Sur la diminution de densité qu’exprouvent certains corps à la suite d’une forte compression et sur la raison probable de ce phénomène.

(Bulletin de l’Académie royale de Belgique Classe des Sciences, 3e série, t. VI, n° 11, 1883.)

On a généralement admis que la compression diminue, dans une certaine mesure, le volume spécifique des corps solides. Si, dans beaucoup de cas, ce fait peut trouver sa raison d’être dans l’existence de vides qui se combleraient, ou dans la présence de gaz qui seraient expulsés par la pression, c’est-à-dire dans des circonstances accidentelles, il n’en est pas moins vrai que l’on a regardé souvent la compression, particulièrement les actions mécaniques du martelage ou du passage à la filière, comme de nature à modifier, d’une manière permanente, les propriétés physiques des métaux. En un mot, la densité d’un corps n’a pas toujours été regardée comme une grandeur constante à une température donnée.

Comme suite à des recherches entreprises pour connaître l’effet de fortes pressions sur les corps solides en général, je m’étais demandé, il y a déjà longtemps (*), dans quelle mesure on pouvait augmenter la densité d’un corps. J’ai donc soumis à des pressions pouvant atteindre 20,000 atmosphères et durant un temps plus ou moins long, diverses substances, métaux ou sels.

J’ai constaté que la compression ne provoquait, en somme, qu’une faible diminution permanente de volume, due, bien certainement, aux vides ou aux crevasses existant dans la matière soumise à l’expérience et qui se fermaient par la pression. Une fois cette diminution permanente de volume atteinte, le corps n’en subissait plus que de passagères. Il se condensait pendant l’exercice de la pression, mais il revenait exactement à son volume primitif sitôt que la pression venait à cesser. Il se comportait donc comme un corps gazeux, sous ce rapport, et l’on pouvait dire que l’élasticité des solides, dans le cas où ceux-ci se trouvaient soumis à une compression hydrostatique, c’est-à-dire égale dans tous les sens, était aussi parfaite que celle des gaz; comme pour ces derniers, la densité ne dépendait, à égalité de pression, que de la température.

Toutefois, j’avais constaté que pour quatre substances, savoir : le plomb, le zinc, le sulfate d’ammonium et l’alun d’ammonium, la densité, au lieu d’augmenter à la suite de la première compression, ou d’une compression subséquente, avait diminué, dans une certaine mesure, faible, il est vrai, mais plus grande cependant que les erreurs possibles d’observation. Par exemple, le sulfate d’ammonium avait passé de la densité 1,775 à 1,750 et le plomb de 11,501 à 11,492. Les différences de ces nombres : 0,025 et 0,009, dépassent l’erreur possible des déterminations, car celle-ci était comprise entre 0,001 et 0,002, dans les conditions du travail.

Je n’ai pas pu m’expliquer alors ce résultat aussi paradoxal qu’inattendu, mais j’ai cru devoir néanmoins faire connaître les nombres obtenus et laisser à l’avenir le soin de décider si ces irrégularités dans la densité des corps avaient de l’importance, ou si elles étaient dues à un accident.

Aujourd’hui, mes observations ne sont plus isolées : les variations anormales de la densité paraissent être un fait général dont la théorie de l’état solide de la matière devra nécessairement tenir compte.

M. le Prof. G. Kahlbaum, à Bâle, a déterminé, il y a quelques années, la chaleur spécifique et la densité des métaux qu’il avait purifiés par la distillation dans le vide, en vue de contrôler l’exactitude des constantes physiques généralement admises aujourd’hui.

Pour éliminer les erreurs pouvant provenir de la présence de bulles ou de solutions de continuité dans les métaux distillés, il les comprima jusqu’à 150,000 kilogrammes par centimètre carré, dans un milieu liquide (huile de rein), afin de réaliser une pression bien
hydrostatique. Il constata que la densité des métaux augmentait d'abord avec la pression jusqu'à ce que celle-ci fût arrivée à environ 40,000 atmosphères, et qu'elle diminuait ensuite dans une mesure dépassant les limites des erreurs d'observation.

La relation de ces faits extraordinaires eut lieu au Congrès des Naturalistes allemands, à Hambourg, en 1901 (*). Quelques mois plus tard, M. le Prof Kahlbaum a exposé ses résultats d'une manière plus complète, dans une conférence qu'il a faite à Fribourg (Suisse) la même année (**). Il a établi, là, que des *irrégularités* dans les densités des corps, du genre de celles qui nous occupaient, avaient déjà été constatées, avant les miennes, par exemple par Henri Rose, qui avait trouvé que la frappe de l'argent augmentait le volume de ce métal au lieu de le diminuer; mais, ajoute très justement M. Kahlbaum, ces *irrégularités* n'ont attiré, jusqu'ici, l'attention de personne, parce qu'elles n'étaient que des cas particuliers et non, comme dans ses propres expériences à l'aide des métaux distillés, un phénomène général. Le mérite de la découverte de la dilatation des corps par la pression appartient donc à M. Kahlbaum.

Mais si l'on doit regarder aujourd'hui comme établi que les corps *se dilatent*, dans certaines conditions, pendant leur compression, il reste néanmoins plus d'un point à éclairer avant que l'on puisse regarder le phénomène comme bien connu.

Dans un entretien que j'ai eu le plaisir et l'honneur d'avoir avec M. Kahlbaum, nous nous sommes entendus pour poursuivre l'étude de ces phénomènes.

Je désire faire connaître aujourd'hui quelques observations nouvelles complétant celles que nous possédons déjà.

Dans les expériences de M. Kahlbaum, comme dans les miennes, les corps s'étaient déformés sous l'action de la pression; les uns s'étaient courbés, d'autres s'étaient raccourcis, tous portaient les marques d'une altération profonde de leur forme.


Cela étant, on peut se demander si la cause de la diminution de la densité ne doit pas être cherchée dans le fait même de la déformation. Il est certain, théoriquement du moins, qu'un corps plastique absolument homogène, mais de forme quelconque, doit devenir sphérique s'il est soumis à une pression hydrostatique suffisamment élevée. Or, pendant sa déformation, ce corps aura fonctionné comme s'il avait été partiellement liquide, et il n'est pas impossible qu'il ait pris alors, en partie au moins, la formation moléculaire ou particulaire correspondant à l'état liquide, c'est-à-dire un arrangement moléculaire dans lequel le frottement intérieur soit plus petit.

En d'autres termes, il n'est pas impossible qu'un corps paraissant à l'état solide, renferme encore une certaine proportion de sa substance dans un état de pseudo-fusion dont l'extrême viscosité à basse température ne permettrait pas de la distinguer, immédiatement, de l'état solide vrai.

L'expérience peut nous renseigner sur ce point.

En effet, si la variation de la densité d'un corps pendant sa compression est vraiment le symptôme auquel on peut reconnaître qu'il a fonctionné comme un corps liquide, il faut que cette variation se traduise par une diminution de la densité dans tous les cas où le corps est moins dense à l'état liquide qu'à l'état solide et, au contraire, qu'elle se traduise par une augmentation de la densité dans le cas opposé. Le premier cas est le cas général; mais nous possédons un cas utilisable où le corps est plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide: c'est celui du bismuth. On sait, en effet, d'après Marks (*), que la solidification de ce métal est accompagnée d'une dilatation de 1/35 du volume du métal fondu.

Il faudra donc, si notre raisonnement est juste, que le bismuth qui aura flué sous pression, accuse une densité plus grande, tandis que d'autres métaux, tels l'étain, le plomb, le cadmium, l'argent, se dilatent dans ces conditions.

Pour remplir ce programme d'expériences, j'ai façonné des fils de divers métaux en comprimant ceux-ci dans un cylindre dont le fond était percé d'une ouverture. Le diamètre du cylindre était de 8 millimètres et celui de l'ouverture de 2 millimètres.

Ces fils étaient donc formés de métaux ayant flué, à froid, dans une large mesure. Ils se distinguaient d'ailleurs, au premier examen, des échantillons obtenus par fusion. Le bismuth surtout était remarquable : il n'avait plus la fragilité ni l'aigreur du métal coulé ; il était flexible presque au même degré que l'étain. Avec un fil de 50 centimètres de long, j'ai pu faire un nœud sans provoquer de rupture. Toutefois, le métal n'admet pas de flexions répétées ; après la première ou la deuxième flexion, surtout si le pli est prononcé, il a repris toute sa fragilité. Cette manière d'être particulière du fil de bismuth pressé donne certainement à penser que le métal a changé d'état physique pendant qu'il fluit par l'orifice du cylindre.

Les fils des autres métaux étaient aussi plus flexibles, plus mous, que s'ils avaient été obtenus par fusion, mais à un degré moins évident. Il n'est pas à croire que la chaleur ait joué un rôle pendant la formation de ces fils, parce que la pression a été donnée lentement, en faisant manœuvrer une vis. Au surplus, s'il y avait eu un échauffement local, la chaleur aurait eu tout le temps de se perdre par conductibilité dans la masse métallique énorme du compresseur (*). Il me paraît que l'on doit regarder ces fils de métaux comme ayant été produits par un écoulement à froid du métal et comme étant donc des cas prononcés de déformation intérieure.

**

Il s'agit, à présent, de vérifier si la matière de ces fils pressés est vraiment dans un état physique particulier. Il suffit de s'assurer, pour cela, si un métal qui a flué à froid renferme plus ou moins d'énergie que s'il a cristalisé librement.

Il est clair que les méthodes thermochimiques ne peuvent être d'aucun usage dans le cas présent, parce que leur précision n'est pas assez grande. Il en est autrement de la méthode électrochimique, qui est d'une sensibilité exquise.

(*) On se rappelle sans doute que j'ai déjà montré, théoriquement et pratiquement, que quand la compression d'un corps se fait sans à coup, il ne se produit pas d'évaporation de température sensible. J'ai comprimé de la poudre à tirer à plus de 10,000 atmosphères sans en provoquer la combustion. (Bull. de la Soc. chim. de Paris, t. XII, p. 488, 1884.)

On sait en quoi consiste cette méthode. Si on plonge dans une électrolyte deux fils d'un même métal et que l'on ferme le circuit extérieurement à l'électrolyte, après avoir intercalé un galvanoscope sensible, on ne constate aucun courant de certaine durée si les deux fils sont identiques ; mais si l'un d'eux est dans un état moléculaire différent, il s'établit un courant durable dont le sens est donné parce que le fil qui renferme le plus d'énergie devient anode (il se dissout), tandis que l'autre devient cathode.

J'ai donc coupé en deux les fils que j'avais préparés. L'une des moitiés a été réservée et l'autre moitié a été recuite dans une éluve, à une température un peu inférieure au point de fusion, pour lui permettre de reprendre son état normal. La question de savoir si le retour à cet état normal a été complet, oui ou non, reste ouverte ; cela n'a d'ailleurs pas grande importance, puisqu'il s'agit plutôt de la constatation d'un fait que de sa mesure. Quoi qu'il en soit, je dirai que les fils recuits différaient, d'une manière évidente, des fragments réservés. Leur surface avait perdu son poli et on pouvait constater, à la loupe, surtout avec l'étain et le bismuth, une certaine texture cristalline qui faisait défaut d'abord. Le fil de bismuth était, au reste, devenu d'une grande fragilité.

J'ai préparé alors les électrolytes destinées à chacun des couples de fils. C'étaient des solutions de chlorures ou de nitrates, selon les cas, ainsi qu'on le verra dans le tableau suivant. En vue de mesurer la force électromotrice développée dans chaque métal, j'ai fait usage de la méthode bien connue de Poggendorff.

Pour chaque métal, je me suis assuré d'abord qu'en plongeant dans l'électrolyte des électrodes formées exclusivement à l'aide de fils flus ou de fils recuits, il ne se produisait pas de courant, si ce n'est au moment de l'immersion des électrodes. L'électrolyte était, naturellement, dans un thermostat. La température était de 20°.

En faisant alors des couples à l'aide d'une électrode de fil flué et une autre de fil recuit, j'ai obtenu, chaque fois, un courant caractérisé par sa constance, durant parfois toute une journée. Le tableau ci-après montre le voltage observé dans ces essais.

Ce tableau prouve qu'il y a vraiment une différence d'énergie entre les électrodes flusées et recuites. Le voltage n'est pas grand, il est vrai ; toutefois, il est intéressant de remarquer qu'il est moins faible pour l'argent et le bismuth, qui sont aussi les métaux qui
Électrodes fléées | Électrolytes | Électrodes recuites | Volts |
--- | --- | --- | --- |
1. Étain . . . . | SnCl₂ | Étain . . . . | 0,00411 |
2. Plomb . . . . | Pb(NO₃)₂ | Plomb . . . . | 0,00012 |
3. Cadmium . . . | CdCl₂ | Cadmium . . . | 0,00290 |
4. Argent . . . . | AgNO₃ | Argent . . . . | 0,00088 |
5. Bismuth . . . | Bi(NO₃)₃ + 1/₂ HNO₃ | Bismuth . . . | 0,00385 |

...La mine, déjà à la simple inspection, la plus grande différence dans la comparaison d’un fil fléu avec un fil normal. Mais la grandeur du voltage n’a qu’une importance secondaire dans l’examen qui nous occupe : c’est le sens du courant qui doit surtout fixer notre attention.

...Il résulte nécessairement de là que le bismuth fléué a, relativement au métal normal, une autre formation moléculaire que les quatre premiers métaux. Si nous disons que, chez ceux-ci, le métal qui a fléué, a fixé plus d’énergie, nous devons attribuer le contraires au bismuth. Or les quatre premiers métaux se dilatent quand ils fondent, tandis que le bismuth se contracte alors, ainsi que nous l’avons rappelé plus haut. Les changements constatés dans l’énergie des métaux qui ont fléué sont donc dans le même ordre que les changements de volume qui accompagnent la fusion et l’on peut probablement conclure des uns aux autres. Il est bien entendu, toutefois, que l’énergie fixée ou perdue par les métaux qui ont fléué à la température ordinaire, n’est pas nécessairement en relation simple avec la chaleur latente de fusion que l’on mesure à température plus élevée.

Afin de contrôle, j’ai varié les conditions de ces expériences.

...Des tiges coulées, recuites et brillantes, d’étaient ont été exposées à l’action d’une solution d’acide chlorhydryque faible jusqu’à apparition des figures de corrosion ; nous dirons, pour abréger, jusqu’à ce qu’elles fussent damassées.

...Plongées alors dans l’électrolyte SnCl₂aq, elles n’ont permis de constater aucun courant, ce qui démontrait leur homogénéité.

...L’une des tiges a été retirée alors de l’électrolyte, séchée, racelée, pour enlever le damas, et bruni à l’aide d’une agate. Replacée dans l’électrolyte, elle a développé un courant de 0,00015 volt, l’étain bruni étant anode.

...Les conditions ont ensuite été renversées : la tige damassée a été racelée et bruni, tandis que celle qui avait été bruni a été damassée. Le courant s’est renversé, et, vingt-quatre heures après, la situation était encore la même. Les choses ont été renversées une troisième fois avec le même succès.

...Ces expériences ont été répétées aussi avec des tiges de plomb et des tiges de cadmium ; elles ont donné les mêmes résultats. Il est à noter que le voltage était beaucoup plus élevé dans le cas du cadmium et qu’il suffisait de frotter une tige de cadmium damassé avec du papier de verre pour qu’elle devint anode. Toutefois, les expériences à l’aide du plomb et du cadmium sont plus délicates, à cause de la facilité avec laquelle ces métaux s’oxydent à l’air.

...Enfin, au lieu d’employer des tiges coulées de ces métaux, j’ai fait usage de rubans formés par laminage à froid. Les résultats ont concordé avec les précédents. Quand on plonge deux rubans laminés d’un même métal dans une électrolyte, il n’y a pas de courant, si ce n’est dans l’instant de l’immersion. Mais si, après avoir traité l’un des rubans par un acide jusqu’à apparition du damas et l’avoir lavé parfaitement, on le plonge dans l’électrolyte, on constate qu’il est devenu cathode, tandis que l’autre ruban est anode.

... Ces faits convergent tous vers le même point, savoir : qu’un métal qui a subi une déformation à froid, par la compression ou le laminage, renferme plus ou moins d’énergie moléculaire dans les parties qui ont fléué; celles-ci se dissolvent généralement plus vite dans les acides, ou dans les électrolytes, que les autres.
Voyons, à présent, dans quel rapport se trouvent ces faits avec la densité des métaux.

M. Kahlbaum a déjà prouvé que le cuivre, le plomb, le cadmium, le zine, l’antimoine, l’or et l’argent se dilatent quand ils sont comprimés au-delà d’une certaine limite comprise entre 10,000 et 20,000 atmosphères.

Comme le bismuth et l’étain ne se trouvent pas parmi les métaux dont s’est occupé M. Kahlbaum, j’ai déterminé leur densité avant et après leur flux sous pression. Il était surtout de grand intérêt de connaître la densité du bismuth, puisqu’il fait exception à la règle de dilatation suivie par les autres métaux au moment de la fusion. Comme complément, j’ai déterminé aussi la densité de mes échantillons de plomb et d’argent.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant. Ils se rapportent à la densité brute, à la température de 16°.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Métaux</th>
<th>Densité du métal</th>
<th>Densité du métal</th>
<th>Densité du métal</th>
<th>Différences</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Plomb</td>
<td>11,3331</td>
<td>11,3348</td>
<td>11,3419</td>
<td>-0,0039 à -0,0092</td>
</tr>
<tr>
<td>Étain</td>
<td>7,3014</td>
<td>7,3016</td>
<td>7,3017(*)</td>
<td>-0,0026 à -0,0121</td>
</tr>
<tr>
<td>Cadmium</td>
<td>8,6238</td>
<td>8,6603</td>
<td>8,6633</td>
<td>-0,0035 à -0,0090</td>
</tr>
<tr>
<td>Argent</td>
<td>10,2485</td>
<td>10,2334</td>
<td>10,2096</td>
<td>-0,0411 à -0,0165</td>
</tr>
<tr>
<td>Bismuth</td>
<td>9,8327</td>
<td></td>
<td>9,8334</td>
<td>+0,0016</td>
</tr>
</tbody>
</table>

On le voit, la déformation des métaux par des actions mécaniques produit un changement dans leur densité de même signe que celui qui est provoqué par la fusion.

A l’appui de ce fait, on signalera que J.-S. Stas, dont les travaux ont été regardés, à juste titre, comme des modèles de rugeur et d’exactitude, nous apprend (*) que la densité de l’argent est sujette à des variations notables, suivant le traitement auquel il a été soumis. De l’argent pur, privé de gaz et laminé, avait une densité de 10,48752 à 0° et, après recuit, sa densité était devenue 10,49434. Un autre échantillon, qui avait la densité 10,49272 après laminage, a donné 10,54615 après avoir été chauffé dans le vide. L’augmentation de la densité a donc été de 0,00672 et 0,05341, c’est-à-dire bien supérieure aux erreurs possibles.

Plus récemment, M. L. Grumach (**) a déterminé la densité d’une barre d’acier Siemens-Martin qui avait été soumise à une traction jusqu’à déformation permanente. Il a constaté que les sections de cette barre qui ne s’étaient pas déformées avaient gardé leur densité première, tandis que la section déformée avait été devenue spécifiquement plus légère : la différence est

\[ 7,833 - 7,783 = 0,050 \]

et

\[ 7,833 - 7,783 = 0,030. \]

**Conclusions.**

Il résulte de l’ensemble des faits qui font l’objet de cette note, conjointement avec ceux qui ont déjà été mentionnés dans mon étude *Sur l’élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis (***),* que la compression ne diminue le volume d’un corps solide que si celui-ci ne peut pas *fluxer*, c’est-à-dire changer d’état moléculaire. Pour réaliser cette condition, il faudrait soumettre une sphère parfaite d’un solide entièrement homogène à une compression hydrostatique. Alors seulement on pourrait faire prendre au corps donné sa densité maxima caractéristique et démontrer l’élasticité parfaite de la matière.

(*) De l’argent (Œuvre posthume). *Mém. de l’Acad. roy. de Belgique, t. LIX, 1892.*


(***) *Bulletin de l’Académie royale de Belgique, 3e série, t. VI, n° 11, 1883.*
Si, au contraire, une déformation du solide est possible, intérieurement ou extérieurement, la densité, loin d’augmenter sous l’action de la pression, pourra diminuer chez les corps qui se dilatent quand ils fondent, tandis que, autant que l’on en peut juger par le cas encore isolé, il est vrai, du bismuth, la densité augmente chez les corps qui se contractent pendant la fusion.

Si l’on cherche à concevoir comment ces variations de densité peuvent se produire, on est amené à penser que l’état solide vrai doit être dû à une formation ou à une structure moléculaire incompatible avec des déformations sensibles ou avec un déplacement latéral notable des molécules; ce serait, dans la plupart des cas, l’état de condensation maximum de la matière et partant l’état renfermant le moins d’énergie disponible, c’est-à-dire l’état de plus grande stabilité.

Si un effort mécanique s’exerce sur ce solide vrai et s’il dépasse la résistance que celui-ci peut lui opposer, la déformation forcée sera subordonnée à un changement de structure intérieure. Devant fluir ou s’écouler, la matière prendrait l’état répondant le plus complètement à la mobilité requise: les corps moins denses à l’état liquide se dilatant alors, malgré la compression, et les corps plus denses à l’état liquide se contractant.

Dans cet ordre d’idées, un corps passant pour être dans l’état solide, dans les conditions ordinaires de la pratique, ne serait pas nécessairement une masse homogène; il serait formé, sans doute, encore de particules à l’état solide vrai, mais celles-ci se trouveraient comme prises dans un réseau de matière ayant les qualités d’un corps liquide, en première ligne: la faciülte de fluir.

La structure cristalline d’un métal devra donc nécessairement disparaître dans une certaine mesure par les déformations mécaniques. C’est bien ce qu’on observe chez les métaux, par exemple chez le bismuth, l’étain, le zinc, etc. (voir plus haut), quand on les travaille au marteau, au laminoir, ou par la pression (emboutissage, estampage). Mais on devra admettre aussi que la faculté de prendre une structure répondant à l’état liquide proprement dit se trouvera à des degrés divers dans des corps différents; il pourra même en exister qui n’auront pas, ou presque pas, cette faculté. Ceux-là ne pourraient donc pas se déformer, à froid, par l’action seule de la pression, sans se briser en un nombre plus ou moins grand de fragments.

L’âgeur de certains métaux pourrait être due à cette circonstance. Plus généralement, la plasticité de la matière sous pression, telle que je l’ai constatée, il y a déjà longtemps (*), serait en relation directe avec sa faculté de prendre une formation intérieure fluide sous l’action de la pression.

Mais l’état liquide de la matière ne se caractérise pas seulement par la propriété de fluir; il se manifeste aussi par la facilité avec laquelle se rétablit la cohésion quand son exercice a été suspendu; par exemple par la facilité avec laquelle se soudent et se confondent les gouttes, ou les parties d’un même liquide, au simple contact. Il m’est permis de rappeler, à ce propos, les recherches que j’ai faites sur la soudure des corps par la pression et de dire que j’ai constaté, en effet, que le résultat a été chaque fois d’autant plus complet que la matière pouvait mieux fluir sous pression. Les corps vraiment aigres, tels que le quartz, le carbone, etc., ne se sont jamais soudés quand j’ai comprimé leur poudre, même sous des pressions extraordinaire.

Je ne m’étendrai pas davantage, pour le moment, sur les conséquences que l’on peut déduire des considérations et des faits précédents; je ne montrerai pas non plus combien les phénomènes de diffusion des solides sous pression, ainsi que les réactions chimiques provoquées entre eux dans les mêmes conditions, trouvent à présent une explication commode; je me bornerai, pour terminer, à dire que je me propose de poursuivre ces recherches sur certains corps cristallisés transparents, afin de déterminer dans la mesure du possible, par les moyens optiques dont nous disposons aujourd’hui, jusqu’à quel point la déformation produite par la compression modifie l’état cristallin ou cristallisé de la matière. L’importance que ces questions peuvent avoir pour l’étude des phénomènes qui accompagnent la flexion des corps, particulièrement des métaux, ainsi que pour l’étude de la résistance mécanique des métaux, dans des conditions variées de température et de pression, ainsi que de leur stabilité moléculaire, en justifie un examen aussi complet que possible.

Liège, Institut de chimie générale, novembre 1903.

(* Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l’action de la pression. (Bull. de l’Acad. reg. de Belgique, t. XLIX, p. 328.)