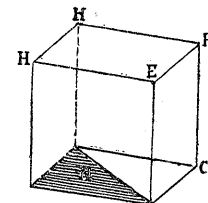
(*) GMELIN-KRAUT, Handbuch der Chemie, Sechste Auflage, t. I, p. 55.

l'isomorphisme de ces deux corps démontre donc que Na''^2 occupe le même volume que Ba'' , en un mot que l'atome biatomique occupe le même volume que deux atomes monoatomiques.

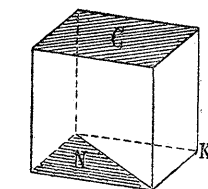
Le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium et le cyanure de potassium nous offrent un second exemple analogue au premier. Ces trois corps sont isomorphes et leur molécule contient pourtant respectivement 2, 6 et 5 atomes. Ces difficultés disparaissent également par nos hypothèses; ainsi, pour nous, le cube de KCL sera composé de $4KCL = 8$ volumes, de la façon suivante :



dès lors le $H^4NCl = 8$ volumes sera

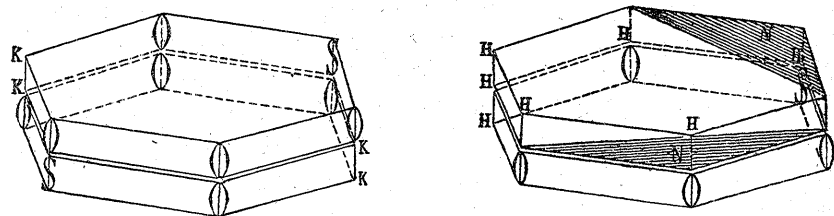


et le $KNC = 8$ volumes sera



Nous citerons encore l'exemple suivant : Le sulfate de potassium est isomorphe du sulfate d'ammonium, quoique la molécule de l'un compte sept atomes et celle de l'autre quinze. Le volume du $K_2SO_4 = 12$, celui du $(H^4N)^2SO_4 = 24$; puisque les molécules

crystallines de ces corps ont même volume, nous devons admettre que la molécule cristalline de sulfate de potassium contient $2K^2SO^4$; les deux cristaux pourront donc être figurés comme suit :



Pour faciliter la représentation graphique, nous avons adopté la forme du prisme hexagonal; ce choix est d'ailleurs justifié par les remarques de Mitscherlich et de de Sénarmont (*).

Le sulfate d'ammonium se trouve ainsi traduit comme étant une combinaison moléculaire de $2H^3N$ et H^2SO^4 , combinaison qui doit se décomposer en ses éléments à une certaine température : on sait qu'il en est effectivement ainsi. Le sulfate de potassium cristallisé peut se scinder aussi en ses éléments K^2SO^4 et K^2SO^4 par l'action de la chaleur, mais comme ces éléments sont identiques, le moyen de s'assurer du fait échappe; nous ferons seulement remarquer que le sulfate de potassium perd sa transparence avant de fondre : n'y aurait-il pas là l'indice de la destruction de la molécule cristalline?

Remarque. — Lorsque les deux sels que nous venons de considérer passent à l'état de sels acides, le premier, $KHSO^4$, a encore un volume atomique égal à 12, mais le second, $(NH^4)HSO^4$, a un volume 18; ils ne peuvent plus d'après cela être isomorphes.

Dans une intéressante étude sur la composition de certains silicates, Streng (**) a discuté les vues de Weltzien et de Tschermak concernant la classification de ces espèces chimiques; il a montré que les propositions de ces minéralogues, bonnes quant au fond, rencontraient pourtant des difficultés sérieuses, provenant de ce que la

(*) Pogg. Ann., t. XVIII, p. 469; t. LVIII, p. 468.

(**) Neues Jahrbuch für Mineralogie, etc., 4. und 5. Heft, 1865.

loi de Mitscherlich concernant l'isomorphisme ne se vérifie pas dans toute sa rigueur. Les faits puisés dans ce que l'on a appelé l'isomorphisme polymère sont là pour le prouver : ainsi dans les feldspaths anorthiques, un atome de calcium est remplacé, souvent dans une seule et même espèce, par deux atomes de sodium; de plus, dans les augites et les hornblendes, deux atomes d'aluminium sont remplacés par trois atomes de silicium. Ces difficultés disparaissent également par l'application de nos hypothèses; elles viennent même les démontrer, car elles permettent de poser :

$$\begin{aligned} 1 \text{ vol. Ca}'' &= 2 \text{ vol. Na} \\ 2 \text{ vol. Al}''' &= 3 \text{ vol. Si}^{IV} \end{aligned}$$

Les conclusions à tirer de ces faits sont manifestes. Streng les a formulées dans la loi suivante : « Dans les combinaisons de même forme, c'est-à-dire dans les combinaisons comparables entre elles, les parties constituantes se remplacent tantôt en nombres d'atomes égaux (isomorphisme monomère), tantôt en nombres d'atomes inégaux mais équivalents entre eux (isomorphisme polymère). »

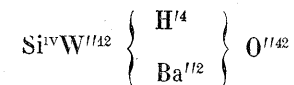
Il est surprenant qu'après avoir démontré cette loi, Streng ne l'ait pas généralisée en disant que l'atomicité est une fonction du volume qu'occupent les atomes des éléments.

Les exemples suivants, recueillis par Streng, contribueront à démontrer la chose.

Ag^2S'' est isomorphe avec $Ni''S''$, c'est-à-dire que deux atomes d'argent monoatomique occupent le même volume qu'un atome de nickel biatomique.

D'après Nicklès, les corps $Pb(NO^5)^2$ et $Pb(NO^2)^2 + H^2O$ sont isomorphes; donc H^2 occupe le même volume que O .

D'après Marignac, $SiO^2 + 12WO^5 + 4H^2O$ est isomorphe avec $SiO^2 + 12WO^5 + 2BaO + 2H^2O$; par conséquent, $Si^{IV} W^{12} H^8 O^{142}$ est isomorphe avec

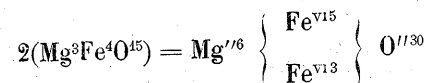


c'est-à-dire que $2Ba''$ remplacent $4H'$ ou que Ba'' a le même volume que $2H$.

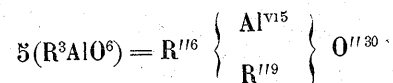
Dans le groupe des augites et des hornblendes, on rencontre les deux silicates isomorphes $RO.SiO^2$ et $5RO + 2Al_2O^3$, où $R^{1/3}Si^{IV}O^{1/9}$ est isomorphe avec $R^{1/3}Al^{VI}O^{1/9}$; or Al^2 représente 12 volumes et $3Si$ aussi.

D'après Rammelsberg, $R^{1/3}.Si^{IV}O^9$ serait isomorphe avec $Fe^{VI}Si^{IV}O^{1/9}$, ce qui montre que $3R''$ occupent le même volume que Fe^{VI} .

Ensuite :

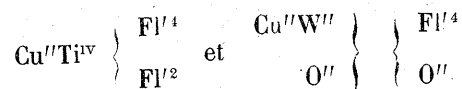


est isomorphe avec



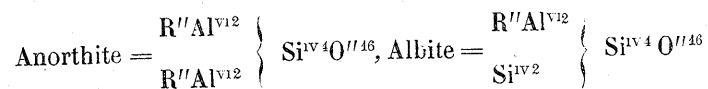
d'où l'on voit que $3 Fe^{VI}$, qui compte 18 volumes atomiques, est isomorphe avec $9 R''$, qui compte aussi 18 volumes atomiques.

D'après Marignac, $CuFl^2 + TiFl^4$ et $CuFl^2 + WFl^6 + CuO, WO^3$ sont isomorphes; on peut écrire ces formules ainsi :



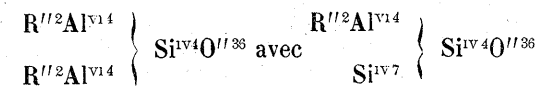
on voit alors que Ti^{IV} , qui représente 4 volumes, est remplacé par W'' et O'' , qui, ensemble, représentent 4 volumes; ensuite $2 Fl^1$ est remplacé par O'' .

Prenons maintenant quelques exemples parmi les silicates isomorphes :



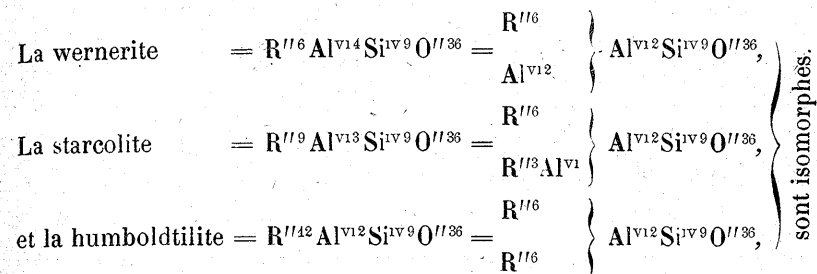
par conséquent $R''Al^{VI2}$, en tout 8 volumes, sont remplacés dans l'albite par Si^{IV2} , également de 8 volumes.

D'après Rammelsberg, on rencontre dans la série des staurolithes l'isomorphisme de :

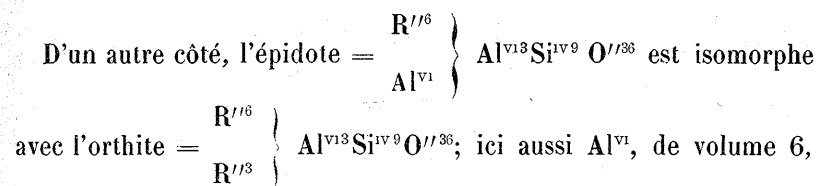


$R^{1/2} Al^{VI4}$ représentant 28 volumes atomiques, ainsi que Si^{IV7} .

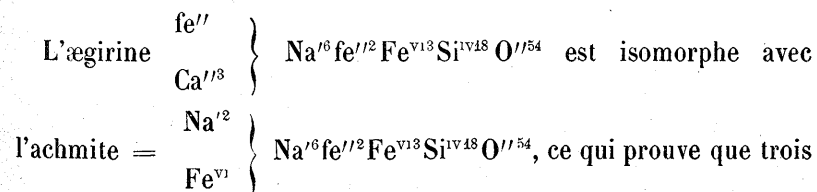
Démontrons encore par quelques exemples comment d'autres cas d'isomorphisme peuvent trouver une interprétation par nos hypothèses. Les formules suivantes ont été puisées dans le *Manuel de minéralogie* de Rammelsberg.



Par conséquent, Al^{VI2} , du volume atomique 12, sont remplacés par $R^{1/3} Al^{VI}$ et par $R^{1/6}$, qui ont aussi chacun le même volume 12.



se trouve remplacé par trois atomes de R'' ; donc R occupe le $1/3$ du volume occupé par Al^{VI} .



atomes de calcium occupent le même volume qu'un groupe ferricum; on a, en effet, dans les deux cas 6 volumes atomiques. On voit aussi qu'un groupe ferrosium, du volume 2, occupe le même espace que deux atomes de sodium.

Nous croyons inutile de multiplier davantage ces exemples tirés de l'isomorphisme polymère; nous allons maintenant voir comment les choses se passent dans le cas de l'isomorphisme monomère. On verra par les exemples suivants que les groupes de corps isomorphes comptent exactement le même nombre de volumes atomiques, ou, quand ce nombre est différent, qu'il est un multiple simple de celui auquel il doit être comparé. Nous avons accumulé un grand nombre d'exemples parce que ces derniers ne constituent pas des preuves directes pour nos hypothèses; ce n'est que par la réunion d'un grand nombre de faits que l'on pourra se former une conviction à leur égard. C'est guidé par cette considération que nous avons transcrit ici la table suivante (*). On verra que les groupes de corps isomorphes présentent, à quelques exceptions près et sur lesquelles nous reviendrons, un même volume atomique.

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier.		
(1) Chlorure de potassium . . .	KCl	2
— de sodium	NaCl	2
— de lithium	LiCl	2
— d'ammonium	H ₄ NCl	8
— de césium	CsCl	2
— de rubidium	RbCl	2
— de thallium	TlCl	2
Bromure de potassium	KBr	2

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier. (Suite.)		
Bromure de sodium	NaBr	2
— d'ammonium	H ₄ NBr	8
Iodure de potassium	KI	2
— de sodium	NaI	2
— d'ammonium	H ₄ NI	8
Fluorure de potassium	KFl	2
— de sodium	NaFl	2
(2) Sulfure de plomb	PbS	4
Sélénure de plomb	PbSe	4
(3) Bisulfure de fer	FeS ²	6
— de manganèse	MnS ²	6
Arséniosulfure de cobalt	2CbAsS	14
— de nickel	2NiAsS	14
Antimoniosulfure de nickel	2NiSbS	14
(4) Oxyde de magnésium	MgO	4
— de nickel	NiO	4
(5) Acide antimonieux	Sb ² O ⁵	12
— arsénieux	As ² O ⁵	12
(6) Groupe des spinelles :		
Oxyde alumino-magnésien	MgAl ² O ⁴	16
— alumino-ferreux	FeAl ² O ⁴	16
— alumino-zincique	ZnAl ² O ⁴	16

(*) Tirée du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, par AD. WURTZ, t. II, p. 53.

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système régulier. (Suite.)		
Oxyde ferrico-magnésien	MgFe ² O ⁴	14
— ferrico-zincique	ZnFe ² O ⁴	14
— ferrico-ferreux	FeFe ² O ⁴	14
— chromico-ferreux	FeCr ² O ⁴	14
— de titane et de fer	TiFeO ⁴	14
(7) Nitrate de baryum	Ba(NO ⁵) ²	20
— de strontium	Sr(NO ⁵) ²	20
— de plomb	Pb(NO ⁵) ²	20
(8) Chlorate de sodium	NaClO ⁵	8
Bromate de sodium	NaBrO ⁵	8
Iodate d'ammonium	(H ⁵ N)IO ⁵	14
(9) Chlorate de nickel	Ni(ClO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de cobalt	Cb(ClO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de cuivre	Cu(ClO ⁵) ² + 6H ² O	40
Bromate de magnésium	Mg(BrO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de zinc	Zn(BrO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de nickel	Ni(BrO ⁵) ² + 6H ² O	40
— de cobalt	Cb(BrO ⁵) ² + 6H ² O	40
(10) Groupe des grenats :		
Grossulaire	CaAl ² Si ⁵ O ¹⁰	40
Pyrope	MgAl ² Si ⁵ O ¹⁰	40
Almandine	FeAl ² Si ⁵ O ¹⁰	40
Spessartite	MnAl ² Si ⁵ O ¹⁰	40

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique
Système régulier. (Suite.)		
Mélanite	CaFe ² Si ⁵ O ¹⁰	38
Ouvarowite	CaCr ² Si ⁵ O ¹⁰	38
(11) Chloroplatinate de potassium	K ² PtCl ⁶	12
— d'ammonium	(NH ⁵) ² PtCl ⁶	24
Chloroiridate de potassium	K ² IrCl ⁶	12
— d'ammonium	(NH ⁵) ² IrCl ⁶	24
Chlorostannate de potassium	K ² SnCl ⁶	12
— d'ammonium	(NH ⁵) ² SnCl ⁶	24
Chloropalladate de potassium	K ² PdCl ⁶	12
— d'ammonium	(NH ⁵) ² PdCl ⁶	24
(12) Groupe des aluns :		
Alumino-ammonique	Al ² (NH ⁵) ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	156 = 26 × 6
Alumino-potassique	Al ² K ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	144 = 24 × 6
Alumino-lithique	Al ² Li ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	144
Alumino-thallique	Al ² Tl ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	144
Ferrico-potassique	Fe ² K ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	144
Ferrico-ammonique	Fe ² (NH ⁵) ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	156
Manganico-potassique	Mn ² K ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	144
Manganico-ammonique	Mn ² (NH ⁵) ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	156
Chromico-potassique	Cr ² K ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	144
Chromico-ammonique	Cr ² (NH ⁵) ² (SO ⁴) ⁴ + 24H ² O	156
Système tétragonal.		
(1) Oxyde stannique	SnO ²	8
— titanique	TiO ²	8

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système tétragonal. (Suite.)		
(2) Sulfate de nickel	NiSO ⁴ + 7H ² O	40
Séleniate de nickel	NiSeO ⁴ + 7H ² O	40
— de zinc	ZnSeO ⁴ + 7H ² O	40
(5) Phosphate de potasse	KH ² PO ⁴	14
Arséniate de potasse	KH ² AsO ⁴	14
Phosphate d'ammonium	NH ⁴ .H ² PO ⁴	20
Arséniate —	NH ⁴ .H ² AsO ⁴	20
(4) Sulfate d'argent ammoniacal	Ag ² SO ⁴ .2NH ⁵	24
Séleniate —	AgSeO ⁴ .2NH ⁵	24
Chromate —	AgCrO ⁴ .2NH ⁵	24
(3) Sulfate de cuivre	CuSO ⁴ + 6H ² O	36
— de magnésie	MgSO ⁴ + 6H ² O	36
— de zinc	ZnSO ⁴ + 6H ² O	36
— de nickel	NiSO ⁴ + 6H ² O	36
(6) Tungstate de calcium	CaWO ⁴	12
— de plomb	PbWO ⁴	12
Molybdate de plomb	PbMoO ⁴	12
Système rhomboédrique.		
(1) Arsenic	As ²	6
Antimoine	Sb ²	6
Bismuth.	Bi ²	6

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique
Système rhomboédrique. (Suite.)		
(2) Alumine	Al ² O ⁵	12
Oxyde ferrique.	Fe ² O ⁵	12
— ferricotitanique	FeTiO ⁵	12
— chromique	Cr ² O ⁵	12
(5) Carbonate de calcium.	CaCO ³	12
— de magnésium	MgCO ³	12
— de manganèse.	MnCO ³	12
— de zinc	ZnCO ³	12
— de fer	FeCO ³	12
(4) Sulfo-antimonite d'argent	Ag ⁵ SbS ⁵	12
Sulfarsénite d'argent	Ag ⁵ AsS ⁵	12
(5) Sulfure de cadmium	CdS	4
— de zinc.	ZnS	4
(6) Hyposulfate de calcium	CaS ² O ⁶ + 4H ² O	34
— de strontium.	SrS ² O ⁶ + 4H ² O	34
— de plomb	PbS ² O ⁶ + 4H ² O	34
(7) Chlorophosphate de calcium.	Ca ³ (PO ⁴) ⁵ Cl	44
— de strontium	Sr ³ (PO ⁴) ⁵ Cl	44
— de plomb	Pb ³ (PO ⁴) ⁵ Cl	44
Chlorarséniate de plomb.	Pb ⁵ (AsO ⁴) ⁵ Cl	44
Chlorovanadate de plomb	Pb ⁵ (VdO ⁴) ⁵ Cl	44
(8) Fluozirconate de nickel	NiZrF ⁶ + 6H ² O	36

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système rhomboédrique. (Suite.)		
Fluosilicate de nickel	NiSiF ₆ + 6H ₂ O	36
Fluostannate de nickel	NiSnF ₆ + 6H ₂ O	36
Fluozirconate de zinc	ZnSrF ₆ + 6H ₂ O	36
Système orthorhombique.		
(1) Acide arsénieux	As ₂ O ₃	12
— antimonieux	Sb ₂ O ₃	12
(2) Hydrate d'alumine	Al ² H ² O ⁴	18
— ferrique	Fe ² H ² O ⁴	18
— manganique	Mn ² H ² O ⁴	18
(3) Carbonate de calcium	CaCO ₃	12
— de strontium	SrCO ₃	12
— de baryum	BaCO ₃	12
— de plomb	PbCO ₃	12
(4) Sulfate de calcium	CaSO ₄	12
— de strontium	SrSO ₄	12
— de baryum	BaSO ₄	12
— de plomb	PbSO ₄	12
(5) Sulfate de sodium	Na ² SO ⁴	12
— d'argent	Ag ² SO ⁴	12
Séléniate de sodium	Na ² SeO ⁴	12
— d'argent	Ag ² SeO ⁴	12

NOMS.	Formule chimique	Volume atomique.
Système orthorhombique. (Suite.)		
(6) Sulfate de potassium	K ² SO ⁴	12
— d'ammonium	(NH ⁵) ² SO ⁴	24
— de thallium	TlSO ⁴	12
Séléniate de potassium	K ² SeO ⁴	12
Chromate —	K ² CrO ⁴	12
Manganate —	K ² MnO ⁴	12
(7) Sulfate de magnésium	MgSO ⁴ + 7H ² O	40
— de zinc	ZnSO ⁴ + 7H ² O	40
— de nickel	NiSO ⁴ + 7H ² O	40
— de fer	FeSO ⁴ + 7H ² O	40
— de cobalt	CbSO ⁴ + 7H ² O	40
(8) Sulfure d'antimoine	Sb ² S ₃	12
— d'arsenic	As ² S ₃	12
(9) Nitrate de potassium	KNO ₃	10
— d'ammonium	(NH ⁵)NO ₃	16
— d'argent	AgNO ₃	10
(10) Phosphate de sodium	NaH ² PO ⁴ + H ² O	18
Arséniate —	NaH ² AsO ⁴ + H ² O	18
Système clinorhombique.		
(1) Sulfate acide de potassium	KHSO ⁴	12
Séléniate —	KHSeO ⁴	12
(2) Sulfate de calcium	CaSO ⁴ + 2H ² O	20
Séléniate —	CaSeO ⁴ + 2H ² O	20

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système clinorhombique. (Suite.)		
(3) Sulfate de magnésium	$MgSO^4 + 7H^2O$	40
— de zinc	$ZnSO^4 + 7H^2O$	40
— de cobalt	$CbSO^4 + 7H^2O$	40
— de nickel	$NiSO^4 + 7H^2O$	40
— de fer	$FeSO^4 + 7H^2O$	40
Séléniate de magnésium	$MgSeO^4 + 7H^2O$	40
— de cobalt	$CbSeO^4 + 7H^2O$	40
(4) Sulfate de fer	$FeSO^4 + 6H^2O$	36
— de cobalt	$CbSO^4 + 6H^2O$	36
— de manganèse	$MnSO^4 + 6H^2O$	36
Séléniate de cobalt	$CbSeO^4 + 6H^2O$	36
(5) Sulfate de sodium	$Na^2SO^4 + 10H^2O$	52
Séléniate —	$Na^2SeO^4 + 10H^2O$	52
Chromate —	$Na^2CrO^4 + 10H^2O$	52
(6) Phosphate d'ammonium	$(NH^5)^2HPO^4$	26
Arséniate —	$(NH^5)^2HAsO^4$	26
(8) Fluostannate de cuivre	$CuSnFl^6$	28
Fluosilicate —	$CuSiFl^6$	28
Fluotitanate —	$CuTiFl^6$	28
Fluoxytungstate —	$CuW.Fl^4O$	28
Système anorthique.		
(1) Sulfate de cuivre	$CuSO^4 + 5H^2O$	32
— de manganèse	$MnSO^4 + 5H^2O$	32

NOMS.	Formule chimique.	Volume atomique.
Système anorthique. (Suite.)		
Sulfate de fer	$FeSO^4 + 5H^2O$	32
Séléniate de cuivre	$CuSeO^4 + 5H^2O$	32
— de manganèse	$MnSeO^4 + 5H^2O$	32
(2) Bichromate de potassium	$K^2Cr^2O^7$	20
— d'argent	$Ag^2Cr^2O^7$	20

Observations. — Nous avons omis à dessein le groupe des perchlorates du type orthorhombique, parce que la formule des perchlorates ne représente pas avec assez de certitude la grandeur de la molécule. — Le groupe des nitrates de sodium et de potassium, du type rhomboédrique, a été également omis, parce qu'il figurait déjà dans le type précédent. Quant au fluoxyniobate de potassium, du type clinorhombique, sa formule est trop douteuse pour pouvoir être prise en considération.

Nous devons appeler ici l'attention sur un fait de la plus haute importance et que l'on aura remarqué sans aucun doute en parcourant les nombreux exemples d'isomorphisme tant polymère que monomère précités. Dans les corps qui se présentent sous des formes différentes, tels que le fer, qui fonctionne tantôt comme ferrosium, tantôt comme ferricum, ce n'est que la partie active de l'atomicité qui peut être comptée comme volume atomique : ainsi le groupe ferrosium occupe un volume = 2. La signification de ces faits ne manque pas d'intérêt; cependant, leur interprétation étant toute chimique, nous ne l'aborderons que lorsque nous traiterons ces questions au point de vue chimique. Qu'il nous soit seulement permis d'émettre ici, sous bénéfice d'inventaire, l'idée que tous les corps polyatomiques sont composés. Nous entreprendrons sous peu les recherches expérimentales nécessaires pour résoudre la question.

Avant de terminer, nous devons encore toucher un point qui

pourrait paraître, à première vue, infirmer nos hypothèses d'une manière manifeste; nous voulons parler du polymorphisme.

D'après ce qui précède, on serait enclin à admettre que la forme cristalline que revêt une espèce chimique, est une fonction simple du nombre d'unités de volumes atomiques que compte sa molécule : ainsi le sulfure de plomb PbS renfermant 4 de ces unités, devrait appartenir au premier système et à ce système seulement; il en est cependant autrement : le sulfure de plomb peut cristalliser dans le troisième système. Il est facile de se rendre compte de cette anomalie.

La question est double : on sait, en effet, que le polymorphisme peut se manifester sans changement dans la grandeur de la molécule ou à la suite d'une variation des dimensions de celle-ci; occupons-nous d'abord du premier cas et prenons l'exemple du sulfure de plomb.

Comme tous les corps polymorphes d'ailleurs, le sulfate de plomb cristallise toujours dans le même système lorsque les conditions extérieures au sein desquelles le cristal prend naissance sont les mêmes; c'est dans la variation de ces conditions que nous devons chercher la cause du polymorphisme.

La plus puissante de ces conditions est incontestablement la *température* : ainsi le sulfure de plomb cristallisant à des températures relativement basses donne des rhomboèdres, et des cubes si la cristallisation se fait à une température plus élevée. Or, nous avons vu plus haut qu'au moment où une molécule prenait l'état solide, les centres d'oscillation de ses parties constituantes, ou mieux ses sommets, reçoivent des positions fixes et invariables, et que cette liaison provient de l'équilibre qui s'établit entre les forces moléculaires dont la tendance est de rapprocher les atomes, et l'action de la chaleur, qui a pour objet de les dissocier. Si l'un de ces facteurs varie, ou s'ils varient différemment tous deux, comme c'est le cas, il est évident qu'à des températures différentes doivent correspondre des états d'équilibre différents. Ce n'est pourtant pas à dire qu'il doit *en être ainsi pour tous les corps*; ainsi nous pouvons distinguer entre autres deux cas : celui des corps dont la formule chimique représente directement le nombre de volumes atomiques nécessaire pour obtenir la forme cristalline primitive (le Na^2SO^4 dont le volume est 12 nous en offre un exemple), et celui des corps dont la formule

chimique ne conduit qu'à un volume atomique sous-multiple du nombre de volumes de la forme primitive; nous avons admis que les formes cristallines primitives étaient alors des combinaisons moléculaires de 2, 3, 4, ... fois la molécule chimique.

Considérons maintenant conjointement le sulfate de sodium et le sulfure de plomb : lorsque la température augmente, le cristal de PbS tendra à se dissocier avant Na^2SO^4 , puisqu'il représente une combinaison moléculaire tandis que l'autre représente une combinaison atomique; les tensions du cristal PbS devront donc être différentes à des températures élevées qu'à des températures basses et il pourra résulter de ce chef un changement dans la valeur des angles du cristal : le rhomboèdre deviendra un cube. Entre les mêmes limites de température, le sulfate de sodium ne subira pas de dissociation de même ordre que le sulfure de plomb, et ce corps sera monomorphe.

Le polymorphisme des corps simples nous présente un exemple du second cas mentionné plus haut.

Pour rendre compte de cette dernière anomalie, il suffit de démontrer que la molécule d'un corps simple diffère en grandeur dans les différentes formes cristallines que ce corps peut présenter. On pourrait certes invoquer à l'appui de cette opinion les phénomènes physiques différents que manifestent ces corps dans ces états, mais nous croyons pouvoir démontrer la chose plus directement.

Pour cela, considérons le polymorphisme du carbone; et pour rendre la démonstration générale, admettons aussi le carbone amorphe dans notre raisonnement. Nous aurons donc à étudier le diamant, le graphite et le carbone amorphe.

On sait que Dulong et Petit ont démontré que la chaleur atomique était une constante de la nature; leur loi peut s'exprimer par la relation $AC = \text{const.}$, où C est le calorique spécifique et A le poids atomique d'un corps élémentaire. A la vérité, la loi n'est rigoureuse pour aucun élément, le produit AC n'est pas constant, mais il varie entre certaines limites. Quoi qu'il en soit, de puissants motifs ont déterminé les physiciens à considérer cette loi comme l'expression de la vérité; nous ferons comme eux.

Le calorique spécifique du diamant a été déterminé par Regnault et trouvé égal à 0.1469; celui du graphite a été l'objet d'un plus grand nombre de déterminations et les valeurs trouvées ne concordent

pas fort bien; nous prendrons donc la valeur moyenne des chiffres suivants, qui paraissent d'ailleurs être ceux qui méritent le plus de confiance :

Graphite naturel	0,202 (Regnault).
— —	0,195 (Wüllner et Bettendorf.)
— des hauts fourneaux	0,197 (Regnault.)
— —	0,166 (Kopp.)
— — —	0,196 (Wüllner et Bettendorf.)
Moyenne.	0,191

Nous adopterons de plus pour le carbone amorphe le chiffre 0.241 de Regnault.

Mais on sait que la loi de Dulong et Petit n'est satisfaite pour le carbone dans aucun de ses états allotropiques; la valeur de C est trop petite pour chacun d'eux, ce qui porte à croire, indépendamment de toute autre hypothèse, que la molécule de carbone dans ces états n'est pas comparable aux molécules des autres corps, c'est-à-dire que le nombre d'atomes qui la constituent est différent du nombre d'atomes des molécules des autres corps et, de plus, différent entre eux.

Sans rien préjuger sur le nombre absolu de ces atomes, on peut chercher leur rapport; pour cela, il suffit de résoudre $AC = \text{const.}$ après avoir introduit les différentes valeurs de C pour les trois états du carbone. Mais il est évident que cette équation ne peut être satisfaite qu'à condition que les trois valeurs de A qu'on obtiendra soient inversement proportionnelles aux trois valeurs de C, c'est-à-dire qu'on doit avoir :

$$\begin{aligned}
 0,1469A &= \text{const.} \\
 0,1910A' &= \text{const.} \\
 0,2410A'' &= \text{const., ou } A : A' = 0,1910 : 0,1469 = 8 : 6 \\
 & \quad A : A'' = 0,2410 : 0,1469 = 8 : 5 \\
 & \quad A' : A'' = 0,2410 : 0,1910 = 6 : 5
 \end{aligned}$$

Les nombres des atomes des molécules de diamant, de graphite et de carbone amorphe doivent donc être entre eux comme 8 : 6 : 5.

Or 8 pour nous figure un cube, 6 un hexagone; ne serait-ce pas pour cela que le carbone cristallise dans le premier système pour

donner le diamant et en hexagones pour former le graphite? Quant au chiffre 5, il n'appartient à aucune forme cristalline : ce carbone est amorphe.

On pourra faire sur ces considérations telles réserves qu'on voudra, mais nous croyons qu'on devra bien admettre que, si elles n'expriment pas réellement la vérité, il y a au moins là l'expression d'une singulière coïncidence.

Il va de soi que ces hypothèses rencontreront des difficultés; mais cela ne doit pas nous surprendre, car elles s'appuient sur la notion de l'atomicité qui, loin d'être fixée définitivement pour chaque corps, est encore l'objet de plus d'une discussion. Encore une fois, nous les considérons comme un moyen d'investigation plutôt que comme l'ébauche d'une théorie de la cristallisation.

Liège, le 15 décembre 1874.