

Propriétés des solides sous pression, diffusion de la matière solide, mouvements internes de la matière solide.

(Congrès international de Physique de Paris, 1900.)

On a regardé, pendant longtemps, les états d'agrégation principaux de la matière comme des états bien distincts, possédant des propriétés assez caractéristiques pour écarter toute incertitude au regard des limites à leur assigner. Cette manière de voir était la conséquence naturelle des connaissances incomplètes qu'on possédait sur la matière. Elle devait nécessairement se modifier.

Les relations de l'état gazeux et de l'état liquide ont été mises en lumière depuis les premières expériences de Faraday sur la liquéfaction des gaz, jusqu'aux travaux les plus récents.

La comparaison des solides avec les liquides a produit également de très importantes observations; il serait de la plus haute utilité de les mettre en ordre.

L'objet de ce rapport n'est pas de faire un travail de cette valeur; il est plus modeste: il se borne à grouper et à résumer les résultats obtenus dans l'examen, tout spécial, des propriétés des corps solides sous forte pression. Si nous parvenons à montrer ce qu'a donné, aujourd'hui, ce facteur pression, et à faire pressentir ce qu'il peut donner encore, notre but sera atteint.

La subdivision de ce rapport se trouve donnée par les sujets mêmes dont se sont occupés les chercheurs. Nous aurons à distinguer les travaux entrepris sur:

- 1° La plasticité des corps solides;
- 2° L'élasticité des corps solides;
- 3° Les transformations allotropiques;

- 4° L'agglutination, ou la soudure des solides;
- 5° La diffusion des solides;
- 6° Les réactions chimiques chez les solides.

1. DE LA PLASTICITÉ DES CORPS SOLIDES. — Tresca montra, le premier (*), la possibilité de découvrir dans les corps solides, à l'aide de la pression, certaines propriétés regardées jusqu'alors comme caractéristiques de l'état liquide.

Il comprima, au moyen d'une presse hydraulique, des lames métalliques diverses, superposées dans un cylindre au-dessus d'un orifice pratiqué dans le fond. Il vit que le parallélisme des tranches ne se maintenait pas, mais que les métaux s'écoulaient par l'orifice, en forme de tubes emboîtés l'un dans l'autre. Quand la hauteur du bloc *fluant* fut descendue au-dessous d'une certaine limite, le jet écoulé devint *creux* et, finalement, il s'émietta.

Il est superflu d'insister sur l'importance de ces faits pour la connaissance de la nature de l'état solide. L'ancienne définition de cet état doit être rejetée. Les corps solides ne forment pas un groupe particulier. Ils ne diffèrent des liquides que par un *frottement intérieur* (résistance au déplacement latéral, relatif, de deux molécules) plus grand. Tresca a conclu très exactement « qu'une pression qui s'exerce en un point quelconque d'un solide se transmet également dans toute la masse et provoque un écoulement là où il y a le moins de résistance ». En d'autres termes, les lois de l'Hydrostatique et de l'Hydrodynamique sont applicables aux solides soumis à une forte pression.

Il est bien entendu que cette faculté des corps solides, de *fluer*, varie beaucoup d'une substance à une autre. Il est des corps qui, comme le verre, ou le quartz, refusent absolument de *se mouler* et ne passent même pas par l'orifice du cylindre de Tresca, ou bien ils le traversent en poudre plus ou moins fine.

2. DE L'ÉLASTICITÉ DES CORPS SOLIDES SOUS PRESSION. — Un corps solide se déforme aussitôt qu'il subit l'action de forces mécaniques.

(*) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 754, 1864; *Id.*, t. LX, p. 398; *Id.*, t. LXIV, p. 809; *Id.*, t. LXVI, p. 263. *In extenso*: *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. VI, pp. 1-62.

Si la *limite d'élasticité* du corps se trouve dépassée, la déformation est permanente. L'application journalière de ce fait au façonnage de mille objets métalliques d'usage courant a contribué, pour une large part sans doute, à faire admettre, surtout parmi les techniciens, que les déformations permanentes pouvaient se produire non seulement à la suite d'une traction, d'une flexion, d'une torsion, mais encore à la suite d'une compression uniforme, suffisamment forte. On a cru, en somme, que l'état solide de la matière admettait une diminution permanente de volume, comme il admet un allongement ou un aplatissement permanent. Ce qui n'a pas peu contribué à soutenir cette croyance, c'est que les corps solides qui avaient eu à subir une forte compression présentaient, le plus souvent, une densité plus élevée. On attribuait l'augmentation de densité, non pas à un écrasement *des vides* que le corps solide pouvait avoir, mais bien à une condensation de la matière entraînant une modification plus ou moins profonde de sa dureté et de sa malléabilité. Des esprits plus hardis ont même regardé comme possible la transformation d'un corps simple donné en un autre plus dense à la suite d'une compression extrême. Par exemple, le soufre engendrerait le sélénium; l'arsenic se convertirait en antimoine, etc.

Les travaux de W. Spring (*) ont éclairé la question. Si l'on comprime les corps solides en *vase clos*, c'est-à-dire de manière à réaliser une compression hydrostatique, égale en tous sens, on constate que la diminution de volume provoquée par la pression n'est pas permanente *quel que soit l'effort exercé*. Il n'y a pas de limite à l'élasticité dans la diminution du volume; il y a seulement, pour chaque pression donnée, une limite de compressibilité; mais quelle qu'ait été la diminution de volume pendant que s'exerce la pression, la matière reprend toujours, exactement, son volume primitif quand la pression cesse. Les solides ont donc une élasticité parfaite. La limite de l'élasticité n'apparaît que dans le cas de déplacements relatifs *latéraux* des particules de la matière solide. Voici, en résumé, comment ces faits ont été constatés :

Les corps solides étaient introduits dans un petit cylindre d'acier dur; le diamètre extérieur de celui-ci était de 0^m04 et son diamètre

intérieur seulement de 8 millimètres. Ce cylindre était, en outre, fretté par un anneau de fer de 0^m09 de diamètre. Un piston fermant bien s'enfonçait dans le cylindre par le jeu d'un levier chargé de poids connus, qu'on pouvait laisser descendre lentement à l'aide d'une vis.

Les corps solides, dont la densité avait été déterminée au préalable, étaient soumis à une première compression durant environ trois semaines, après quoi leur densité était de nouveau déterminée. On les introduisait encore une fois dans le compresseur et l'on constatait la diminution de leur volume, pendant la compression, par la descente de l'extrémité libre du bras de levier. Quand on enlevait les poids chargeant le levier celui-ci remontait à mesure : *la matière comprimée reprenait donc son volume primitif*. Le fait a été constaté d'ailleurs, avec toute certitude, à la suite de la détermination de la densité après la seconde compression. Voici un aperçu des résultats obtenus :

SUBSTANCES COMPRIMÉES.	DENSITÉS		
	avant la 1 ^{re} compression.	après la 1 ^{re} compression.	après la 2 ^e compression.
1. Plomb	11,350 à 14°	11,501 à 14°	11,492 à 16°
2. Étain	7,286 à 10°	7,292 à 10°	7,296 à 11°
3. Bismuth	9,804 à 13°5	9,856 à 15°	9,863 à 15°
4. Antimoine	6,675 à 15°5	6,733 à 15°	6,740 à 16°
5. Cadmium	8,642 à 17°	8,667 à 17°	8,667 à 16°
6. Aluminium	2,743 à 16°4	2,752 à 16°	2,750 à 16°
7. Zinc	7,142 à 16°	7,153 à 16°	7,150 à 16°
8. Sulfate de potassium	2,653 à 21°	2,651 à 22°	2,656 à 22°
9. Sulfate d'ammonium	1,773 à 20°	1,750 à 12°	1,760 à 22°
10. Alun	1,641 à 18°	1,629 à 19°	1,634 à 18°

Ce tableau montre clairement que la petite diminution permanente du volume, entre la première et la seconde compression, affecte surtout les métaux. Ceux-ci dissolvent, en effet, des gaz lorsqu'ils sont fondus et les abandonnent dans leur masse à l'état de bulles imperceptibles pendant la solidification. Les sels cristallisés, bien limpides, comme le sulfate de potassium, n'ont, au contraire, accusé aucun changement permanent de volume.

(*) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 3^e sér., t. VI, pp. 507 et suiv.; 1883.

On doit donc reconnaître que les solides se comportent, sous pression, comme les liquides et les gaz sous le rapport de l'élasticité. Ils s'en distinguent parce qu'ils n'ont rien de l'expansibilité des gaz et qu'il ne leur reste que peu de chose de la volatilité des liquides.

Les expériences de Spring ont montré, toutefois, qu'à côté des corps infiniment élastiques, il y en a que la compression peut condenser d'une manière permanente. Pour ceux-là l'élasticité de compression hydrostatique n'est pas sans limite. Ces corps sont ceux qui présentent, à l'état solide, plusieurs états allotropiques caractérisés surtout par une différence notable dans leur densité. A l'aide de ces corps on peut observer, parfois, une diminution permanente de volume. L'examen des conditions dans lesquelles ce résultat peut être atteint fera l'objet du paragraphe suivant.

3. DE LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DES CORPS SOLIDES. —

Beaucoup de corps jouissent de la propriété de cristalliser dans des formes différentes. On dit alors qu'ils sont *polymorphes* ou *allotropes*. Les lois qui régissent le passage d'un état à un autre rappellent les lois des changements des états d'agrégation. C'est donc la température qui intervient comme facteur principal. Par exemple, le *soufre* cristallise dans la forme dite *prismatique* à une température supérieure à 95°6, tandis qu'à toute température inférieure à ce point, ce sera la variété dite *octaédrique* qui sera la seule stable. On le voit, il en est de ces changements comme de la *fusion* ou de l'*ébullition*. Au-dessus de 0°, l'eau *liquide* est dans son état stable, tandis que vers 0°, c'est la *glace* qui est seule stable; à 0° même, les deux états peuvent coexister, au contact de la vapeur qu'ils émettent. La température à laquelle deux états allotropiques peuvent se trouver en équilibre, comme l'eau et la glace à 0°, a été nommée le *point de transformation*. Comme le point d'ébullition, ou le point de fusion, celui-ci est une fonction de la *pression*. La Thermodynamique donne la relation suivante entre la variation de la température de transformation et la pression :

$$\frac{l}{T} = \frac{s - \sigma}{J} \cdot \frac{\partial P}{\partial T},$$

l étant la chaleur latente de transformation;

s et σ les volumes spécifiques respectifs des deux états allotropes ;

$\frac{\partial P}{\partial T}$ le coefficient différentiel partiel de la pression par rapport à la température, sous volume constant;

J l'équivalent mécanique de la chaleur.

On peut écrire

$$(s - \sigma) \frac{\partial P}{\partial T} = J \frac{l}{T};$$

Or, le second membre de cette équation est positif pour tous les corps dont la chaleur latente de transformation est positive; le premier membre doit donc être aussi positif, ce qui exige que $(s - \sigma)$ et $\frac{\partial P}{\partial T}$ soient toujours de même signe. Il résulte de là que *pour les corps qui passent d'un état à un autre moins dense, une augmentation de la pression aura pour conséquence d'élever le point de transformation, et réciproquement.*

J.-H. Van 't Hoff et Reicher (*) ont étudié, l'un théoriquement, l'autre pratiquement, le cas de la transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique. Ils ont trouvé, par le calcul, que $\frac{dT}{dP}$ a la valeur 0,049 et, par l'expérience, la valeur 0,050 degré par atmosphère; la concordance de ces résultats est remarquable.

Le cas réciproque est plus rare. Le premier qui ait été étudié complètement est celui de la transformation de l'iodure d'argent hexagonal en iodure d'argent cubique. Mallard et Le Chatelier (**) ont fait voir que cette transformation, qui ne s'accomplit qu'à 146° sous la pression d'une atmosphère, a lieu déjà à 20° sous 2,475 atmosphères. La contraction est alors 0,16 de l'unité de volume, c'est-à-dire dix fois plus grande qu'à 146°.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer jusqu'où va l'analogie des transformations accomplies au sein des solides avec les changements des états d'agrégation. Pour ces derniers, la règle générale est aussi que le volume spécifique du *liquide* est plus grand, aux mêmes température et pression, que celui du solide d'où il dérive. En comprimant le solide, on observe alors l'*élévation du point de fusion*. La vérification a été faite par Bunsen (**), il y a déjà longtemps, au moyen

(*) *Études de Dynamique chimique*. Amsterdam; 1884 (p. 152).

(**) *Comptes rendus*, t. XCIX, pp. 157-160.

(***) *Ann. de Poggendorf*, t. LXXXI, p. 562; 1850.

de la *paraffine* et du *blanc de baleine*. Une augmentation de pression de 100 atmosphères, environ, élève le point de fusion de la paraffine de 2,6 degrés et celui du blanc de baleine de 2 degrés.

Au rebours, en comprimant le liquide, on pourra obtenir sa solidification quand la pression sera assez élevée. La première expérience sur ce sujet remonte déjà à 1851 (*).

Il a été constaté que si l'on soumet de l'huile d'olive à une pression de 60 atmosphères, elle se solidifie en grande partie. Quand la pression n'est plus que de 55 atmosphères l'huile reprend son état liquide ainsi que sa transparence.

Plus récemment, Amagat (**) a solidifié du chlorure de carbone (C²Cl⁴) par la compression. Il vit que la solidification avait lieu :

à 210 atm. quand la température était	—19°5
620 » »	0°
900 » »	40°
1,160 » »	19°5

Les cas de transformation précédents s'appliquent à la matière en état d'équilibre stable : par exemple, le soufre octaédrique est stable seulement au-dessous de 95°6, tandis qu'au-dessus de cette température c'est le soufre prismatique qui représente l'état stable. Nous allons examiner, à présent, l'effet de la pression sur les états instables des solides.

Pour définir commodément cet état instable, nous continuerons à nous servir de l'exemple fourni par le soufre.

Si l'on refroidit lentement du soufre prismatique, formé à chaud, on pourra l'amener à la température ordinaire sans changement d'état. C'est un cas de matière à l'état instable. Il doit être comparé à de l'eau qu'on aurait refroidie sous 0°, en prenant les précautions voulues pour éviter la congélation. D'une manière générale, les corps peuvent donc conserver, au-dessous de leur point de transformation,

(*) *Dingler polyt. Journal*, t. CXX, p. 393. (Extrait, sans nom d'auteur, de l'*Intelligenz Blatt des österreich. Ingenieur-Vereines*.)

(**) *Comptes rendus*, t. CV, p. 165; 1887.

l'état qu'ils prennent au-dessus de ce point, mais ils se trouvent alors à l'état instable.

Quel est l'effet de la pression sur cet état? La question a été étudiée par W. Spring depuis 1880 (*). Voici le résumé des résultats obtenus.

Le soufre prismatique passe l'état octaédrique, plus dense, après peu de temps, sous une pression de 5,000 atmosphères. De même la variété de soufre plastique, obtenue, comme on sait, en coulant du soufre à 500° dans de l'eau froide, prend l'état cristallin octaédrique. Toutefois cette dernière transformation exige un temps plus long. Quand on retire le soufre du compresseur après quelques heures de compression, il se montre encore plus mou dans la partie centrale du cylindre. Après quelques jours de compression, la transformation est complète, tandis qu'un échantillon de soufre plastique, réservé comme témoin dans les mêmes conditions de température ne se modifie pas d'une manière notable.

L'arsenic amorphe, de densité 4,71, se transforme, dans les mêmes conditions, dans la variété cristalline plus dense. Après quelques jours, la densité de l'échantillon comprimé était devenue 4,9. Comme l'arsenic cristallin a pour densité 5,71, il est facile de calculer qu'après ce temps, un quart environ de la masse était transformé.

Un résultat plus curieux est le suivant :

Les chlorure, bromure et iodure de potassium solides n'étaient connus que sous un seul état. La compression a permis de découvrir qu'ils en ont deux. En effet, si l'on soumet à une pression de 10,000 atmosphères, à la température ordinaire, les sels solides obtenus à la suite d'un refroidissement lent de leur masse fondue, ils prennent à demeure un volume spécifique plus petit et passent à l'état cristallin. Ils étaient donc à l'état vitreux après la solidification. La contraction du volume est telle que le bromure de potassium, par exemple, a une masse de 200 grammes de plus au litre après la compression (2^{kg}704 contre 2^{kg}505).

En dehors de toute compression énergétique, ces trois corps conservent longtemps, sinon indéfiniment, leur état vitreux. La compres-

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2^e sér., t. XLIX, p. 323; 3^e sér., t. V, pp. 229 et 492; 1882; t. VI, p. 523; 1883; t. XXVIII, p. 238; 1894.

sion a donc renversé, en peu d'instants, un état d'équilibre instable. L'existence des sels halogénés du potassium, sous deux états différents, a été confirmée par J.-S. Stas (*) à l'occasion de ses recherches sur le rapport proportionnel de l'argent au chlorure de potassium.

Ces transformations d'état sous l'influence de la pression paraissent montrer que la matière prend l'état qui correspond au volume qu'on l'oblige d'occuper. Dans les conditions ordinaires de pression, les corps solides se modifient et cristallisent parfois spontanément avec une rapidité très différente quand ils sont à l'état instable. Se trouvent-ils fortement comprimés, ils se modifieront avec une rapidité plus grande, la compression ne faisant qu'activer une transformation possible déjà par elle-même.

Toutefois, il faut être très réservé dans l'appréciation du rôle de la pression dans le cas présent. W. Spring a comprimé à outrance, mais sans aucun résultat, du sulfure noir de mercure; dans l'espoir de le voir passer à la variété rouge cristalline. Le volume spécifique du sulfure noir est cependant de 9 p. c. plus grand que celui du cinabre. Un insuccès semblable a accompagné la compression de l'acide arsénieux vitreux et du verre, qui n'ont montré, ni l'un ni l'autre, aucun vestige de transformation, quelle qu'ait été la pression.

M. Moissan (**) a été plus heureux dans la transformation du carbone dissous dans la fonte, en diamant, sous l'influence de la pression. Le résultat obtenu par l'illustre chimiste français est si connu que nous pouvons nous dispenser de tout détail à son sujet et ne pas rappeler les dispositions qui avaient été prises pour que la solidification de la fonte eût lieu sous forte pression.

En somme, si la compression ne fait pas passer tous les corps solides, capables de plusieurs états, à la modification la plus dense, il n'en est pas moins vrai qu'elle ne produit une condensation permanente de la matière que si celle-ci admet un état plus dense (voir l'objet du paragraphe précédent).

Il peut donc être intéressant de poursuivre la compression des substances solides dans leur état instable où elles sont assimilables à un état de *surfusion* ou de *sursaturation*. On pourra sans doute recueillir, surtout en faisant varier la température, des renseignements

(*) *Œuvres posthumes. (Mém. in-4° de l'Académie de Belgique, t. XLIX, p. 22.)*

(**) *Comptes rendus, t. CXVI, pp. 218-224; 1893.*

sur leur instabilité relative. O. Lehmann a constaté (*), de son côté, qu'en aucun cas le *pétrissage* sous pression d'un corps cristallisé ne peut ramener celui-ci à l'état amorphe. Le problème inverse, celui de la transformation de l'état amorphe en un état cristallin, présente donc une perspective engageante si l'on en juge par les quelques faits acquis à présent.

Peut-être y a-t-il lieu de rapprocher de ceux-ci les intéressantes observations qu'A. Villiers (**) a faites sur la transformation de *sulfures amorphes* en *sulfures cristallisés* pendant la congélation du milieu dans lequel ils étaient suspendus. L'auteur dit lui-même qu'il n'est pas impossible que la compression produite pendant la congélation ait joué un rôle efficace.

La cristallisation des corps solides a lieu d'ailleurs, d'après les observations de W. Spring (**), en dehors de la pression. Si l'on élève la température vers 250°, on l'observe déjà, avec facilité, au moyen de poudres amorphes de sulfures de métaux. La plupart des sulfures donnent des cristaux microscopiques; d'autres, tels le sulfure d'argent, le sulfure d'antimoine, fournissent des cristaux visibles à l'œil nu. Il ne s'agit pas seulement ici d'une transformation moléculaire d'une poudre amorphe, mais d'un véritable déplacement des molécules qui ont alimenté les cristaux. Tout n'est donc pas au repos dans un corps solide. A une certaine température, les molécules ont une mobilité assez grande pour s'orienter et se grouper comme elles le font lors du passage de l'état gazeux, ou liquide, à l'état solide. Des essais faits à des températures différentes ont montré, en outre, que cette mobilité moléculaire n'est pas arrêtée à la température ordinaire: elle se manifeste seulement avec une plus grande lenteur; c'est ainsi qu'un échantillon de sulfure de bismuth a mis onze ans, à la température ordinaire, pour prendre l'état qu'une température de 265° réalise en quatre-vingt-dix heures.

Avant de terminer ce paragraphe, nous désirons faire remarquer encore que les transformations d'état, mentionnées ci-dessus, sont absolument différentes de la cristallisation lente qu'on a maintes

(*) *Zeitschrift für Krystallographie, t. XVII, p. 269; 1889, et Wiedemann's Annalen, t. XL, p. 403; 1890.*

(**) *Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), t. XIII, pp. 321-324; 1895.*

(***) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3^e sér., t. XXX, pp. 311-319; 1895.*

fois observée, en dehors de toute pression, dans les corps amorphes *humides*. Celle-ci a été étudiée surtout par Büchner, Kuhlmann, Lehmann, Winkler (*). Ces physiciens ont montré comment une trace d'humidité, déposée à la surface du corps, peut entraîner sa modification. C'est que la variété amorphe est souvent plus soluble que la variété cristalline. La solution de l'état amorphe fonctionne alors, nécessairement, comme une solution sursaturée au contact d'un germe cristallin préexistant et lui fournit la matière nécessaire à son accroissement.

4. DE LA SOUDURE DES CORPS SOLIDES PAR LA COMPRESSION. — Nous venons de voir qu'une forte compression révèle, chez la plupart des solides, des propriétés qui ont été regardées comme caractéristiques de l'état liquide : les solides s'écoulent et ils possèdent, comme les liquides, une élasticité sans limite lorsqu'ils sont soumis, dans leur état allotropique stable, à une compression *hydrostatique*. Il est intéressant de vérifier, à présent, si les solides partagent également la propriété des liquides de *se confondre*, de *se souder*, dans les conditions normales de température, sitôt qu'ils se trouvent portés au contact physique réel.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur l'importance de cette propriété pour la connaissance de la cohésion en général, ni de montrer les applications dont elle est susceptible (**).

Les premiers essais dans cette voie ont été faits par W. Spring en 1878 (***) et poursuivis, ensuite, en 1880 (iv). Ils ont montré que la matière a effectivement la faculté de se souder à elle-même à l'état solide, quand elle est soumise à une pression suffisamment forte; mais cette faculté varie, dans une large mesure, d'une substance à une autre, au point qu'elle paraît entièrement effacée chez certains corps.

La vérification eut lieu de la manière suivante :

De la poudre fine de la substance à essayer était introduite dans

(*) Voir O. LEHMANN, *Molekularphysik*, t. I. pp. 724 et suiv.

(**) Dans une lecture faite dans la séance publique de l'Académie de Belgique, le 17 décembre dernier, W. Spring a montré les rapports de cette propriété avec la solidification de certaines roches.

(***) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2^e sér., t. XLV, p. 746; 1878.

(iv) *Ibid.*, 2^e sér., t. XLIX, p. 323; 1880.

le cylindre du compresseur, puis le piston était enfoncé lentement, à l'aide d'un levier chargé de poids, jusqu'à exercer une compression pouvant être évaluée à 20,000 atmosphères, dans les cas extrêmes. Généralement, il suffisait de 10,000 atmosphères et même de moins. Le nombre de corps d'espèces différentes soumis à l'expérience a été de 83. En groupant les résultats, on peut dire que *tous les corps doués de la faculté de se déformer, sous pression, sans se briser, se sont agglutinés aussi solidement que s'ils avaient été liquéfiés, tandis que ceux chez lesquels la malléabilité ne se révélait pas encore sous l'énorme pression qu'ils avaient à supporter ont été extraits du compresseur à l'état pulvérulent, comme ils y étaient entrés.*

Plus particulièrement, les métaux ont donné un résultat directement en rapport avec leur malléabilité (*). La soudure était complète dans toutes les parties où le métal avait pu *fluer*, par exemple, à la surface et dans les fentes du compresseur. Elle laissait à désirer dans la partie centrale du cylindre, où le pétrissage n'avait pu avoir lieu au même degré qu'à la surface. Les sels, tels que les chlorures, bromures, iodures alcalins, les azotates, sulfates, hyposulfites, les phosphates alcalins, se sont agglutinés d'une manière remarquable. Ils ont fourni des blocs dans lesquels la trace des grains primitifs avait disparu. Ils présentaient même, parfois, un commencement de transparence, preuve évidente de leur agglutination. Les sels des métaux lourds n'ont donné un résultat parfait qu'à la surface, là où la matière avait glissé le long de la paroi du cylindre. Il s'était formé, dans cette région, une *croûte transparente vitreuse*, rappelant tout à fait les surfaces de glissement que l'on rencontre dans les roches anciennes soulevées; le centre était aggloméré, mais il était resté grenu et plus ou moins friable. Enfin, les corps tels que le verre, la craie, l'alumine, le carbone et un certain nombre de carbonates n'ont montré que peu ou point de liaison : la poudre était restée complètement meuble, ou bien elle avait formé une masse sans solidité.

Le fait de l'agglutination des corps solides sous pression a été vérifié par W.-C. Roberts Austen (**) et constaté aussi par Ch.-A.

(*) Ont été comprimés : le plomb, le bismuth, l'étain, le zinc, le cadmium, l'aluminium, le cuivre, l'antimoine, le platine.

(**) *Results obtained in repeating the experiments of W. Spring.* (Physical Society, p. 231; London, 1882.)

Fawsitt (*), qui paraît n'avoir pas eu connaissance des résultats obtenus avant lui.

Nous ne pouvons omettre de rappeler le doute qui a été exprimé au sujet du rôle de la compression dans ces phénomènes. On a préféré voir la cause de l'agglutination dans une élévation de la température provoquée par la compression, élévation de température qui aurait été suffisante pour *fondre* les grains solides à leur surface (**). Il est à peine nécessaire de dire que cette vue est erronée. En effet, ce ne sont pas les corps les plus fusibles qui se soudent toujours le mieux; ensuite, dans les conditions où se faisait la compression, l'élévation de température était absolument négligeable (***) .

Si l'on examine les circonstances qui peuvent influencer sur le phénomène de la soudure, on reconnaît qu'à la vérité la compression seule ne peut être en cause, sinon tous les corps devraient finir par se souder sous une compression donnée. La plasticité de la matière, à laquelle il a déjà été fait allusion, contribue certainement à la *réussite* de la soudure; mais elle n'agit pas seule non plus, sans quoi des corps *aigres*, comme le bismuth, ne se souderaient pas à l'égal du plomb. Il reste un facteur à prendre en considération, facteur important parce qu'il contribue, lui aussi, à rompre la barrière élevée entre les solides et les liquides; nous voulons parler de la *diffusion des corps solides*. La soudure des solides est due surtout au fait que, à la suite du rétablissement du contact parfait, grâce à la pression, les molécules des fragments qui se touchent *jouent entre elles*, à la surface du joint, comme elles jouent dans la profondeur de la masse. Pour fournir la preuve expérimentale de ce réveil de la cohésion, nous sommes amené, tout naturellement, à nous occuper de:

5. LA DIFFUSION DES CORPS SOLIDES. — Les cas bien constatés de *diffusion d'un solide dans un solide* sont aujourd'hui assez nombreux.

(*) *Schweissen der Metalle bei niedrigen Temperaturen.* (Dingler polyt. Journal, t. CCXXXII, p. 482.)

(**) *Bull. de la Soc. géol. de France*, t. XII, p. 233.

(***) Pour s'en assurer, on a comprimé de la *phorone*, qui fond à 28°, en plaçant au-dessus une balle de plomb. Si la matière avait fondu, la balle de plomb aurait dû tomber au fond du cylindre, ce qui n'a pas eu lieu. (*Bull. de la Soc. chimique de Paris*, t. XLI, p. 488; 1884.)

Les premières observations sont dues à W. Spring. Elles ont été faites au cours du travail auquel il vient d'être fait allusion. Nous les exposerons en nous laissant guider par l'explication qu'elles fournissent de l'agglutination des solides. On nous permettra de nous écarter, une fois ou deux, de l'ordre chronologique en raison de l'avantage qui en résultera pour la clarté de notre exposé. Nous passerons ensuite à l'indication des faits complémentaires importants dus à d'autres physiciens.

Si la soudure des solides a vraiment pour cause la diffusion des molécules à travers les surfaces de contact, il faut que la compression de métaux différents produise un *alliage* et non un simple agglomérat de particules ayant conservé leurs propriétés individuelles.

Cette conclusion se vérifie par l'expérience (*). En comprimant un mélange d'étain et de cuivre en poudre, on obtient du bronze; le zinc et le cuivre donnent le laiton, caractérisé par sa couleur jaune d'or; le cuivre et l'antimoine fournissent l'alliage violet caractéristique. Enfin, en comprimant un mélange de bismuth, d'étain, de plomb et de cadmium, il se forme un alliage qui fond dans l'eau bouillante, comme celui que Lipowitz a obtenu par voie de fusion. La formation de ces alliages démontre donc que les corps solides diffusent lentement l'un dans l'autre, comme diffuse dans son dissolvant un corps soluble quelconque. Les solides doivent par conséquent être regardés comme doués de la faculté de se dissoudre réciproquement (**), au-dessous de leur point de fusion, pour donner des *solutions solides*.

Mais, de même que les corps ne sont pas tous solubles dans un liquide donné, de même, ils ne diffuseront pas tous avec une égale facilité dans un solide donné. Alors, si la *soudure* est vraiment la conséquence d'une *dissolution solide*, il faut, de toute nécessité, que non seulement ces corps ne forment pas d'alliage, mais encore qu'ils ne se soudent pas par la compression. L'expérience prouve cette conclusion. On sait que le plomb et le zinc, fondus, ne sont pas réciproquement solubles; ils se séparent l'un de l'autre quand on les a

(*) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XV, p. 593, a; 1882.

(**) Le célèbre chimiste hollandais J.-H. Van 't Hoff est arrivé à la même conclusion en étudiant les anomalies observées dans la congélation de certaines solutions. (*Zeitschrift für phys. Chemie*, t. V, p. 322; 1890.)

mêlés, comme l'huile et l'eau. Ce n'est qu'à des températures élevées que la solubilité de ces métaux devient notable (*). Le bismuth se comporte comme le plomb vis-à-vis du zinc.

Eh bien, si l'on comprime, à froid, un mélange de plomb et de zinc en poudre, ou de bismuth et de zinc, on n'obtient qu'un *aggloméré* dû à l'enrobage du zinc par le plomb, ou par le bismuth, et non une masse homogène.

On peut encore citer un autre fait montrant que la diffusion des solides est l'une des causes de leur agglutination sous pression.

La diffusion des solides dans les solides doit dépendre, comme celle des solides dans les liquides, de la mobilité des molécules. Celle-ci, à son tour, est étroitement liée à la simplicité des molécules, si l'on accepte les enseignements de la théorie cinétique de la matière. Les molécules les plus mobiles sont assurément les molécules les moins *polymérisées*; telles les molécules des gaz. A mesure que la polymérisation progresse, on constate que les corps perdent, en général, de leur volatilité, de leur fusibilité et même de leur malléabilité. Les corps les plus durs, comme le diamant, le corindon, le quartz, etc., sont aussi parmi les moins fusibles. Si la grande polymérisation des molécules de ces corps durs n'est pas encore prouvée d'une manière certaine, il en est autrement du plus grand nombre des *oxydes des métaux*, que L. Henry (**) a regardés comme formés de molécules très compliquées. Or, la poudre d'aucun de ces corps ne se lie quand on la soumet à la compression. C'est que, très probablement, l'*hypertrophie* des molécules s'oppose à la diffusion et supprime la cause fondamentale de l'agglutination.

W. Spring a constaté, au surplus, que la soudure des métaux (***) ainsi que celle des corps composés (iv), peut avoir lieu *en dehors de toute compression*, tout en donnant lieu à la formation d'alliages. Il ne reste plus alors qu'à accepter la *diffusion* comme cause de la soudure. Voici comment les expériences ont été faites :

On a dressé, d'abord, des surfaces planes des matières soumises

(*) Voir SPRING et ROMANOFF : *Sur la solubilité réciproque du bismuth et du plomb dans le zinc*. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3^e sér., t. XXII, p. 51; 1896.)

(**) *Philosophical Magazine*, t. XX, 5^e série.

(***) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XXVIII, p. 23; 1894.

(iv) *Ibid.*, 3^e sér., t. XXX, p. 311; 1895.

aux essais (or, platine, argent, cuivre, zinc, plomb, antimoine, bismuth, etc.), en découpant, à l'aide d'un tour de précision, une section droite dans des cylindres façonnés d'avance. Ces cylindres avaient 2 centimètres de diamètre et 5 centimètres de haut : pour l'or et le platine, la hauteur n'était que de 3 millimètres.

Les surfaces planes taillées, absolument fraîches, ont été appliquées l'une sur l'autre, sans pression autre que celle résultant du poids des matières. Une élévation de la température hâtant la diffusion des corps dans une mesure très grande, les couples métalliques ont été placés dans une étuve chauffée, afin d'abréger la durée des expériences. La température a été maintenue, toutefois, beaucoup au-dessous du point de fusion des métaux. Pour le platine, par exemple, elle était à 1,600 degrés sous ce point; pour l'or et le cuivre à environ 800 degrés sous leur point de fusion et pour les métaux plus fusibles à environ 200 degrés. La durée du contact a varié de trois à douze heures, suivant la dureté du métal.

Le résultat a été surprenant. Les pièces des métaux de même espèce se sont soudées au point de ne plus former qu'une masse. Le *joint* n'était même plus visible après la régularisation de la surface des cylindres sur le tour. D'autre part, les couples de métaux différents s'étaient *alliés*. Ainsi, le zinc et le cuivre avaient formé une couche de laiton de $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur et le couple étain-plomb s'était allié sur une épaisseur de 6 millimètres. Enfin, les métaux n'ayant pas la faculté de se dissoudre (le zinc et le plomb, le zinc et le bismuth) n'avaient contracté qu'un commencement de liaison, sans solidité aucune.

L'ensemble de ces faits démontre bien la propriété des corps solides de diffuser l'un dans l'autre, ainsi que le rôle capital de cette diffusion dans le phénomène *de la soudure*.

Cette démonstration n'est pas la seule qui ait été donnée. Nous l'avons dit plus haut, la diffusion des solides dans les solides a été observée par plusieurs physiciens.

A. Colson (*) a fait voir que le fer chauffé dans le noir de fumée diffuse dans celui-ci et, inversement, le carbone dans le fer. La diffusion n'ayant pu être constatée avec le platine, dans les mêmes condi-

(*) *Comptes rendus*, t. XCIII, pp. 1074-1076; 1881, et t. XCIV, pp. 26-28; 1882.

tions, Colson conclut qu'il faut une certaine affinité entre les corps solides, comme entre les corps liquides, pour que la diffusion ait lieu. Il a montré ensuite que le chlorure d'argent diffuse dans le chlorure de sodium, que l'argent réagit, en partie, avec le chlorure de sodium pour former du chlorure d'argent qui diffuse ensuite; que du sulfure de fer poli, chauffé sur du cuivre, abandonne de petites quantités de soufre qui vont se fixer sur le cuivre. Un fil de platine chauffé au milieu d'un creuset rempli de noir de fumée exempt de silicium fut trouvé *siliceux* après quelque temps.

Des observations semblables ont été faites par Violle (*) lors de la fusion du palladium dans un creuset en porcelaine enfoncé dans un creuset de graphite. Le creuset de porcelaine avait pris l'aspect d'un creuset de carbone, à l'extérieur. Le charbon avait diffusé d'autant plus profondément que la durée de la chauffe avait été plus longue.

Une diffusion du carbone fut aussi constatée par Sydney Marsden (**) et par Pernolet (**).

En 1888 (iv), Spring montra la diffusion dans les corps solides à l'aide des phénomènes chimiques. Il scella dans un tube en verre, bien desséché, du chlorure mercurique et du cuivre en poudre, et dans un autre tube de l'azotate de potassium et de l'acétate de sodium absolument secs. Au bout de quelque temps, le premier tube contient du chlorure mercurique et du chlorure cuivreux et le second, de l'acétate de potassium et de l'azotate de sodium. L'état liquide n'est donc pas toujours indispensable à l'accomplissement d'un acte chimique à froid; la matière solide étant, comme la matière liquide, le siège de mouvements intérieurs qui, pour être fortement diminués, ne sont cependant pas annulés.

Le travail le plus démonstratif sur la diffusion des métaux a été fait, en 1896, par W.-C. Roberts-Austen (v), le savant directeur de la Monnaie de Londres. L'auteur a mesuré d'abord la vitesse de diffusion de divers métaux, à température constante,

(*) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 28; 1882.

(**) *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. XXVI, p. 286; 1882.

(***) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 99; 1882.

(iv) *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. II, p. 536; 1888.

(v) *Phil. Trans.*, t. CLXXXVII, pp. 383-415; 1896.

dans un autre métal fondu; il a reconnu que celle-ci satisfait à la loi de Fick :

$$\frac{dv}{dt} = k \frac{d^2v}{dt^2}$$

et que la vitesse de diffusion des métaux dépasse, sensiblement, celle des sels.

Dans la seconde partie de son travail, Roberts-Austen s'est occupé de la diffusion des métaux dans les métaux solides, notamment de la diffusion de l'or dans le plomb. Pour la constater, il plaça un cylindre d'or sur une lame de plomb, durant trente et un jours, à diverses températures. Il put s'assurer que la diffusion est déjà mesurable à 40°. Il vit aussi que la diffusion de l'or dans l'argent, à 800°, est du même ordre que la diffusion de l'or dans le plomb.

DE LA DIFFUSION DANS LES CORPS SOLIDES, SOUS L'INFLUENCE DE L'ÉLECTRICITÉ. — La possibilité, ou mieux, la réalité des mouvements intérieurs dans les solides ne pourra plus faire l'objet d'un doute, pensons-nous, après examen des phénomènes curieux qu'on observe lors du passage de l'électricité par certains corps solides.

On a cru, dans le principe, que les métaux seuls, ou leurs alliages, conduisaient l'électricité sans éprouver une modification chimique profonde, tandis que les solutions des acides, ou des sels, ne livraient passage à l'électricité qu'au prix de leur décomposition. Cette manière de voir était trop absolue; nous dirons même trop étroite. Faraday a montré déjà que plusieurs *sulfures cristallisés naturels* : la *blende*, la *galène*, la *pyrite*, la *chalcopyrite* et d'autres encore conduisent l'électricité à la manière des métaux, tout en lui opposant, bien entendu, une plus grande résistance. Plus tard, Hittorf (*), à qui l'on doit tant d'observations importantes sur l'électrolyse, a constaté que le *sulfure d'argent* (Ag₂S) et le *sulfure cuivreux* (Cu₂S) sont des *electrolytes*. Il a été établi depuis, surtout par Gross (**), qu'un grand nombre de sels solides sont dans le même cas et qu'ils partagent la propriété caractéristique des électrolytes liquides, de conduire mieux l'électricité à chaud qu'à froid. On sait que la conductibilité des métaux a le caractère inverse.

(*) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIV, p. 1; 1851.

(**) *Berliner Monatsberichte*, p. 500; 1877.

Si l'on fait attention, à présent, que dans tout électrolyte l'électricité se transporte grâce à un *cheminement des ions*, on sera naturellement conduit à admettre, dans les solides, un mouvement intérieur, au moins pour la matière *ionisée*. Voici, d'ailleurs, des faits qui prouvent que cette conclusion n'a rien d'exagéré :

D'après Hittorf (*), le sulfure cuivreux solide est *électrolysé* de sorte que le soufre se dépose à l'*anode* et le cuivre à la *cathode*; mais ce qui rend le fait particulièrement intéressant, c'est que le cuivre n'apparaît pas à l'état *d'enduit*, mais sous forme de fils déliés qui se mêlent et finissent par ressembler à une touffe de cheveux qui sortirait de la masse solide. Pour que le métal prenne cette forme il faut, de toute nécessité, qu'il se trouve *pressé* par suite de l'accumulation des ions vers la cathode, c'est-à-dire qu'il y ait un déplacement intérieur, réel, dans la matière.

Les minéralogistes ont souvent décrit des métaux *natifs* à l'état *filiforme*. On peut se demander si ces métaux ne doivent pas leur formation à des actions thermoélectriques développées au contact des sulfures naturels avec d'autres corps, d'autant que Becquerel a montré, il y a longtemps (1821), la grande puissance thermoélectrique de la plupart des sulfures.

A une époque moins éloignée de nous, E. Warburg (**) a fait aussi une série de constatations du plus haut intérêt, concernant la migration d'atomes de métaux au travers du verre, sous l'impulsion de l'électricité. Après avoir versé de l'*amalgame de sodium* à l'intérieur d'une de ces éprouvettes en verre mince en usage dans les laboratoires de chimie, il la plongea dans du mercure pur, puis il mit les deux armatures métalliques en communication avec une pile formée de 50 éléments Bunsen, de manière que le mercure pur fût *cathode*. Dans ces conditions le courant électrique fit passer du sodium dans le mercure en quantité équivalente au poids d'argent qu'il eût déposé, dans le même temps, d'une solution d'azotate de ce dernier métal. L'*amalgame de sodium* dans l'éprouvette se dépouilla, par conséquent, de son métal alcalin et celui-ci *traversa le verre*, chassant devant lui celui qui y était à l'origine. Warburg ayant constaté que l'éprouvette conservait son poids malgré la migration du sodium, il

(*) *Loc. cit.*

(**) *Wiedemann's Annalen*, t. XXI, pp 622-646; 1884.

put conclure qu'il ne se fait pas de dépôt de silice à l'*anode*. L'électrolyse a lieu, par conséquent, comme si le *cation seul* (le sodium) se frayait un chemin à travers les mailles du réseau siliceux. Aussi bien le verre conserve-t-il sa transparence, même après avoir livré passage à une quantité notable de sodium. Un examen, à l'aide du microscope, d'un fragment de l'éprouvette ne révéla absolument aucune altération de texture.

Si, au lieu de faire usage d'*amalgame de sodium* comme *anode*, on se sert de mercure pur, il se produit bientôt un arrêt du courant. Celui-ci ne résulte pas d'une *polarisation des électrodes*, mais de ce que le verre perd, à l'*anode*, ses ions *sodium*. Il se produit là, dans le verre, une pellicule de silice, qui ne conduit pas l'électricité. Cette pellicule s'accuse par une *irisation* telle qu'il s'en montre dans les lames minces. On doit donc vraiment admettre une migration des *ions sodium* dans le verre à l'état solide (*).

Une autre observation du même genre, tout aussi intéressante, a été faite par O. Lehmann (**) dans l'électrolyse de l'*iodure d'argent* solide. Ce savant constata que les *ions Ag* seuls se déplacent pendant cette électrolyse; ils suivent le courant dans le sens *positif*, tandis que les ions *I* stationnent. Ce point a été établi de plusieurs manières.

Quand on place un cristal d'*iodure d'argent* sur le porte-objet d'un microscope, entre deux électrodes d'argent, on voit l'*anode* diminuer, tandis qu'il s'accumule de l'argent à la cathode, pendant le passage du courant. Le cristal lui-même conserve sa structure, sa transparence, sa couleur, mais il paraît se déplacer lentement dans le sens négatif du courant. Si l'on met un obstacle à son mouvement apparent, il se déforme comme s'il était soumis à une *poussée* du côté cathodique et à une *traction* du côté anodique.

Au lieu de placer le cristal d'*iodure d'argent* entre les électrodes d'argent, Lehmann l'a disposé, une autre fois, sur l'*iodure fondu*. L'effet du courant a été de le faire avancer vers la cathode alors que le bain d'*iodure fondu* ne se trouvait cependant être le siège d'aucun flux matériel. Aussi longtemps que le cristal traverse des régions où le courant électrique est homogène, sa forme ne change pas; mais

(*) Les expériences de Warburg ont été répétées par Roberts-Austen et Stansfield. (*Nature*, t. L, p. 41; 1894.)

(**) *Wiedemann's Annalen*, t. XXIV, p. 18, et t. XXXVIII, p. 396; 1889.

lorsqu'il pénètre dans un lieu où la *densité du courant* n'est plus égale, *il se déforme*, parce que les parties de sa surface exposées au courant plus dense prennent de l'avance sur les autres. Cette déformation ne peut être attribuée à l'action d'une force mécanique, car si le cristal rencontre une petite bulle d'air sur son chemin, il ne la pousse pas devant lui, mais il la contourne sans provoquer le moindre mouvement dans le liquide. On doit admettre, avec Lehmann, que le cristal d'iodure d'argent paraît se déplacer, parce que par suite de la migrations des ions Ag, il croît constamment d'un côté, tandis qu'il décroît de l'autre.

Il est utile de faire mention encore d'une autre expérience due au même physicien (*), bien qu'elle ne mette pas en jeu un corps solide dans l'acceptation vraie du mot, mais plutôt des *gelées* plus ou moins consistantes. Elle a l'avantage de fournir un exemple bien net de *diffusion électrique*.

Lehmann coule, dans une auge en verre, une solution chaude de gélatine, teinte à l'aide de *vert de malachite* ou d'une autre matière colorante dérivant du benzène (rouge Congo, coralline, fuchsine, etc.), puis il y enfonce deux fils de platine qui serviront d'électrodes. Après refroidissement, on met en circuit avec une source électrique d'environ 70 volts si la gelée n'est pas dure, sinon une tension atteignant 10,000 volts est nécessaire. On observe alors qu'il se forme à la cathode une couche incolore paraissant composée de bourgeons allongés dans le sens du courant, tandis qu'à l'anode il se développe une couche de bourgeons plus gros, mais non décolorés. Les deux couches marchent à la rencontre l'une de l'autre avec une vitesse de près de 2 millimètres à la minute. En se touchant au milieu de l'auge, elles donnent naissance subitement à un précipité vert foncé. En même temps, il se produit des courants locaux dans la gélatine et la température monte jusqu'à faire fondre la gelée sur une couche de quelques millimètres.

Voici comment Lehmann explique ces phénomènes :

A la *cathode*, la matière colorante éprouve une réduction chimique par suite de laquelle elle se décolore. A l'*anode*, elle subit une oxydation sans décoloration sensible. Les deux couches altérées chimiquement, au lieu de se dégager comme le font l'hydrogène et l'oxygène

(*) *Electrochemische Zeitschrift*, Heft IV; 1894.

dans l'électrolyse ordinaire, sont repoussées par les électrodes et, chargées respectivement d'électricité du nom de celles-ci, elles cheminent, suivant la chute du potentiel, dans la gelée jusqu'à ce qu'elles neutralisent leur charge par leur rencontre. Il se produit alors des courants locaux intenses, tandis que la matière colorante est chimiquement rétablie. En d'autres termes, il se fait, dans la gélatine, une migration de molécules chargées d'électricité; les unes descendent le courant, les autres le remontent, sans que la gélatine elle-même soit mise en mouvement.

On se trouve donc bien en présence d'un *mouvement moléculaire*, comme il s'en produit pendant la diffusion d'une substance dans une autre. La vitesse de ce mouvement dépasse celle de la diffusion proprement dite. Comme la force motrice est ici l'*électricité*, il est naturel que la vitesse sera d'autant plus grande que la chute du potentiel sera plus profonde; mais, d'autre part, elle sera diminuée à mesure que la *solidité* de la matière augmentera. Nous terminerons ce paragraphe par une remarque que le lecteur aura, sans doute, déjà faite, savoir que la *diffusion électrique* pourra servir, bien probablement, à vérifier d'une manière décisive la théorie de Spring sur la *soudure des corps solides*. En effet, si cette *soudure* a vraiment pour cause la diffusion de la matière à travers la surface de contact des parties solides appliquées l'une sur l'autre, on doit s'attendre à voir deux cristaux d'iodure d'argent, qui se touchent, adhérer après qu'un courant les aura traversés. Il n'est même pas impossible que le verre donne lieu à un phénomène de l'espèce si l'on parvient à réaliser les conditions nécessaires pour assurer, d'abord, un contact physique absolu des parties à assembler.

6. LES RÉACTIONS CHIMIQUES DANS LES SOLIDES. — Les phénomènes de diffusion prouvent que les corps solides sont le siège de mouvements intérieurs. Il importe d'étudier ceux-ci de près, afin de connaître leurs relations avec les mouvements intérieurs des liquides et des gaz.

On s'est servi encore de la *compression* pour atteindre ce but.

Le cadre de ce rapport ne comprenant pas l'étude des liquides ni celle des gaz, nous sommes obligé de passer sous silence les très intéressants travaux de Berthelot, Cailletet, Laire et Girard, Pfaff, Bogojawleswky et Tammann, et d'autres encore, sur le rôle de la

pression dans les phénomènes chimiques lorsque l'une des matières est un liquide ou un gaz. Nous retiendrons cependant cette observation générale que *la pression contraire plutôt l'acte chimique qu'elle ne le favorise*. Nous allons voir que ce résultat est un cas particulier de la solution générale.

Les phénomènes de combinaison ou de décomposition chimique paraissent se manifester généralement à partir d'une température donnée, variant d'un couple de corps à un autre. Cette température, nommée souvent le *point de combinaison*, n'a guère pu être déterminée avec précision, car elle se déplace dans une large mesure avec l'état physique des corps réagissants. Ainsi, plusieurs chimistes n'admettent pas que les réactions commencent depuis une température déterminée; ils pensent qu'elles ont lieu à toute température, mais qu'elles se ralentissent à l'extrême quand l'intensité de la chaleur diminue.

Quoi qu'il en soit de ces divergences de vues, il est permis de rapprocher le *point de combinaison* du *point de transformation* dont il a été question plus haut, au moins en ce sens qu'au-dessus de ce point, un système chimique (par exemple : métal + soufre) ne peut se trouver en équilibre et doit passer à l'état de combinaison; mais, différence essentielle à noter encore, au-dessous de ce point, le système chimique et la combinaison peuvent exister tous deux. Sont-ils à l'état stable? Sans aucun doute pour la combinaison; mais la chose n'est plus si certaine pour le mélange des éléments. Spring (*) s'est proposé de vérifier ce qu'il en était. Il s'est laissé guider, dans ses essais, par les considérations suivantes :

Le *volume spécifique* d'une combinaison de deux ou de plusieurs corps est, en général, différent de la somme des *volumes spécifiques* des éléments. Le plus souvent il est plus faible. Par exemple, la formation du sulfure d'argent est accompagnée d'une contraction de 8,5 pour 100; c'est-à-dire que 100 volumes d'un mélange de soufre et d'argent, composé suivant la formule $\text{Ag}^2 + \text{S}$, ne donneront que 95,7 volumes de Ag_2S . Cela posé, l'expérience prouve que si l'on comprime, à la température ordinaire, des mélanges satisfai-

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2^e sér., t. XLIX, pp. 323 et suiv.; 1880; 3^e sér., t. V, pp. 55 et 492; 1882.

sant à cette condition de volume, l'acte chimique sera d'autant plus *facilité* que la diffusibilité réciproque (la solubilité solide) des éléments sera plus grande.

Par exemple, il se forme facilement du *sulfure d'argent*, du *sulfure de cuivre* quand on comprime un mélange intime de leurs éléments; mais le *zinc* et le *soufre* qu'on peut même fondre ensemble, comme on sait, sans qu'il en résulte une quantité notable de sulfure de zinc, ne se combinent guère sous pression, bien que la contraction résultant de la combinaison soit de près de 5 p. c. du volume primitif des éléments.

On le voit la diffusion des solides joue encore un rôle capital dans ces actions. Il en résulte, évidemment, que si la durée de la compression est courte, la proportion de la combinaison formée ne pourra être que faible. C'est ce qu'a constaté E. Jannettaz (*) quand il a répété les expériences de Spring. Les *petites quantités* de sulfures de fer, de cuivre, de plomb, de bismuth qu'il a obtenues l'ont porté à penser que ces combinaisons seraient dues à la chaleur que produit la combinaison, plutôt qu'à la pression elle-même. Il n'en est cependant pas ainsi, car, si l'on fait durer la pression pendant des mois, on observe que la sulfuration des métaux va en progressant toujours, alors que la chaleur ne se produit qu'au premier instant de la compression.

Lorsque, au contraire, le volume spécifique de la combinaison est plus grand que la somme des volumes des éléments, *la pression ne produit aucun effet*. Spring s'est assuré même qu'alors *elle agit sur le corps composé pour le résoudre en ses constituants*. Il a pu décomposer l'*acétate double de cuivre et de calcium* que Van t' Hoff lui avait signalé comme se produisant avec dilatation (**). Sous pression, le sel est devenu *vert*, de *bleu* qu'il était : l'acétate de cuivre (vert), l'acétate de calcium et l'eau de cristallisation, d'abord unis moléculairement, se sont séparés. L'*hydrate de trisulfure d'arsenic* $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, préparé par Spring (***), a aussi un volume spécifique plus grand que la somme des volumes de $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$; la différence comporte 4 pour 100. Il est décomposé en peu d'instants par la pression : il s'écoule beau-

(*) *Bull. de la Soc. géol. de France*, t. XII, pp. 235-236; 1883.

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XIII, p. 409; 1887.

(***) *Ibid.*, t. XXX, pp. 199-203; 1895.

coup d'eau de la matière primitivement sèche et il demeure As_2S_5 anhydre.

Ces résultats ont été confirmés, il y a quelques années, par Carey Lea (*). En comprimant divers composés dans un appareil à vis et à levier, en état de produire une pression (calculée) de 70,000 atmosphères, ou bien en broyant les substances sous forte pression, dans un mortier en porcelaine, il constata qu'un certain nombre d'entre elles se décomposaient. Il y a lieu de citer le *sulfate*, le *salicylate d'argent*, l'*oxyde d'or*, l'*oxyde de mercure*. Il n'est cependant pas possible de comparer ces décompositions avec le changement des volumes spécifiques, comme on l'a fait plus haut, parce que les données manquent et parce que l'un des produits de la décomposition apparaît à l'état de gaz (cas des oxydes).

Plus concluantes sont les expériences de Clémandot (**). sur la compression de l'acier. Elles montrèrent qu'on peut produire par la compression tous les degrés de dureté de l'acier, quand on chauffe d'abord le métal au rouge et qu'on l'expose ensuite à une forte pression, jusqu'à refroidissement complet. L'explication de ce fait important est la suivante : au rouge, le carbone et le fer se combinent avec *contraction de volume* pour donner le *métal dur* (***). La décomposition de ce *carbure*, ou le recuit, est, inversement, accompagnée d'une *dilatation*. Si, par un moyen mécanique, on empêche cette dilatation, on conservera la combinaison, comme on la conserve par un refroidissement brusque (la trempe) qui fixe les molécules dans leur situation relative. Cette explication découle des recherches de M. Lan sur les effets de la compression sur la dureté de l'acier (iv).

On conçoit sans peine, à présent, pourquoi la compression contrarie les réactions qui donnent lieu à un dégagement de gaz (voir plus haut), réactions dans lesquelles il s'agit surtout de la dissolution de métaux ou de carbonates dans les acides avec production d'un grand volume d'hydrogène ou d'anhydride carbonique.

Nous devons citer encore, comme se rattachant aux faits précédents, les résultats obtenus par Spring en comprimant des poudres

(*) *Zeitschrift für anorg. Chemie*, t. V. p. 330, et t. VI, p. 349; 1894.

(**) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 703; 1882.

(***) On sait que l'acier est plus cassant à chaud (rouge sombre) qu'à l'état recuit.

(iv) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 952; 1882.

humides (*). Tous les corps qui donnent, avec l'eau, des solutions dont le volume spécifique est plus petit que le volume des constituants, fournissent, *sous pression*, des solutions qu'on peut qualifier de *sursaturées* par rapport à la pression atmosphérique ordinaire. Lorsque la pression vient à diminuer ou à cesser, la cristallisation a lieu et il se forme des blocs d'une grande solidité. C'est, en un mot, une sorte de *prise*, comme celle du plâtre gâché avec l'eau. Au contraire, les corps dont la solution a un volume spécifique plus grand ne donnent pas, sous pression, de masse compacte. C'est que la solubilité diminue, ici, avec la pression et que, pendant la détente, l'eau dissout de nouveau la matière qu'elle avait abandonnée. M. Le Chatelier a fait, de son côté, des observations analogues (**).

Il nous reste, enfin, à citer un fait qui démontre, une fois encore, que la matière à l'état solide n'est pas privée de toute mobilité moléculaire.

Quand on mêle deux solutions de sels différents, en état de fournir par leur réaction réciproque des produits qui restent dissous, il y a chaque fois *arrêt* de l'acte chimique avant l'épuisement complet des réactifs. On dit qu'il y a *équilibre chimique* entre les réactifs et leurs produits. Les lois de cet équilibre ont été données par Guldberg et Waage : elles montrent, en résumé, que l'arrêt de la réaction a lieu quand le rapport des produits des masses actives a atteint une même valeur, constante pour des couples déterminés de substances. Spring (***) s'est demandé si cet arrêt de la réaction se produit encore quand, au lieu d'opérer à l'aide de solutions, on opère avec des corps solides. Il a comprimé, à cet effet, d'abord, un mélange de sulfate de baryum et de carbonate de sodium, puis, inversement, un mélange de carbonate de baryum et de sulfate de sodium.

Remarquons que le système $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ a un volume spécifique de 0,277 et le système inverse $\text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ un volume de 0,295. D'après ce qui précède, il faudrait donc que le premier système ne donnât lieu à aucune réaction, tandis que le second devrait se transformer entièrement, avec le temps, dans le premier.

(*) *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. II, p. 532; 1888.

(**) *Ibid.*, t. II, p. 535; 1892.

(***) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. X, p. 204; 1885, et *Bull. de la Société chimique de Paris*, t. XLVI, p. 299; 1886.

L'expérience a montré qu'il n'en était cependant pas ainsi. L'un et l'autre système réagissent chimiquement, *mais d'une manière limitée*. Autant qu'on peut en juger, la limite est la même pour les deux cas; elle atteint environ 20 % de la réaction totale. Une estimation précise ne peut guère être faite, par suite de la difficulté de séparer les corps quantitativement sans altérer le résultat. Quand la température s'élève, cette limite de 20 % se déplace. On se trouve donc bien en présence d'un fait qui a les caractères de *l'équilibre chimique*. Il serait difficile de l'expliquer sans attribuer à la matière solide la faculté de diffuser, sous pression, comme elle diffuse à l'état liquide.

CONCLUSIONS.

Il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives des essais qui viennent d'être résumés : ils sont encore trop incomplets. Néanmoins, il peut ne pas être inutile d'effleurer les conclusions provisoires qui s'en dégagent. Il appartiendra à l'avenir de corriger ce qu'elles ont aujourd'hui d'erroné.

1° *L'état solide de la matière* n'est pas un état réellement particulier; c'est plutôt un *prolongement* de l'état liquide, s'il est permis de s'exprimer ainsi. Une définition exacte de cet état ne peut encore être donnée. Dire des corps solides qu'ils *conservent leur forme* n'est pas toujours vrai; les expériences de Tresca le prouvent bien. Dire d'eux qu'ils *n'ont qu'une élasticité limitée* est une définition insuffisante, car Spring a fait connaître un cas où l'élasticité des solides est sans limite.

On a cru éviter toute difficulté en réservant le qualificatif *solide* aux *corps cristallisés*, les corps amorphes étant alors regardés comme des *liquides visqueux à l'extrême*. Mais les travaux d'O. Lehmann ont fait voir qu'il existe des cristaux *fluides* (*): la nature d'un cristal n'étant pas influencée par un changement dans l'arrangement des molécules. Le réseau, ou le système de points dans lequel les molécules sont rangées, n'est que d'importance secondaire; il ne détermine pas, en première ligne, les propriétés physiques des corps.

Mais si une définition rigoureuse n'est pas possible, on regardera

utilement, en pratique, les corps solides comme caractérisés par une limite d'élasticité dans leurs déformations unilatérales (O. Lehmann).

2° Les solides ont la faculté de se souder quand ils sont au contact absolu. Cette faculté paraît subordonnée à deux conditions : d'abord, à un certain degré de *malleabilité* permettant au contact de s'établir, puis à la *diffusibilité*. Entre les fragments, bien rapprochés, d'une barre métallique brisée, il se fait un *travail de réparation* qui devient rapide à partir d'une certaine température. La faculté de se souder n'est pas particulière aux corps solides amorphes qu'on a assimilés aux corps surfondus; elle est partagée également par les cristaux. D'après O. Lehmann (*) des cristaux mous (oléate de potassium), mis au contact, *fusionnent* en un seul cristal de structure et de forme normales.

3° Les solides peuvent exister, dans les conditions ordinaires de température et de pression, dans un *état instable*, rappelant les états de surfusion ou de sursaturation des liquides et des solutions. Un changement dans la température ou dans la pression peut provoquer une modification de cet état et réaliser l'état stable (généralement l'état cristallin) sans liquéfaction préalable de la matière. Les molécules des solides peuvent encore se mouvoir dans les solides et s'adapter aux conditions extérieures. Il est à noter, toutefois, que le *temps* entre, ici, comme facteur capital.

4° Les corps solides ont la faculté de *diffuser*; mais cette faculté paraît subordonnée à une certaine affinité chimique et physique des matières en présence. Elle ne s'exerce que si les molécules des corps peuvent se remplacer réciproquement dans la région de contact des solides. Les *dissolutions solides* qui en résultent paraissent procéder de la même cause que la dissolution des liquides entre eux, ou que la dissolution d'un solide dans un liquide.

5° L'exercice de *l'affinité chimique* paraît subordonnée aux conditions de volume imposées aux corps solides. Au moins en est-il ainsi pour les *combinaisons moléculaires* qui se résolvent dans leurs molécules constituantes quand elles ne trouvent plus la place nécessaire à leur existence. Au contraire, la formation de corps composés, depuis leurs éléments solides, a lieu d'autant plus aisément que la

(*) *Wiedemann's Annalen*, t. XL, p. 401; 1890.

(*) *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. XVIII, p. 94; 1895.

combinaison est accompagnée d'une diminution plus grande de volume; la matière tend à prendre la disposition atomique qui l'oblige au minimum d'effort, ou de lutte contre les forces extérieures, ou, en d'autres termes, *elle s'adapte* aux conditions dans lesquelles elle se trouve.
