



De l'action de la chaleur sur la boracite et le sulfate de potasse

Er. Mallard

► To cite this version:

Er. Mallard. De l'action de la chaleur sur la boracite et le sulfate de potasse. J. Phys. Theor. Appl., 1883, 2 (1), pp.201-219. 10.1051/jphystap:018830020020101 . jpa-00238084

HAL Id: jpa-00238084

<https://hal.science/jpa-00238084>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**DE L'ACTION DE LA CHALEUR SUR LA BORACITE ET LE SULFATE
DE POTASSE;**

PAR M. ER. MALLARD.

Un très grand nombre de cristaux cubiques sont biréfringents; un très grand nombre de cristaux quadratiques, ternaires ou sénares sont optiquement uniaxes. Ce fait, qu'avait signalé Brewster dès ses premières observations, a été plus tard étudié par Biot qui a essayé de l'expliquer par l'hypothèse de la polarisation lamellaire. Cette explication, aujourd'hui complètement abandonnée, fut jadis adoptée sans examen, à cause du grand nom de l'auteur, par presque tous les savants, bien qu'elle n'explique à peu près rien et qu'elle soit opposée aux lois les plus certaines de la Physique et de la Cristallographie. Plus tard M. Reusch a cherché une autre explication dans l'hypothèse que les cristaux peuvent exister à un état permanent de tension intérieure irrégulière, sous l'action de causes mal définies, mais que l'on peut imaginer analogues à celles qui trempent le verre. Les cristaux à propriétés optiques anormales seraient ainsi des cristaux trempés.

Cette hypothèse est directement démentie par le caractère même des anomalies optiques dont elle se propose de rendre compte. C'est ainsi que, dans les substances prétendues anormales, on observe des plages étendues, parfaitement homogènes, montrant en lumière convergente les franges d'interférence les plus régulières. Il arrive aussi très fréquemment que, dans une même lame, des plages homogènes, mais optiquement différentes, se juxtaposent suivant un plan, sans qu'il y ait entre elles aucune transition. Or il est manifeste que, si la biréfringence de chacune des plages était due à des tensions intérieures différentes, l'équilibre mécanique

serait impossible, puisque le plan de séparation serait sollicité de part et d'autre par des forces qui ne se feraient pas équilibre.

D'ailleurs la possibilité d'éprouver la trempe est une propriété qui jusqu'à présent n'a été rencontrée que dans les substances colloïdales. La structure même des substances cristallisées paraît rendre impossible de la leur attribuer, et, en fait, on n'a jamais produit dans un cristal rien qui ressemble à la trempe. M. Reusch a pu observer des phénomènes de réfraction accidentelle dans des substances, comme le sel gemme, qui, par suite d'une plasticité, très rare d'ailleurs dans les cristaux, ont contracté sous un effort mécanique des déformations permanentes; mais ces phénomènes très exceptionnels s'éloignent beaucoup de ceux de la trempe.

Structure cristalline théorique des substances pseudosymétriques. — Je crois avoir prouvé, par de nombreux exemples, que les anomalies optiques des cristaux sont dues en réalité à ce que la vraie symétrie des substances qui les présentent est en désaccord avec celle de leur forme cristalline extérieure.

On sait que la forme cristalline est due à la distribution réticulaire des molécules dans l'espace. La symétrie intérieure d'un cristal dépend donc à la fois de celle de la molécule et de celle du système réticulaire. Or la théorie ne nous montre aucune impossibilité à ce qu'une molécule tout à fait asymétrique, par exemple, possède cependant, soit rigoureusement, soit seulement d'une manière approximative, un système réticulaire doué d'une symétrie beaucoup plus élevée, telle que celle du cube.

Il semble, au premier abord, qu'une substance qui présenterait cette particularité devrait former des cristaux asymétriques, et dans lesquels la symétrie cubique du système réticulaire s'accuserait seulement par cette particularité que les incidences mutuelles des faces seraient celles que l'on rencontre dans le système cubique.

Il n'en est cependant pas ainsi, et une semblable substance peut former, et forme presque toujours, des cristaux dans lesquels la symétrie cubique se traduit extérieurement. Chaque cristal est alors formé par le groupement régulier d'un certain nombre d'individus cristallins asymétriques.

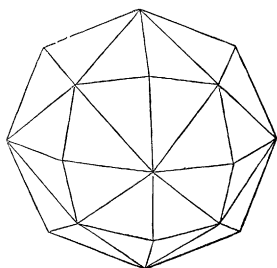
Pour comprendre le mode de formation de ces groupements,

quelques développements sont nécessaires. La cristallographie démontre que, si l'on suppose un réseau cubique limité par un plan réticulaire d'orientation dyssymétrique, on peut donner à ce plan, dans l'espace, quarante-huit positions différentes, sans que le réseau cubique cesse d'occuper sa position primitive. Ces quarante-huit positions sont d'ailleurs parallèles entre elles deux à deux, ce qui réduit à vingt-quatre le nombre des orientations réellement distinctes.

Si nous avons un réseau cubique et une molécule asymétrique, nous pouvons supposer la molécule liée invariablement à un plan réticulaire dyssymétrique et nous en concluons que l'on peut donner à la molécule quarante-huit orientations différentes (parallèles entre elles deux à deux) sans que la position du réseau soit modifiée.

Supposons le polyèdre régulier à quarante-huit faces de la cristallographie (*fig. 1*); imaginons le solide formé par la réunion de quarante-huit pyramides ayant le centre pour sommet commun et

Fig. 1.



chacune des quarante-huit faces pour bases respectives. Supposons que dans chacune de ces pyramides la molécule ait une des quarante-huit orientations compatibles avec le réseau cubique dont la position est définie par le polyèdre, et nous aurons l'exemple d'un groupement particulier affectant une forme extérieure de symétrie cubique, bien que chacune des pyramides qui constituent le groupement soit réellement asymétrique et manifeste cette asymétrie par ses propriétés optiques. Un tel cristal est optiquement caractérisé par un ellipsoïde d'élasticité unique recevant quarante-huit ou plutôt, puisque les orientations sont parallèles entre elles deux

à deux, vingt-quatre orientations différentes. Ces vingt-quatre orientations distinctes ne sont pas d'ailleurs quelconques; la théorie les prévoit et les définit.

Au reste, ce qu'il y a d'essentiel dans cette conception, c'est l'existence simultanée, dans le même cristal, des vingt-quatre orientations distinctes de la molécule, et il n'est nullement nécessaire que chacune d'elles soit en quelque sorte parquée dans l'une des quarante-huit pyramides que nous avons imaginées. On comprend quelle variété de combinaisons régulières ou irrégulières pourra nous présenter la nature dans la structure intérieure de ces substances pour lesquelles j'ai proposé le nom de *pseudosymétriques*, et M. Tschermak celui de *mimétiques*.

Structure des cristaux de boracite. — Les cristaux de boracite ou chloroborate de magnésie, $2(4\text{B}^2\text{O}^3, 3\text{MgO}) + \text{MgCl}^2$, présentent le mode de structure dont nous venons de faire connaître le principe. Ces cristaux, très faciles à dégager complètement de la gangue de gypse et d'anhydrite qui les enveloppe, sont les plus rigoureusement cubiques que l'on connaisse; la symétrie et l'incidence des faces sont exactement celles qui caractérisent les substances antihémiédriques du système régulier; cependant on sait depuis longtemps que ces cristaux sont très énergiquement biréfringents.

En étudiant la structure intérieure de ces cristaux par l'examen optique de lames minces taillées dans des sens différents, j'ai fait voir que, si le système réticulaire de la boracite est rigoureusement cubique, la symétrie des molécules est seulement orthorhombique. La théorie qui précède montre que, dans ce cas, les orientations distinctes de la molécule qui peuvent coexister avec une même position du réseau sont seulement au nombre de six. Si l'on se représente le dodécaèdre rhomboïdal (*fig. 2*), un cristal de boracite pourra être formé et l'observation constate qu'il est réellement formé par le groupement de douze pyramides ayant le centre pour sommet commun et chacune des douze faces comme base respective. Toutes ces pyramides ont le même système réticulaire; elles ne diffèrent entre elles que par l'orientation des molécules.

Cette différence se traduit par l'orientation variable des axes de l'ellipsoïde d'élasticité, qui est d'ailleurs le même pour tous les

cristaux et pour toutes les parties d'un même cristal. Dans chaque pyramide, le grand axe a d'élasticité optique est perpendiculaire à la base rhombe; le petit axe c qui est la bissectrice aiguë positive est parallèle à la grande diagonale de ce rhombe; l'axe moyen b est parallèle à la petite diagonale. Le plan des axes optiques est ainsi normal à la base dont il contient la grande diagonale; l'angle vrai des axes optiques est, d'après les observations de M. Des Cloizeaux, égal à $83^{\circ}, 6$.

Il résulte de ce qui précède qu'une lame mince découpée dans un cristal de boracite, parallèlement à une face 1 du dodécaèdre (*fig. 2*), coupe les sept pyramides 1, 2, 2', 3, 4, 5, 6, parmi lesquelles il y en a deux, 2 et 2', dont les bases et les ellipsoïdes d'élasticité optique sont parallèles entre eux. La lame portera donc sept plages, délimitées comme le montre la *fig. 3* et dont deux seulement auront les mêmes propriétés optiques. Les plages 3 et 4

Fig. 2.

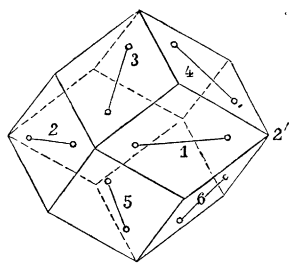
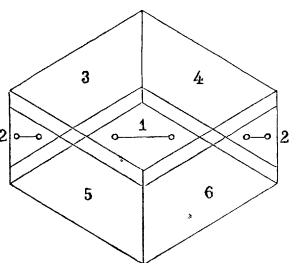


Fig. 3.



sont séparées par un plan normal à la base; il en est de même des plages 5 et 6. Quant aux plages 1, 2 et 2', elles sont séparées de celles qui les entourent par des plans inclinés sur la lame. Il y aura donc, tout autour de ces plages, des bandes dont la largeur sera d'autant plus grande que la lame sera plus épaisse et dans l'intervalle desquelles deux plages optiquement différentes se superposent en biseau. Ces bandes montreront donc des franges colorées parallèles à leurs longueurs.

La plage 1 est perpendiculaire à la bissectrice négative obtuse et le plan des axes figuré par le signe o—o est parallèle à la grande diagonale du rhombe. Les plages 2 et 2' sont perpendiculaires à la bissectrice positive aiguë et le plan des axes a la même direction

que dans la plage 1. La direction d'extinction de la plage 3 peut être calculée en partant de la valeur de l'angle vrai des axes, observée par M. Des Cloizeaux; on trouve ainsi que cette direction fait un angle de $46^{\circ},4$ avec la ligne de séparation des plages 3 et 4. Cet angle est très voisin de 45° et il en résulte que les plages 3 et 4 s'éteignent en même temps, mais que leurs directions d'extinction analogues sont perpendiculaires entre elles. Il en est de même pour les plages 5 et 6, puisqu'elles sont respectivement symétriques des plages 3 et 4 par rapport au centre de la figure qui est la trace d'un axe binaire normal au plan.

Ce partage de la lame en sept secteurs régulièrement délimités, comme le représente la *fig. 2*, s'observe quelquefois très nettement dans les beaux cristaux de boracite; mais, en général, les six plages optiquement différentes dont se compose la lame se groupent plus ou moins irrégulièrement et suivant des lois pour la connaissance desquelles je suis obligé de renvoyer au Mémoire spécial que j'ai publié sur ce sujet⁽¹⁾. Dans tous les cristaux, quels qu'ils soient, les lames taillées parallèlement à une face du dodécaèdre ne renferment d'ailleurs aucune plage dont les propriétés optiques ne se rapportent pas à l'une des six plages de la *fig. 2*.

Il faut remarquer que la biréfringence de la boracite, ne pouvant être attribuée à la forme du réseau qui est cubique, ne peut avoir pour cause que la dyssymétrie relative des molécules. Ainsi se trouve résolue, au moins pour la boracite, la question dont se préoccupait déjà Brewster, de savoir si les propriétés de la double réfraction doivent être rapportées à la forme des molécules ou à la manière dont les centres de gravité de ces molécules sont distribués dans l'espace. Il est très vraisemblable que ce qui est vrai pour la boracite l'est aussi pour toutes les substances cristallisées.

M. Klein, professeur à Göttingue, a repris et vérifié les observations que j'avais publiées⁽²⁾ sur la boracite. Il a cru cependant pouvoir attribuer la biréfringence si énergique de cette substance à des tensions intérieures, du genre de celles qu'avait imaginées

⁽¹⁾ *De l'action de la chaleur sur les cristaux de boracite (Bulletin de la Soc. min. de France, 1882, n° 6).*

⁽²⁾ *Annales des Mines, 7^e série, t. X; 1876.*

M. Reusch, produites par une action analogue à celle de la trempe. Je me contenterai ici de faire observer que cette opinion est absolument incompatible avec ces deux faits incontestés :

1° Que, dans un cristal de boracite, l'ellipsoïde d'élasticité optique est rigoureusement le même en chaque point, quoique avec une orientation différente;

2° Que tous les cristaux de boracite ont le même ellipsoïde d'élasticité optique.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CRISTAUX DE BORACITE.

Changement d'orientation des molécules. — En cherchant des faits propres à appuyer son opinion, M. Klein a eu l'idée heureuse de soumettre à l'action de la chaleur les lames de boracite, taillées pour l'examen optique.

Il est manifeste, en effet, que si la biréfringence de la boracite est due à quelque cause analogue à la trempe, l'action d'une température élevée doit la détruire ou la modifier profondément. M. Klein constata que l'action de la chaleur modifie, en effet, les propriétés optiques des lames observées, et il en conclut que son opinion était désormais appuyée sur des faits expérimentaux incontestables. Cette conclusion fut adoptée par quelques-uns des plus éminents minéralogistes allemands.

En reprenant les expériences de M. Klein, dans les conditions mêmes où celles-ci avaient été faites, je constatai qu'une lame de boracite, après avoir été chauffée à une température supérieure à 300° ou 400°, ne présente plus, en effet, la distribution plus ou moins régulière des plages optiques qu'elle présentait avant l'action de la chaleur ; mais je constatai en outre que, même après cette action, aucune plage douée de propriétés optiques nouvelles n'a pris naissance. Dans une lame taillée parallèlement à une face dodécaédrique, par exemple, chacun des points de la lame, avant comme après l'action calorifique, appartient optiquement à l'une des six plages de la *fig. 2* ; tout s'est donc borné à une distribution différente des plages. *L'ellipsoïde optique est resté le même en tous les points* ; il est demeuré invariable de forme ; l'orientation seule en a été modifiée, mais ces changements eux-mêmes ont été limités étroitement à ceux que la théorie indique comme possibles.

L'observation, d'ailleurs si curieuse, de M. Klein, bien loin de démentir l'opinion que j'avais énoncée, en était au contraire la démonstration la plus manifeste. Interprétée convenablement, cette observation n'en montre pas moins ce fait très surprenant, que la chaleur peut changer l'orientation des molécules. Telle est, en effet, l'interprétation nécessaire des faits, puisque c'est la dissymétrie de la molécule qui seule produit ici la biréfringence et que l'orientation de l'ellipsoïde optique est ainsi fixée invariablement à celle de la molécule.

Changement de symétrie des molécules. — Dimorphisme de la boracite. — En répétant les expériences de M. Klein, j'avais observé des phénomènes très surprenants et temporaires, que je n'avais pu parvenir à m'expliquer. Je fus ainsi conduit à suivre, sous le microscope polarisant, l'action de la chaleur sur une lame de boracite. Il suffit de se servir d'un microscope à faible grossissement, de manière à pouvoir placer la lame à une distance suffisante de l'objectif. Le polariseur étant aussi écarté du porte-objet, on place la lame cristalline sur une lame de verre qui repose elle-même sur une plaque métallique allongée, percée d'un trou au-dessous de la lame de verre et dont on peut chauffer les deux extrémités par des becs Bunsen.

On peut aussi disposer le microscope horizontalement et placer la lame, tenue verticale par une pince, dans une étuve aplatie portant deux orifices placés en regard et fermés par des lames de verre. L'étuve est assez allongée pour qu'on puisse en chauffer les deux extrémités. Des thermomètres, dont les boules sont placées très près de la lame, permettent de mesurer, au moins approximativement, la température de celle-ci.

Prenons-en une taillée parallèlement à une face dodécaédrique. La lame montre, dans ce cas, les plages 1 et 2 de la *fig. 2*; les premières sont perpendiculaires au plus grand axe d'élasticité a , les secondes au plus petit c . Dans la lumière blanche, la teinte des plages 1 correspond à une épaisseur d'air égale à $\varepsilon(n_c - n_b)$, ε étant l'épaisseur de la lame, n_c le plus grand indice principal et n_b l'indice moyen; la teinte des plages 2 correspond à une épaisseur d'air égale à $\varepsilon(n_b - n_a)$. En observant entre deux nicols croisés à angles droit les teintes de chacune de ces plages,

soit seules, soit doublées de lames quart d'onde convenablement orientées, j'ai trouvé pour une des lames

$$\varepsilon(n_c - n_b) = 122, \quad \varepsilon(n_b - n_a) = 105,$$

en cent-millièmes de millimètre.

En portant cette lame dans l'étuve, on constate que les teintes de toutes les parties de la lame se modifient beaucoup et qu'elles baissent toutes, ce qui annonce que la double réfraction va en diminuant. A 260° , cette double réfraction est encore très énergique; car on trouve, par l'observation des teintes qu'ont prises les plages 1 et 2,

$$\varepsilon'(n'_c - n'_b) = 95, \quad \varepsilon'(n'_b - n'_a) = 90.$$

Non seulement les différences $n_c - n_b$ et $n_b - n_a$ ont diminué l'une et l'autre, mais elles se sont rapprochées l'une de l'autre, de sorte que le demi-angle vrai des axes s'est rapproché de 45° . Les nombres précédents donneraient $V = 44^\circ, 3$.

Mais un phénomène bien plus singulier apparaît soudainement. Dès qu'une partie de la lame arrive à une température déterminée, que mes observations fixent à un chiffre voisin de 261° ⁽¹⁾, cette partie *devient subitement uniréfringente*; elle paraît donc noire entre les nicols croisés, blanche entre les nicols parallèles. Il n'y a, sous ce rapport, aucune différence entre les diverses plages, optiquement différentes, de la lame. Toutes deviennent uniréfringentes en même temps. Si l'on met plusieurs lames, taillées dans des sens différents ou d'épaisseurs différentes, côte à côte sur la même lame de verre, toutes deviennent uniréfringentes en même temps, ou du moins le très léger retard de chacune d'elles est manifestement dû à ce que la température nécessaire ne les atteint pas toutes en même temps.

Lorsque la température est poussée au delà de 261° , l'uniréfringence persiste.

Lorsqu'on laisse refroidir la lame, l'uniréfringence persiste jus-

(1) Dans le *Bulletin de la Société minéralogique*, d'après des observations dont je signalais le peu de précision, j'avais donné avec doute le chiffre de 300° . Des observations nouvelles, faites par une autre méthode et dont je parlerai plus loin, me font penser que le chiffre que j'indique ici s'approche davantage de la vérité, sans pouvoir être considéré lui-même comme tout à fait précis.

qu'à ce que la lame revienne à la température de 261° . Dès que celle-ci est atteinte, la biréfringence réapparaît et avec la même soudaineté qu'elle avait disparu précédemment. On constate, après cette réapparition de la biréfringence, que l'ellipsoïde optique n'a pas changé; l'angle des axes est resté le même; la lame dodécaédrique possède encore les mêmes six espèces de plages qu'elle possédait antérieurement et ces six espèces seulement. La configuration des plages a seule été modifiée.

Il résulte de là que la boracite, uniréfringente et par conséquent cubique au-dessus de 261° , est biréfringente et rhombique au-dessous.

On a donc un exemple, le premier à ce que je crois, d'une substance dimorphe, qui passe d'une de ses formes à l'autre, en un point rigoureusement déterminé de l'échelle des températures, de la même manière que l'eau passe à 0° de l'état liquide à l'état solide ou inversement.

Il faut remarquer que ce changement de symétrie dans la structure cristalline est ici d'autant plus intéressant qu'on en peut affirmer la nature. Dans la plupart des substances dimorphes, en effet, il peut y avoir à la fois changement du système réticulaire et changement du groupement moléculaire, sans qu'on puisse dire si le second changement se produit ou non. Dans le cas actuel, au contraire, le réseau de la boracite étant rigoureusement cubique à la température ordinaire ne subit aucun changement, au moins dans sa symétrie. La molécule est donc modifiée et seule modifiée; à la température ordinaire, elle ne possède que la symétrie ternaire; à 261° , cette symétrie fait place soudainement à la symétrie cubique.

Cette modification moléculaire doit évidemment être accompagnée d'une certaine absorption de chaleur. J'ai pu, grâce au concours qu'a bien voulu me prêter mon ami M. Le Châtelier, la mettre en évidence par deux procédés différents.

Le premier consiste à placer un petit panier en laiton contenant une petite quantité de cristaux de boracite (3^{sr} , 25) et la boule d'un thermomètre, dans une étuve chauffée lentement par un bec Bunsen précédé d'un régulateur.

On marque, de degré en degré, la marche du thermomètre sur un disque noirci tournant avec une vitesse constante. On constate,

sans aucune incertitude, que l'échauffement, d'abord très régulier, devient *subitement* beaucoup plus lent à partir de 261° environ. L'observation peut être contrôlée en notant de même la marche du refroidissement.

Le second procédé consiste à suivre les variations de la chaleur spécifique. Nous opérions avec un calorimètre de M. Berthelot. Nous faisons varier la température en ajoutant des poids sur le régulateur à gaz, et nous attendions toujours que la température, marquée par un thermomètre à mercure, fût bien stationnaire. Voici les nombres que nous avons observés :

Températures T.	Chaleur spécifique moyenne entre 13° et T°.	Accroissement pour 1°.
150.....	0,216	
218.....	0,237	0,00031
249.....	0,242	0,00016
273.....	0,268	0,00108
311.....	0,274	0,00016
332.....	0,274	0,00005

Je donne les nombres tels que nous les avons observés ; il faudrait les corriger en rapportant les températures au thermomètre à air et en tenant compte de ce que la tige du thermomètre n'était pas chauffée également sur toute sa longueur. Ces corrections, qui sont d'ailleurs de signes contraires, sont l'une et l'autre si incertaines que j'ai préféré ne pas les faire, pour ne pas paraître viser à une précision qui serait illusoire. Les observations, telles qu'elles sont, ne laissent d'ailleurs aucun doute sur la marche du phénomène. Un simple coup d'œil montre que la chaleur spécifique croît assez fortement jusque vers 249° et qu'entre 249° et 273° l'accroissement devient subitement beaucoup plus considérable pour redevenir très faible au-dessus de 273°.

D'après les données qui précèdent, la chaleur absorbée par le changement d'état cristallin de la boracite serait égale à 5^{Cal},74 par unité de poids. Cette chaleur serait suffisante pour augmenter la température de 23°,4 à partir de celle où le changement d'état se produit. En faisant la correction relative à la tige du thermomètre, de manière à avoir des températures certainement trop élevées, on

trouverait $4^{\text{Cal}}, 53$ seulement. Le vrai nombre doit se trouver compris entre ces deux-là.

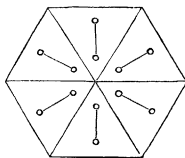
D'après Mitscherlich, la chaleur de transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique est égale à $2^{\text{Cal}}, 27$ et suffirait à élever de $12^{\circ}, 1$ la température du soufre.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CRISTAUX DE SULFATE DE POTASSE

Structure des cristaux de sulfate de potasse. — Le sulfate de potasse anhydre cristallise dans le système orthorhombique, mais il est pseudosénaire, car l'angle des faces m du prisme est égal à $120^{\circ} 24'$. Les substances pour lesquelles l'angle des faces m est ainsi voisin de 120° se comportent comme si, l'angle étant exactement de 120° , le réseau cristallin était sénaire avec des molécules rhombiques.

Dans ce cas, beaucoup plus simple que celui des substances pseudo-cubiques, telles que la boracite, les cristaux sont généralement formés par des groupements depuis longtemps connus. C'est ainsi que les beaux cristaux de sulfate de potasse sont des primes hexagonaux, terminés par des pointements réguliers à six faces; mais, en taillant une lame normale à l'axe vertical, on la voit formée de six secteurs de 60° , disposés comme dans la *fig. 4*. Ces secteurs ont le même ellipsoïde optique; l'orientation seule

Fig. 4.



de cet ellipsoïde varie de l'un à l'autre. Dans chacun d'eux, la bissectrice aiguë positive est normale à la lame et le plan des axes est perpendiculaire à g^1 , c'est-à-dire au côté de l'hexagone. L'angle vrai des axes est égal à $66^{\circ} 54'$ (Des Cloizeaux).

Une lame présente ainsi trois espèces de plages optiquement distinctes. La disposition relative de ces plages est soumise d'ailleurs à des irrégularités analogues à celles que nous avons déjà remarquées à propos de la boracite.

Changement d'orientation et changement de symétrie des molécules sous l'influence de la chaleur. — Dimorphisme du sulfate de potasse. — Si l'on porte une semblable lame sous le microscope polarisant et si on la chauffe, on voit la teinte de chacun des secteurs baisser très lentement. Vers 400° , la lame décrépite fortement et se brise en menus fragments. Si l'on prend un de ces fragments, on constate qu'il a contracté de nombreuses hémitropies dont les plans, perpendiculaires à la lame, se croisent sous des angles de 30° et de 60° . Chacune des parties limitées par un de ces plans d'hémitropie a les propriétés optiques d'une des plages de la *fig.* 4. On constate donc que la chaleur produit, dans le sulfate de potasse comme dans la boracite, un changement dans l'orientation des molécules.

Si l'on continue à chauffer ce fragment isolé qui, en général, ne décrépite plus, on observe qu'à une température élevée, très voisine de celle de la fusion du verre, le fragment devient uniaxe et prend une teinte noire entre les nicols croisés à angle droit, blanche entre les nicols parallèles. En laissant la lame se refroidir, la biréfringence reparait subitement lorsque la température du point de passage est atteinte.

Ainsi, de même que la boracite devient uniréfringente à 300° , les deux axes d'élasticité, situés dans le plan de la lame de sulfate de potasse taillés normalement à l'axe pseudosénaire, deviennent subitement égaux à une température θ , que nous essayerons de déterminer approximativement tout à l'heure.

Pour déterminer quelle est, après ce changement d'état, la nature de l'ellipsoïde d'élasticité, il faut recourir à l'observation d'une lame taillée parallèlement à l'axe pseudosénaire et normalement à la bissectrice négative.

Si l'on place, côte à côte, sur le porte-objet, une lame normale et une lame parallèle, ou plutôt des fragments de chacune de ces deux lames, ayant subi la décrépitation qui se produit vers 400° , on voit, en même temps que la teinte de la lame normale baisse lentement, celle de la lame parallèle baisser, au contraire, avec une très grande rapidité. A une certaine température θ_m , la teinte de la lame parallèle est devenue grise. Au-dessus de cette température, la teinte de la lame parallèle commence à monter, mais le signe de la lame a changé; au moment où la lame normale devient

noire, on voit la teinte de la lame parallèle s'élever soudainement en passant par toutes les couleurs du spectre, pour s'arrêter à une teinte qui reste à peu près fixe, mais qui continuerait peut-être à monter encore légèrement si les observations n'étaient pas limitées par l'impossibilité d'élever davantage la température sans fondre la lame de verre sur laquelle les deux lames cristallines reposent.

Si l'on appelle

n_p l'indice suivant la direction normale à la base p ,
 n_h l'indice suivant la direction perpendiculaire à h^1 ,
 n_g l'indice suivant la direction perpendiculaire à g^1 ,

on a, à la température ordinaire,

$$n_p = 1,497, \quad n_h = 1,4935, \quad n_g = 1,492.$$

La teinte de la lame parallèle à l'axe correspond à une épaisseur d'air égale à $\varepsilon(n_p - n_h)$, ε étant l'épaisseur de la lame.

En portant la lame dans l'étuve, on peut, par l'observation des teintes successives, déterminer approximativement la loi des variations de $\varepsilon(n_p - n_h)$, et l'on constate que ces variations sont sensiblement proportionnelles à la température.

C'est ce qui résulte des observations suivantes, faites avec une lame de 0^{mm},43 d'épaisseur environ :

Température.	Teintes correspondantes.	$\varepsilon (n_p - n_h)$ en 100 millièmes de millim.	
		Observé.	Calculé.
30°	Vert du 1 ^{er} ordre.....	140,6	140
100	Pourpre.....	110	112
140	Orangé.....	100	98
200	Vert.....	80	72
245	Violet.....	57,5	54
287	Jaune.....	35	38
300	Jaune pâle.....	30	32
312	Blanc jaunâtre.....	26	27

On peut représenter ces observations par la formule approximative

$$\varepsilon(n_p - n_h) = 152 - 0,4\theta,$$

qui a servi à calculer les nombres de la deuxième colonne.

On en déduit

$$n_p - n_h = 0,0035 - 0,0000093\theta.$$

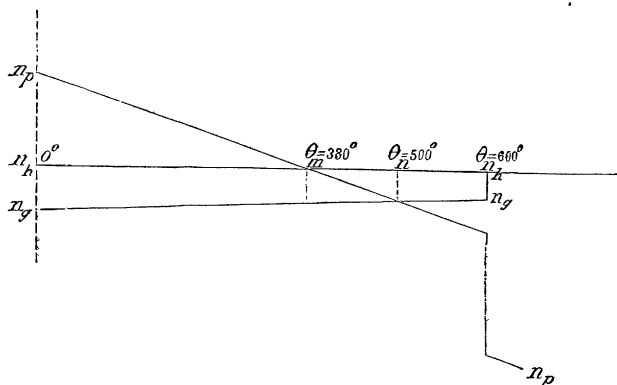
D'après cette formule, la température θ_m , pour laquelle $n_p - n_h$ est nul et à partir de laquelle la lame change de signe, serait égale à 380° (').

Avec une lame taillée normalement à l'axe on trouve, par le même procédé approximatif,

$$n_h - n_g = 0,0015 - 0,00000083\theta.$$

Si l'on convient arbitrairement de regarder n_h comme constant avec la température, on peut représenter par le diagramme de la fig. 5 la loi des variations que subissent les indices n_p et n_g sous l'influence de la chaleur. Ce diagramme, dans lequel les tempé-

Fig. 5.



ratures sont les abscisses et les indices sont les ordonnées, permet de se rendre compte, d'un simple coup d'œil, des variations considérables qui se produisent avec la température dans la biréfringence des cristaux de sulfate de potasse.

On voit sur ce diagramme que ces cristaux sont biaxes pour toutes les couleurs jusque vers 380° . Dans les environs de cette

(') Toutes ces formules sont, bien entendu, fort grossières; elles n'ont d'autre objet que de donner une idée plus précise de la marche du phénomène. Je corrige ici un certain nombre d'erreurs d'impression qui se sont glissées dans le Mémoire qu'a publié le *Bulletin de la Soc. minér.* (juillet 1882).

température, ils deviennent uniaxes *négatifs*, successivement pour chacune des couleurs du spectre; l'axe négatif est perpendiculaire à g^1 .

Après être devenus de nouveau biaxes, les cristaux redeviennent, pour chaque couleur successivement, uniaxes vers 500° ; mais alors l'axe est positif et perpendiculaire à h^1 .

Les cristaux sont biaxes au-dessus de 500° ; mais à une température que l'observation des teintes des lames combinée avec la loi, supposée toujours uniforme, de la variation des indices, permet de fixer à 600° environ, les cristaux deviennent subitement uniaxes, et pour toutes les couleurs à la fois. L'axe est alors négatif et normal à la base p .

Au moment précis où cette uniaxie s'établit, l'indice n_p de l'axe s'abaisse subitement, de sorte que $n_h - n_p$ arrive presque à tripler. La biréfringence du cristal est ainsi considérablement accrue. Au delà de 600° , le cristal reste uniaxe négatif, mais les observations deviennent rapidement impossibles.

En résumé, le sulfate de potasse qui, à la température ordinaire, est orthorhombique, devient rigoureusement hexagonal vers 600° et reste hexagonal au-dessus de cette température. L'analogie est donc complète avec la boracite qui est rhombique au-dessous de 261° et cubique au-dessus. Il y a cependant une différence : le réseau de la boracite est cubique à la température ordinaire, tandis qu'à cette température celui du sulfate de potasse est seulement très voisin d'être hexagonal. Il faut donc qu'il se produise dans le sulfate de potasse non seulement un changement dans la symétrie de la molécule, mais encore une altération du système réticulaire. On peut penser que cette altération, d'ailleurs très faible, est déjà complète au moment où la température du changement d'état est obtenue, et qu'au moment de ce changement brusque, c'est, comme dans la boracite, la symétrie de la molécule qui seule est transformée.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE NITRE.

On peut comparer les faits relatifs à la boracite et au sulfate de potasse à ceux qui sont relatifs au soufre et au nitre.

Le nitre peut exister sous deux formes : rhomboédrique et pris-

matique, à la température ordinaire ; mais, à cette température, la dernière est seule stable, et il suffit du contact d'un cristal prismatique pour transformer un cristal rhomboédrique en un agrégat de cristaux prismatiques. Par contre, les cristaux rhomboédriques restent inaltérés jusqu'à la température de fusion, tandis que les cristaux prismatiques deviennent uniaxes à une température voisine de celle de la fusion (339°).

En laissant refroidir, sous le microscope à lumière convergente de M. Émile Bertrand, une goutte de nitre fondu, on voit, au moment de la solidification, la goutte cristalliser en un agrégat de fibres cristallines sensiblement normales à la lame de verre. Ces fibres sont allongées suivant un axe principal, qui est un axe optique négatif. Les beaux anneaux et la croix noire que l'on observe ne laissent aucun doute sur ce point. A la température de solidification, le nitre prend donc la forme rhomboédrique.

L'uniaxie persiste quelque temps, mais les anneaux, d'abord si nets, ne tardent pas à s'affaiblir et, au bout de quelques heures, ils ont entièrement disparu. Le nitre rhomboédrique s'est transformé en nitre prismatique.

Ainsi un cristal de nitre rhombique devient subitement rhomboédrique à une température voisine de 300° , de même que la boracite passe, à une température à peu près égale, de la forme rhombique à la forme cubique. Mais, lorsque la boracite repasse, en se refroidissant, d'une température supérieure à une température inférieure à 300° , elle redevient rhombique au moment même où la température est égale à celle du point de passage. Il n'en est pas de même pour le nitre qui, *au-dessous* de cette température du point de passage, persiste à garder la forme rhomboédrique ; cette forme cesse seulement d'être stable et ce n'est qu'au bout d'un certain temps qu'elle disparaît pour faire place à la forme rhombique. Il se produit donc, dans le nitre, un phénomène analogue à celui de la surfusion et qu'on peut appeler une *surfusion cristalline*.

Le soufre présente les mêmes phénomènes que le nitre. Chauffé vers 110° , le soufre octaédrique se transforme en soufre prismatique ; mais le soufre prismatique, formé au-dessus de 110° , ne devient pas subitement octaédrique lorsque, en se refroidissant, il passe par cette température. Il éprouve alors, comme le nitre, une

surfusion cristalline; la forme prismatique persiste, tout en cessant d'être stable, et ce n'est qu'au bout d'un certain temps que le changement de forme s'opère.

La seule différence qui distingue le dimorphisme du nitre et du soufre d'une part, et celui de la boracite et du sulfate de potasse de l'autre, c'est donc cette surfusion cristalline, que les premières substances éprouvent et que les secondes n'éprouvent pas. C'est à cette surfusion, qui permet aux deux formes de coexister, au moins pendant un certain temps, à la même température, que le dimorphisme du soufre et du nitre doit d'être connu depuis longtemps : c'est l'absence de cette surfusion qui a fait jusqu'ici méconnaître le dimorphisme de la boracite et du sulfate de potasse, et qui cache encore peut-être celui d'un grand nombre d'autres substances.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé, il résulte des faits que j'ai exposés dans ce travail :

1° Qu'un système réticulaire parfaitement cubique peut être accompagné d'une biréfringence régulière très énergique, et que, par conséquent, la biréfringence dépend, au moins dans certains cas et peut-être dans tous, des modifications que la lumière éprouve en traversant la molécule;

2° Que l'action de la chaleur sur les substances cristallisées y peut produire trois ordres de phénomènes très distincts :

a. Les grandeurs des axes de l'ellipsoïde d'élasticité peuvent varier d'une façon considérable et ces variations sont dues, comme le prouve l'exemple de la boracite, à un changement dans la forme de la molécule;

b. L'orientation des molécules peut varier d'une façon brusque, et celles-ci peuvent pivoter autour de leurs centres de gravité de manière à prendre les diverses orientations compatibles avec la forme du réseau, qui reste sensiblement constante, ou qui n'est altérée que par les phénomènes très secondaires de la dilatation;

c. Enfin la chaleur peut changer brusquement, soit la symétrie de la molécule seulement (boracite, sulfate de potasse), soit à la fois le système réticulaire et la symétrie de la molécule (nitre, soufre).

Dans le premier cas, le passage d'une modification à l'autre se

produit subitement et à la même température, lorsqu'on traverse cette température du changement d'état, soit en élevant, soit en abaissant la température. Les deux modifications ne peuvent alors coexister ensemble.

Dans le second cas, le passage d'une modification à une autre ne se fait à une température rigoureusement déterminée que lorsqu'on arrive à la température du passage en échauffant le corps. Lorsque le corps arrive à cette température en se refroidissant, il se produit une sorte de surfusion cristalline et la forme propre aux températures élevées peut subsister plus ou moins longtemps, mais dans un état instable, à des températures inférieures à celle du changement d'état.

J'appelle, en terminant, l'attention sur ce fait, péremptoirement démontré par la boracite, que les deux modifications d'une substance dimorphe peuvent différer et diffèrent peut-être toujours entre elles, par la forme de la molécule et non pas seulement par celle du système réticulaire. La forme de la molécule reste d'ailleurs souvent inaltérée par la dissolution, la fusion ou la volatilisation. Les deux modifications d'une substance dimorphe sont donc réellement des corps distincts qui peuvent différer plus ou moins entre eux par les propriétés chimiques ou physiques.
