HAL
open science

Recherches expérimentales sur la réfraction des gaz liquéfiés

L. Bleekrode

To cite this version:

L. Bleekrode. Recherches expérimentales sur la réfraction des gaz liquéfiés. J. Phys. Theor. Appl., 1885, 4 (1), pp.109-121. 10.1051/jphystap:018850040010901 . jpa-00238316

HAL Id: jpa-00238316

https://hal.science/jpa-00238316

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.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA RÉFRACTION DES GAZ LIQUÉFIÉS;

PAR M. L. BLEEKRODE [1].

On possède très peu de recherches expérimentales sur la puissance réfractive des gaz à l'état liquide, celles-ci étant bornées au cyanogène liquide, étudié en 1826 par Brewster, et aux acides sulfureux et cyanhydrique, qui sont aisément liquéfiés par le froid. J'ai étudié, depuis plusieurs années, les autres gaz sous ce rapport, et j'ai assez bien réussi à surmonter les difficultés pratiques résultant des petites quantités de substance et des grandes tensions.

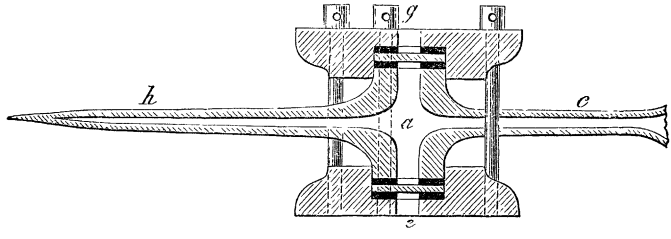
Description de l'appareil employé. — Celui dont je me suis servi dans les expériences suivantes a été construit en vue de pouvoir appliquer le microscope à la détermination de l'indice de réfraction, ce qui n'exige qu'un très petit volume de liquide, mais nécessairement contenu dans des parois plan-parallèles. L'emploi d'un prisme permet certainement une exactitude bien plus grande, mais aurait exigé des surfaces et un volume plus considérables et l'emploi des mastics, généralement solubles dans les gaz liquéfiés;

[1] Extrait par l'auteur d'un Mémoire présenté à la *Société Royale de Londres*.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphystap:018850040010901

on aurait eu à travailler avec un appareil beaucoup moins en état de résister à des pressions élevées et moins hermétiquement fermé.

Après différents essais plus ou moins heureux, je me suis arrêté à la disposition représentée dans la *fig.* 1, et aussi simple que satisfaisante; l'appareil pourra peut-être servir dans d'autres recherches sur les gaz liquéfiés. Il se compose d'un court tube cylindrique *a* (représenté en section; longueur $0^m,015$, diamètre intérieur $0^m,003$, diamètre extérieur $0^m,011$); il est terminé sur les deux côtés par des tubes capillaires *b* et *c*.



Pour en faire un auget à liquide, terminé par des faces planparallèles, on avait travaillé les deux bouts du cylindre à l'émeri, afin de les rendre bien unis; puis on y plaçait des disques minces de plomb ou d'étain, transpercés au centre et indifférents à toute action chimique de la part du liquide à examiner, ensuite des disques de verre (d'une épaisseur de $0^m,001$ environ) planparallèles, et rendus très résistants par le procédé de la Bastie, ce qui les rendait même meilleurs à cet égard que des disques de quartz. En dernier lieu, vinrent des rondelles de cuir mou, également transpercées au milieu, puis le tout était mis en place entre deux pièces circulaires en acier; trois vis à pas fin permettaient de serrer parfaitement ensemble les parties consécutives, de manière à former un appareil très solide et garanti contre des fuites, même à des pressions supérieures à 100^{atm}, comme on s'en assurait avec la pompe à compression de Cailletet. L'acide carbonique a été conservé à l'état liquide dans un tel auget pendant deux années et a été porté à des températures de 30° à 40° C. sans aucune perte. Les disques de verre étaient coupés dans une surface de verre bien plane, et, après avoir reçu les dimensions convenables, soumis à la trempe; ce procédé donnait souvent une

surface détériorée, cependant il y en avait quelques-uns qui pouvaient servir parfaitement.

Pour se procurer le gaz à l'état liquide dans le tube cylindrique, à parois parallèles, que je nommerai désormais le *récipient*, je me suis servi de différentes méthodes, selon la nature du gaz. Quand il pouvait être développé en grande quantité par l'action chimique, de manière à être liquéfié par sa propre pression, j'adaptais le récipient à un tube de verre recourbé, très résistant, en soufflant à la lampe l'un et l'autre. Auparavant, l'une des branches du tube avait été remplie des matières nécessaires pour produire le gaz, ainsi que de celles pour le purifier; avant de fermer le tube capillaire extrême, on laissait un peu réagir ces matières, pour que le gaz développé chassât l'air du tube.

En général, on voit que c'est un procédé analogue à celui qui fut employé par Faraday; il a l'avantage de fournir des quantités assez grandes de gaz liquéfié. Certains gaz, comme le protoxyde d'azote, l'éthylène, présentent trop de difficultés pour être réduits ainsi à l'état liquide; dans ces cas, j'ai eu recours à la pompe de Cailletet, qui m'a été d'une utilité extrême dans ce genre de recherches. Le récipient fut adapté à la lampe, au bout supérieur du tube à gaz de cet appareil bien connu, et l'on opérait pour le reste à la manière ordinaire.

Quelquefois l'application d'un mélange réfrigérant suffisait à la liquéfaction, et alors on se servait de tubes analogues à ceux du premier cas, et dont l'une des branches fut exposée à l'action du froid.

Méthode d'observation. — Comme je l'ai déjà dit, je me suis servi du microscope pour déterminer l'indice de réfraction. Cette méthode, ancienne déjà, avait été proposée en 1767 par le duc de Chaulnes, mais à peu près oubliée en Physique [1], parce que son exactitude, limitée à la seconde décimale, est bien inférieure à celle

---

[1] En 1849, Bertin s'en souvint et publia quelques modifications, sans cependant réussir à la rendre plus exacte, comme il résulte des valeurs données pour l'indice de réfraction du verre (1,497 et 1,703) comparées à celle obtenue par le goniomètre (1,507 et 1,696).

Récemment, on s'en est occupé en Angleterre, et en 1878 M. Sorby, de Sheffield, employa cette méthode avec succès dans des recherches minéralogiques.

des procédés usuels. Cependant il est au moins douteux si l'on pourrait les appliquer au cas présent. La relation qui donne l'indice de réfraction se déduit par des considérations très élémentaires et est de la forme suivante

$$n = \frac{D}{D - d},$$

n représentant l'indice de réfraction de la substance examinée, D la distance des deux surfaces plan-parallèles à travers lesquelles on observe un objet quelconque par le microscope, d le déplacement apparent de l'image de l'objet, causé par la réfraction de cette substance même. On a ainsi à déterminer deux quantités linéaires, mais effectivement le cas n'est pas aussi simple, puisque les parois en verre qui terminent le récipient concourent aussi à la réfraction ou au déplacement apparent; il faut donc éliminer cet effet en appliquant une correction constante pour chaque récipient et facile à évaluer. Il faut encore remarquer que la formule est déduite dans la supposition d'angles d'incidence et de réfraction assez petits pour permettre de remplacer les sinus par les tangentes, ce qui introduit déjà une erreur dans la troisième décimale. Pour mesurer D et d par le microscope, je l'ai fait construire d'une manière spéciale par l'habile constructeur, M. Nachet, à Paris. Le tube oculaire (qui était ordinairement placé dans la direction horizontale) portait un vernier, se mouvant le long d'une échelle divisée en demi-millimètres et permettait d'observer le déplacement du tube à $\frac{1}{20}$ de millimètre; une vis micrométrique annexe permettait de lire jusqu'à $\frac{1}{100}$ de millimètre. L'exactitude avec laquelle on peut mettre au point un objet quelconque dans le champ du microscope dépend évidemment du grossissement employé; malheureusement j'étais obligé de le restreindre, à cause des dimensions nécessaires du récipient. Je me suis servi d'un fort oculaire et d'un objectif très faible, produisant ensemble une amplification de l'image égale à 30. Cette combinaison offrait du moins l'avantage de produire des images très distinctes et très claires des objets, pour lesquels je choisis de préférence les écailles des ailes de lépidoptères. Je les appliquais sur les surfaces intérieures des disques de verre du récipient, où elles restaient attachées par adhésion.

Pour déterminer la hauteur du récipient, on le plaçait en avant de l'objectif du microscope, et, mettant successivement à point les écailles sur la première et ensuite sur la seconde glace, on obtenait, par soustraction des deux indications du vernier sur l'échelle, la valeur de D. Portant celui-ci en différents points de l'échelle et en même temps le tube oculaire, on pouvait faire une série de six à huit observations, donnant une valeur moyenne de la hauteur cherchée.

On procédait d'une manière analogue pour obtenir l'indice de réfraction du gaz liquéfié. Ayant d'abord disposé le récipient tout prêt pour l'expérience et déterminé la hauteur, on se mettait à fixer le déplacement causé par les disques de verre. On observait, dans ce but, un objet par le microscope directement et à travers le récipient encore vide : la différence entre les indications du vernier donnait la correction ou l'effet des verres; puis on faisait arriver le gaz liquéfié dans le récipient, en ayant soin de le maintenir dans une position horizontale, de manière à éloigner les bulles de gaz ou d'air, et de le faire remplir complètement de liquide. On observait alors une troisième fois, c'est-à-dire à travers la masse liquide interposée, et la position du vernier corrigée pour le verre donnait d dans la formule; D étant aussi connu, un calcul très simple donne la valeur de l'indice de réfraction.

Il est indispensable de bien s'assurer que les parois du récipient sont véritablement parallèles, d'autant plus qu'en serrant les vis à compression, peut-être inégalement, on pourrait produire un auget prismatique. Je fis à cet égard toujours des expériences de contrôle, avant d'expérimenter avec le gaz liquéfié, en remplissant le récipient avec de l'éther sulfurique pur et en essayant d'en déterminer l'indice de réfraction par le microscope. Si l'on obtenait ainsi un résultat, comparable à celui donné par les autres méthodes plus exactes, dans les limites des erreurs que comporte l'emploi du microscope, on pouvait considérer les parois comme suffisamment parallèles entre elles; au cas contraire, on démontait l'appareil pour le reconstruire d'une manière plus satisfaisante.

Les erreurs probables [1] dans le résultat, calculées par les for-

---

[1] *Voir*, pour de plus amples détails, les résultats numériques, dans le Mémoire

mules différentielles usuelles, ont pour valeur dans le cas le plus défavorable 0,0058, et avec un grossissement de 30, arrivent peut-être à $\pm$ 0,0048; avec un grossissement de 140, l'erreur probable se réduit à $\pm$ 0,003.

Résultats des expériences. — Les valeurs numériques que je vais donner sont les résultats moyens d'un très grand nombre de séries d'observations sur le même gaz, repris souvent après une intervalle d'une ou deux années, et avec des appareils de dimensions différentes. Comme source de lumière, j'employais d'ordinaire un bec à gaz de Bunsen, contenant une pièce d'asbeste imprégnée d'une solution de sel marin, et dont la lumière, très sensiblement monochromatique, correspondait à la raie D du spectre. Généralement on faisait les observations aussi avec la lumière du jour ordinaire, pour pouvoir comparer la valeur obtenue à celle d'autres observateurs.

Les détails des expériences pour chacun des gaz sur lesquels j'ai opéré sont communiqués dans le Mémoire cité; je me bornerai ici à réunir dans un tableau les valeurs obtenues pour les indices et à les comparer à celles des mêmes substances à l'état gazeux.

Cependant je ferai exception pour deux corps, pour lesquels je vais donner quelques remarques.

Acide sulfureux (SO^2). — Le gaz préparé selon la méthode usuelle fut liquéfié dans le récipient à l'aide d'un mélange réfrigérant. On observa par l'expérience, pour les valeurs des termes entrant dans la formule donnée ci-dessus, la hauteur $D = 15^{mm},54$; pour la raie D, le déplacement $d = 4^{mm},08$; par suite $n = 1,350$ à 15°; avec la lumière ordinaire on trouve de même $n = 1,357$ à 13°. Comparons ce résultat avec celui d'autres observateurs : M. Ketteler donne, pour la raie D, $n = 1,3384$ à 24°, et M. Bichat [1] $n = 1,344$ à 18°,5. On peut en déduire que l'indice diminue environ de 0,001 pour un accroissement de 1° en tempé-

---

anglais (*Proceedings of the Roy. Soc.*, n° 233; 1884), de plusieurs expériences préliminaires, avec divers grossissements, et aussi avec l'eau et l'éther sulfurique comparés à des expériences faites avec le prisme.

[1] Bichat, *Journ. de Phys.*, t. IX, p. 279; 1880.

rature. Diminuant donc la valeur obtenue par moi de 0,003, on a $n = 1,347$ à 18°, nombre assez rapproché de celui de M. Bichat, qui l'a déterminé par une méthode plus exacte; mais on peut en conclure aussi ce que peut donner le microscope employé avec soin, but proposé.

Éthylène (C^2H^4). — Ce gaz s'obtient aisément à l'état liquide par la pompe de Cailletet, qui en donne une petite quantité, cependant suffisante pour le récipient; l'opération doit être exécutée à une température inférieure à 9°,2, température que j'ai reconnue comme le point critique de l'éthylène liquide (1).

Le tube à gaz de la pompe portait au bout supérieur le récipient destiné au liquide et au milieu, sur une pièce de raccord en métal, un robinet de construction spéciale de M. Ducretet à Paris, qui permet de séparer le tube avec le contenu liquide du reste de l'appareil à compression, et de l'avoir toujours à sa disposition pour l'observation: on est ainsi à l'abri de fuites qui se présentent si facilement dans la pompe.

L'hiver étant très modéré en 1884, je n'ai pu travailler avec l'éthylène liquide à des températures au-dessous de 5°. Il est facile de comprendre que l'influence d'une variation dans la température ambiante, même d'un seul degré, est très notable sur la réfraction, quand le liquide se trouve si près du point critique et s'annonce déjà dans la seconde décimale de l'indice; une détermination exacte est donc assez difficile; cependant je crois être certain de la valeur de $n = 1,180$ pour la lumière ordinaire et à 6°.

La pompe de Cailletet peut également servir à déterminer le poids spécifique de l'éthylène liquide (ou d'un autre gaz liquéfié) par une méthode proposée par M. Ansdell (2) et appliquée par lui à l'acide chlorhydrique liquide et à l'acétylène. Il suffit pour cela de terminer le tube à gaz de la pompe par une partie calibrée (comme une burette) et d'y mesurer le volume occupé par le gaz liquéfié dont on a calculé le poids en connaissant le volume qu'occupe le

---

(1) Déjà en 1880, mon compatriote, le professeur Van der Waals, avait conclu, par des considérations théoriques, des expériences de M. Amagat sur l'éthylène, que son point critique se trouvait à 9°,2, comme je l'ai aussi constaté.

(2) Ansdell, *Proc. Roy. Soc.*, t. XXX, p. 221.

gaz dans le tube entier. J'ai observé ainsi pour l'éthylène, à 8°, 0,335, à 6° 0,361, à 3° 0,386. M. Ansdell avait observé pour l'acétylène à 0°, comme poids spécifique, 0,450, ce qui le faisait considérer comme le liquide le plus léger; il est surpassé maintenant par l'éthylène liquide.

La Table suivante contient un aperçu des résultats de mes expériences sur la réfraction de différentes substances, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état gazeux, ainsi que les densités, et encore l'énergie réfractive calculée à l'aide de ces données expérimentales. Les indices pour l'état gazeux ont été pour la plupart empruntés au Mémoire classique de Dulong, d'autres aux recherches plus récentes et très exactes de MM. Ketteler, Lorenz et Croullebois (1) les poids spécifiques de H^3N, CO^2, SO^2N^2O à l'état liquide ont été déterminés par M. Andréef (2), celui de HCl par M. Ansdell, les autres par moi-même. Dans le Mémoire de Dulong on ne trouve pas spécialement indiquée une source de lumière; il en faut donc conclure qu'on s'est servi de la lumière du jour, et, à cause de cela, je les ai dû comparer à mes propres observations faites dans ce cas-là, pour les admettre ensemble dans le calcul.

---

(1) Lorenz, *Annales de Wiedemann*, t. XI. — Croullebois, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XX; 1870.

(2) Andréef, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, p. 1; 1859.

TABLEAU I.

SUBSTANCES.	LIQUIDE. Densité	LIQUIDE. Indice.	TEMPÉRATURE.	GAZ. Densité.	GAZ. Indice.	$\frac{n-1}{d}$. Liquide.	$\frac{n-1}{d}$. Gaz	DIFFÉRENCE.	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. Liquide	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. Gaz	DIFFÉRENCE.
Acide sulfureux SO^2.....	1,359	1,351	15,0°	2,234	1,000686	0,252	0,236	16	0,153	0,157	4
Cyanogène C^2N^2.....	0,866	1,327	18,0	1,806	1,000822	0,378	0,350	28	0,234	0,233	1
Acide cyanhydrique CNH.	0,697	1,264	19,0	0,944	1,000451	0,379	0,368	11	0,238	0,246	8
Protoxyde d'azote N^2O..	0,870	1,204	15,0	1,520	1,000503	0,235	0,255	20	0,150	0,170	20
Acide carbonique CO^2...	0,863	1,196	15,0	1,529	1,000440	0,227	0,221	6	0,145	0,147	2
Acide chlorhydrique HCl.	0,854	1,257	10,5	1,247	1,000449	0,300	0,277	23	0,190	0,185	5
Chlore Cl.....	1,330	1,367	14,0	2,470	1,000772	0,270	0,240	30	0,169	0,160	9
Ammoniaque H^3N.....	0,616	1,325	16,5	0,586	1,000373	0,528	0,490	38	0,327	0,327	0
Éthylène C^2H^4.....	0,361	1,180	6,0	0,978	1,000669	0,498	0,526	28	0,321	0,350	27
Hydrogène phosph. PH^3.	0,622	1,323	18,0	0,214	1,000789	0,519	0,500	19	0,322	0,333	11
Acide sulfhydrique H^2S.	0,910	1,390	18,5	1,191	1.000639	0,429	0,413	16	0,262	0,275	13

Remarques. — L'indice de SO^2 et de C^2N^2 se rapporte à la raie D, selon les observations de Ketteler.
L'indice de CO^2 se rapporte a la lumière ordinaire; il est emprunté au travail de M. Croullebois ainsi que celui de C^2H^4 et de H^2S.
L indice de H^3N se rapporte à la raie D et est emprunté au travail de M Lorenz.

Discussion des résultats. — Dans ces dernières années, quelques Mémoires ont été publiés, traitant par la méthode mathématique la relation entre les énergies réfractives d'une même substance dans différents états d'agrégation. Surtout les déductions théoriques du professeur Lorenz, à Copenhague, et du professeur Prytz, à l'Université de Leyde, ont introduit dans la Science l'expression dite *constante de réfraction*, formulée ainsi : $C = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$ qui est indépendante de la dispersion et de la température et aussi de l'état solide, liquide ou gazeux de la substance, pour laquelle n désigne l'indice de réfraction et d le poids spécifique. Depuis longtemps déjà des recherches expérimentales nombreuses de MM. Gladstone et Dale, Landolt, Wüllner, et plus récemment de M. Bruhl, avaient conduit, pour l'énergie réfractive, à l'expresion empirique $C = \frac{(n-1)}{d}$ qui, quoique manquant de base théorique, remplit cependant à certain point les conditions de la for-

mule précédente et est surtout employée dans la Chimie pour calculer les équivalents de réfraction des éléments et des composés [1].

On possède assez peu de données expérimentales pour contrôler ces deux expressions appliquées à diverses substances; en différents états les travaux de M. Lorenz et de M. Prytz fournissent en tout dix-sept corps, appartenant à la Chimie organique (à l'exception de l'eau et du sulfure de carbone); ces savants ont déterminé l'énergie réfractive à l'état liquide à 10° et à 20° et comparé celle-ci à l'état de vapeur à 100°. M. Lorenz conclut de ces recherches (faites avec précision jusqu'à la cinquième décimale) que, quoiqu'il y ait une très grande variation dans le poids spécifique quand une substance passe de l'état liquide à l'état gazeux, cependant la proportion entre la réfraction et la densité (ou mieux, le second membre des formules mentionnées ci-dessus) s'approche sensiblement d'une quantité constante, les écarts montant au plus à 5 pour 100 dans le cas de l'acétate d'éthyle, et il paraît aussi que la formule théorique répond mieux à cette condition que l'autre.

J'ai tâché de faire servir aussi mes expériences à un tel examen, quoique, leur exactitude étant beaucoup moindre, on ne puisse s'attendre à un accord parfait au même degré que celui qu'a obtenu M. Lorenz; les résultats du calcul sont consignés dans la Table, dans des colonnes spéciales indiquées par les formules. Leur inspection fait encore voir que la formule empirique, dans la plupart des cas, laisse beaucoup plus à désirer, pour représenter une quantité constante, que celle déduite de la théorie de la lumière. Le protoxyde d'azote et l'éthylène montrent cependant un écart marqué.

On pourrait, dans le cas du dernier, tâcher de l'expliquer par une plus grande inexactitude de l'observation, faite à une température très voisine du point critique. On peut s'en assurer en calculant l'équivalent de réfraction de l'éthylène (en multipliant l'énergie réfractive par le poids moléculaire) et le comparant à celui qu'on obtient par addition des équivalents de réfraction des éléments composants [2]. Ainsi l'on a

Équivalence de réfraction : $C^2H^4 = 0,821 \times 28 = 8,29$.
Équiv. de réfraction : $2C +$ équiv. de réfraction $4H = 4,86 + 4,08 = 8,94$.

---

(1) *Voir* l'article *Lumière*, dans le *Dictionnaire de Chimie* de Würtz.

(2) Il est évident que l'équivalent de réfraction d'un même élément ou composé

Cette concordance est d'autant plus remarquable, que les théories chimiques modernes ont fait considérer dans l'éthylène les deux atomes de carbone comme combinés par deux affinités, et dans cette supposition il faut encore augmenter la valeur de l'équivalent de réfraction du carbone d'une quantité déterminée [1] (0,52), ce qui causerait un désaccord entre l'expérience et le calcul. Il faut donc admettre que celle-ci ne justifie pas les considérations théoriques à l'égard de la constitution de la molécule de l'éthylène.

Je n'ai pas admis dans la Table les indices de réfraction de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique liquides, parce qu'on ne les connaît pas pour l'état gazeux. Cependant, ceux que j'ai déterminés ne sont pas inutiles, parce qu'on en peut déduire l'équivalent de réfraction de l'hydrogène dans ces composés, ce qui permet de vérifier une remarque de M. Gladstone relative aux différentes valeurs que prend cet équivalent dans différentes combinaisons.

TABLEAU II. — *Équivalents de réfraction des halogènes et de leurs combinaisons avec l'hydrogène.*

SUBSTANCES.	$\frac{M(n-1)}{d}$.		DIFFÉRENCE.	$\frac{M(n^2-1)}{(n^2+2)d}$.		DIFFÉRENCE.	REMARQUES.
	Observé.	Calculé		Observé.	Calculé		
HCl.....	10,9	10,8	0,1	6,9	6,9	0,0	M représente le poids moléculaire.
Cl.....	9,6	9,5	0,1	6,0	5,9	0,1	
HBr.....	16,2	16,3	0,1	10,0	9,7	0,3	L'équivalent de réfraction de Br a été calculé par le composé $C^2H^4Br^2$, celui de l'iode par C^2H^6I.
Br.....	15,3	15,3	0,0	8,79	8,61	0,2	
HI.....	26,3	26,2	0,1	15,5	15,2	0,3	
I.....	»	24,9		»	14,3		

peut avoir deux valeurs distinctes, puisque l'on peut les calculer avec les deux formules. C'est surtout M. Landolt qui, dans un travail considérable, récemment publié, a fait ces calculs pour les deux cas, pour un grand nombre de composés et d'éléments. Ainsi, avec la formule théorique, on a l'équivalent de réfraction de C = 2,43 et de H = 1,02; avec l'autre, on a C = 4,86 et H = 1,29; mais, en employant ceux-ci dans le même calcul, la concordance est moindre (18,94 et 14,88).

[1] Cette augmentation ressort des travaux de M. Brühl dans les *Annales de Liebig*, t. CC; 1879.

Dans les colonnes marquées *Observé*, on trouve les nombres directement calculés par les données de l'expérience [1] et dans celles portant au-dessus *Calculé* les nombres obtenus en introduisant dans la formule chimique du composé les valeurs de l'équivalent de réfraction des éléments, déterminés au moyen d'autres composés par Landolt, Brühl, etc. Il en résulte qu'en prenant les différences entre l'équivalent de réfraction du composé et l'un de ces éléments, on obtient celui de l'autre, c'est-à-dire, dans le cas présent, de l'hydrogène. Ainsi l'on a :

	$\frac{M \times (n-1)}{d}$.	$\frac{M \times (n^2-1)}{(n^2+2)d}$.
HCl — Cl.....	10,9 — 9,6 = 1,3	6,9 — 6 = 0,9
HBr — Br.....	16,2 — 15,3 = 0,9	10,0 — 8,79 = 1,21
HI — I.....	26,3 — 24,9 = 1,4	15,5 — 14,3 = 1,2
Valeur moyenne pour H.....	1,2	1,10
Valeur obtenue par d'autres composés.	1,3	1,04

On peut en conclure que la valeur de l'équivalent de réfraction s'accorde assez bien avec celle calculée par d'autres combinaisons et que la remarque de M. Gladstone, admettant pour cette valeur de H dans les hydracides une autre quantité (3,5), ne se vérifie pas dans le cas des trois acides examinés ici. C'est qu'on les avait observés en solution, et il a été déjà dit, plus d'une fois, que le dissolvant exerce une influence différente sur l'indice et sur la densité. Voilà pourquoi mes expériences avec ces corps liquides, mais non dissous, sont plus propres à faire connaître l'équivalent de réfraction de l'hydrogène combiné.

Appendice. — L'efficacité de la méthode du microscope pour déterminer l'indice ressort d'une façon particulière, dans le cas du brome, liquide très opaque, même en couches minces, et qu'on ne pourrait traiter d'une autre manière pour atteindre le but proposé. Je construisis un récipient, tout simplement en plaçant deux pièces de verre à faces parallèles, horizontalement et séparées

[1] Il fallait connaître, pour effectuer ce calcul, nécessairement les poids spécifiques de BrH et de IH, à l'état liquide, ce qui ne pouvait se faire avec la pompe de Cailletet, parce que le mercure était attaqué. Cependant, j'ai déterminé par une méthode spéciale les valeurs 1,63 (BrH) et 2,27 (IH) à 12°.

entre elles par une troisième pièce de verre très mince (comme on en emploie pour les préparations microscopiques). Elle était transpercée au milieu et recevait là une gouttelette de brome, qui s'étendait en lame liquide entre les deux surfaces, fermées sur le côté par un peu de mastic. Auparavant, on avait déterminé la hauteur de ce petit récipient (comme à l'ordinaire); elle mesurait $0^{mm},33$. On pouvait parfaitement distinguer avec le microscope les images d'objets, vus à travers le brome; on observa un déplacement apparent de $0^{mm},12$ et l'on en déduisit comme indice de réfraction 1,571 à la température de 13°, comme résultat moyen de plusieurs observations.

J'étendis aussi ces recherches à quelques combinaisons organométalliques, qui sont spontanément inflammables à l'air et dont l'indice n'a pas été examiné. Le récipient ordinaire fut réuni à un tube de forme convenable pour le remplir, par distillation, avec le composé liquide, préparé séparément d'après la méthode usuelle, et dont quelques gouttes étaient suffisantes.

Voici les résultats pour la raie D du spectre :

	n.	Température.
Zinc-éthyle.....	1,485	12°,5
Zinc-méthyle.....	1,474	14°
Aluminium-éthyle	1,480	6°,5
Aluminium-méthyle.....	1,432	12°

Si l'on compare ces valeurs à celles d'autres composés métalliques non inflammables, comme par exemple le tétrachlorure d'étain ($SnCl^4$), $n = 1,5225$ (pour la raie B du spectre de l'hydrogène), on peut en tirer la conclusion qu'une substance ayant un indice de réfraction très élevé n'est pas nécessairement combustible, l'opinion contraire ayant été énoncée quelquefois.