

De l'action de la chaleur sur les substances cristallisées,

par M. ER. MALLARD.

Après avoir étudié, à mon point de vue, les modifications si curieuses, signalées pour la première fois par M. Klein, que l'action de la chaleur fait subir à la structure interne des cristaux de boracite, j'ai eu l'idée de suivre des yeux sous le microscope la marche du phénomène. A cet effet je me suis servi de deux appareils distincts. L'un d'eux est simplement un microscope polarisant à faible grossissement, pourvu d'un prisme de 45° renvoyant l'image horizontalement. L'objectif est à très long foyer, de sorte qu'entre la distance assez grande qui le sépare de l'objet on peut intercaler deux écrans métalliques portant des ouvertures vitrées. L'objet est placé entre deux lames de verre qui reposent elles-mêmes sur une lame métallique, percée d'un orifice circulaire. La lame métallique horizontale est portée par un support spécial et peut être chauffée, par des becs Bunsen, à ses deux extrémités qui sont à une distance convenable de l'axe du microscope. On peut accroître l'intensité du chauffage en dirigeant directement sur la lame de verre le dard horizontal ou faiblement incliné d'un autre bec Bunsen. Le polariseur, protégé par un écran vitré, est placé assez loin au dessous de l'objet pour qu'il n'ait pas à redouter l'action de la chaleur.

L'emploi de cet appareil dans lequel la lame cristalline repose sur une lame de verre est indispensable lorsque l'action de la chaleur peut provoquer une décrépitation de la substance. On peut d'ailleurs y porter la température, d'une façon graduée, jusque vers 600° ou 700° . Malheureusement, tel au moins que je l'avais disposé pour mes recherches, il ne permet pas de mesurer la température à laquelle la lame cristalline est portée.

Lorsque celle-ci ne subit pas de décrépitation et qu'elle peut être tenue verticalement au bout d'une pince, on peut

employer un autre appareil qui n'est que celui qu'a jadis disposé M. Des Cloizeaux pour l'observation, sur des lames cristallines plus ou moins chauffées, des phénomènes produits par la lumière convergente. J'ai seulement remplacé le microscope à lumière convergente par un microscope à lumière parallèle. On sait d'ailleurs que dans le microscope de M. Des Cloizeaux la lame cristalline, suspendue au bout d'une pince verticale, est placée dans une étuve rectangulaire plate dont les deux extrémités sont chauffées par des lampes à alcool que je remplaçais par des becs Bunsen. Dans l'étuve et de chaque côté de la lame sont placées les boules de deux thermomètres à mercure, de sorte qu'on peut mesurer jusque vers 350° la température avec quelque exactitude.

On peut aussi enlever l'étuve en laissant la lame cristalline au bout de la pince, et diriger sur elle le dard d'un bec Bunsen ou même d'un chalumeau à gaz. Mais cette disposition est peu utile, car en général, dans ces conditions, la lame devient incandescente, et les phénomènes produits par la lumière polarisée qui la traverse cessent d'être visibles.

Tous les minéralogistes connaissent les importantes recherches de M. Des Cloizeaux sur les variations que les propriétés optiques des cristaux éprouvent sous l'influence de la chaleur (1). Pour constater ces variations, M. Des Cloizeaux s'est naturellement adressé à l'observation de l'angle des axes optiques, et a dû surtout étudier les lames cristallines dans la lumière convergente. Me proposant plus spécialement l'étude des modifications introduites par la chaleur dans la structure interne, j'observe surtout en lumière parallèle, de manière à pouvoir embrasser d'un coup d'œil les modifications qui se produisent à chaque instant dans les divers points de la lame cristalline.

On suit très commodément ces modifications et on en ap-

(1) *Nouvelles recherches sur les propriétés optiques des cristaux naturels ou artificiels et sur les variations que ces propriétés éprouvent sous l'influence de la chaleur* (Mém. Inst. Savants étrangers, t. XVIII, p. 511).

précie même en général très bien la nature en observant les variations qu'elles apportent dans la teinte de la lame placée entre deux nicols croisés. Il va sans dire que lorsque, comme il arrive souvent, la lame présente des plages ayant des propriétés optiques différentes, on suit les variations simultanées des teintes de chacune de ces plages. Il est aussi souvent très utile de placer côte à côte, sur le porte-objet, des lames d'une même substance taillées dans des sens différents ; on peut ainsi juger des variations qu'un même degré de température apporte dans le retard que subissent les vibrations qui traversent la substance suivant des directions de propagation différentes.

On peut apporter quelque précision dans ce procédé très commode d'observation en fixant, avant d'appliquer la chaleur, la position de la teinte de la lame dans l'échelle de Newton.

Je suis bien loin d'avoir terminé les recherches que j'ai entreprises, car le champ est très vaste. En communiquant à la Société les faits que j'ai observés jusqu'à ce jour et qui m'ont paru de nature à l'intéresser, je la prie de considérer mon travail comme un simple essai. J'espère pouvoir le compléter et avoir l'occasion de revenir devant elle sur le même sujet.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CRISTAUX PSEUDO-SYMÉTRIQUES.

I. CHANGEMENTS D'ÉTAT.

1° *Boracite.*

Si l'on prend une lame mince de boracite taillée parallèlement à une face du dodécaèdre, on sait que cette face montre 6 espèces de plages distinctes, parmi lesquelles il y en a une perpendiculaire à la bissectrice positive et une autre à la bis-

sectrice négative. Si l'on suit dans l'étuve les modifications qu'une température de plus en plus élevée produit dans les teintes de ces deux plages, on voit qu'elles descendent l'une et l'autre, quoique un peu inégalement.

Dans l'une des lames observées, l'épaisseur était telle que l'on avait, ε étant l'épaisseur de la lame, α , β , γ les trois indices principaux

Plage positive.

Plage négative.

Bleu du deuxième ordre.

Pourpre du deuxième ordre.

$$\varepsilon(\alpha - \beta) = 122$$

$$\varepsilon(\beta - \gamma) = 105$$

Ces nombres que je donne tels que je les ai déterminés par l'observation de la lame seule ou doublée de micas quart d'onde ne s'éloignaient pas beaucoup de la vérité, car on en tire

$$\operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{\beta - \gamma}{\alpha - \beta}} \text{ d'où } V = 40^{\circ}5$$

tandis que M. Des Cloizeaux a observé $V = 41^{\circ}8$.

A la température de 300° environ, on a :

Plage positive.

Plage négative.

Jaune.

Jaune orangé,

$$\varepsilon(\alpha' - \beta') = 95$$

$$\varepsilon(\beta' - \gamma') = 90$$

on voit que $\alpha - \beta$, et $\beta - \gamma$ ont diminué l'un et l'autre, mais que la plus grande de ces deux différences a diminué plus que la plus petite; il en résulte que V a augmenté légèrement, car les nombres précédents donneraient $V = 44^{\circ}3$. Toutefois cette augmentation de V est assez petite pour que M. Des Cloizeaux qui n'a pas observé au-dessus de 75° ne l'ait pas remarquée. On voit, par cet exemple, que la constance ou la faible variation de l'angle des axes n'est pas toujours une preuve de la constance des propriétés optiques.

A 300° , la lame est encore colorée des teintes les plus vives, lorsqu'un phénomène brusque se produit. On voit apparaître comme une goutte d'encre attaque la lame par la partie qui,

en vertu de sa position s'échauffe la première, et se répand ensuite sur toute sa surface en éteignant complètement toutes les couleurs. La lame paraît ensuite absolument noire entre les nicols croisés. Elle n'a cependant perdu en rien sa transparence, car entre les nicols parallèles elle laisse passer la lumière comme auparavant, et si l'on superpose une lame sensible, entre les nicols croisés, la lame cristalline n'en modifie nullement la teinte. La lame de boracite est donc devenue subitement et parfaitement uniréfringente pour toutes les couleurs.

Cette uniréfringence persiste sans modification si on élève la température depuis 300° jusqu'à celle qui produit la fusion du minéral. Si on abaisse la température, on voit à 300° le phénomène inverse se produire; les couleurs apparaissent sur le côté de la lame qui, par sa position, doit se refroidir le plus vite, puis on dirait qu'un rideau se tire brusquement pour laisser apparaître dans tout leur éclat les vives couleurs de la lame.

Il est intéressant de constater quelles sont les couleurs qui réapparaissent ainsi. Ce sont exactement celles qui caractérisaient, avant l'action de la chaleur, les six plages de la lame. Si la température a été poussée fort au-dessus de 300° , ces couleurs sont très fortement enchevêtrées et la lame se couvre de bandelettes hémitropes, ainsi que je l'ai décrit dans une précédente communication. Mais si l'on a dépassé de quelques degrés seulement la température critique de 300° , la configuration des diverses plages ne paraît pas changer d'une manière très considérable.

On peut reproduire indéfiniment ce phénomène avec la même lame. La température du point de passage reste toujours la même soit qu'on passe de l'uniréfringence à la biréfringence, soit qu'on effectue le passage en sens inverse. Je me suis attaché à déterminer la température θ de ce point de passage avec toute la précision que comportait la disposition de l'étuve que j'avais entre mes mains. J'ai trouvé avec un petit thermomètre à air $\theta = 310^{\circ}$. Une série de détermina-

tions faites avec un thermomètre à mercure m'a donné une moyenne de 298° avec de très faibles écarts de 1° en plus ou en moins. Jusqu'à ce qu'on ait effectué une mesure plus précise, faite dans de meilleures conditions, on peut adopter 300° en nombre rond.

Le phénomène ne dépend d'ailleurs ni de l'orientation de la lame observée, ni de son épaisseur. Si l'on place sur le porte-objet diversés lames d'épaisseurs très différentes et taillées parallèlement aux faces du cube, de l'octaèdre ou du dodécaèdre, on voit toutes les lames devenir uniréfringentes exactement au même instant.

On peut donc regarder comme démontré que la boracite, qui est biréfringente au-dessous de 300° devient subitement uniréfringente au-dessus de cette température, et garde ensuite cet état jusqu'à la fusion. Il se produit ainsi à 300° , dans la boracite un changement d'état qui, pour rester tout à fait interne et ne se manifester par aucun phénomène extérieur, n'en est pas moins du même ordre, et est soumis aux mêmes lois de réversibilité que le changement d'état de l'eau à la température de 0° .

Il n'est pas douteux que ce changement d'état ne s'accompagne d'une certaine dépense positive ou négative de chaleur, et il y aurait un réel intérêt à la constater et à la déterminer. J'espère être prochainement en mesure de faire cette observation assez délicate.

Il est à remarquer que ce changement d'état, si brusque qu'il soit lorsque la température du point de passage est atteinte, est cependant comme préparé par la diminution graduelle et très notable qui se produit dans l'énergie de la biréfringence à mesure que la température s'élève.

2^o *Sulfate de potasse.*

Après avoir observé dans la boracite le curieux changement d'état qu'elle éprouve à 300° , j'ai cherché si d'autres substances ne présentaient pas le même phénomène. J'ai

constaté que le sulfate de potasse anhydre est dans ce cas.

On sait que ce sel est pseudo-sénaire, l'angle des faces m étant de $120^{\circ}24'$ (Mitsch.). Les cristaux ont habituellement la symétrie pseudo-sénaire, et ils sont constitués intérieurement par des groupements analogues à ceux de l'aragonite, mais dont les éléments sont bien plus nettement séparés et délimités qu'ils ne le sont dans ce minéral.

La bissectrice aiguë positive est parallèle à l'axe pseudo-sénaire; le plan des axes optiques est parallèle à h' , et $2V = 66^{\circ}54'$. M. Des Cloizeaux a remarqué que l'angle des axes dans l'air augmente de 10° lorsqu'on élève la température de 17° à 156° .

Lorsqu'on chauffe les cristaux, ils décrépitent fortement; les fragments produits par cette décrépitacion présentent de nombreuses hémitropies parallèles à m , comme je l'ai indiqué dans ma précédente communication, et en général ils ne décrépitent plus lorsqu'on les chauffe de nouveau. La substance ne fond qu'à une température extrêmement élevée; la matière fondue et refroidie se réduit en menus fragments au moment de la solidification; chacun de ces fragments présente les mêmes macles multipliées que celles que l'on rencontre dans les fragments provenant de la décrépitacion des cristaux.

Si, après avoir taillé une lame parallèle à l'axe pseudo-sénaire et perpendiculaire à la bissectrice négative, on la place sur le porte-objet du microscope, on en voit la teinte baisser très lentement; vers 400° de fortes décrépitacions se produisent, la lame est brisée en menus fragments. Si on prend un de ces fragments, on observe qu'il a contracté de nombreuses hémitropies dont les plans, perpendiculaires à la lame, se croisent dans des angles de 30° ou de 60° . Si on continue à chauffer ce fragment qui ne décrépité plus en général, on observe qu'à une certaine température, que nous essaierons de préciser tout à l'heure, on voit comme une tache noire envahir la lame et persister aux températures plus élevées. Cet obscurcissement subit de la lame ne se produit d'ailleurs

qu'entre les nicols croisés, et il suffit de rendre les deux nicols parallèles pour constater que la lame cristalline a conservé toute sa transparence. Si on laisse refroidir la lame, on voit, à un certain moment qui se fait d'autant plus attendre que la température a été portée plus haut, la lame reprendre subitement sa couleur primitive entre les nicols croisés, et cette teinte s'élever ensuite graduellement à mesure que la température baisse.

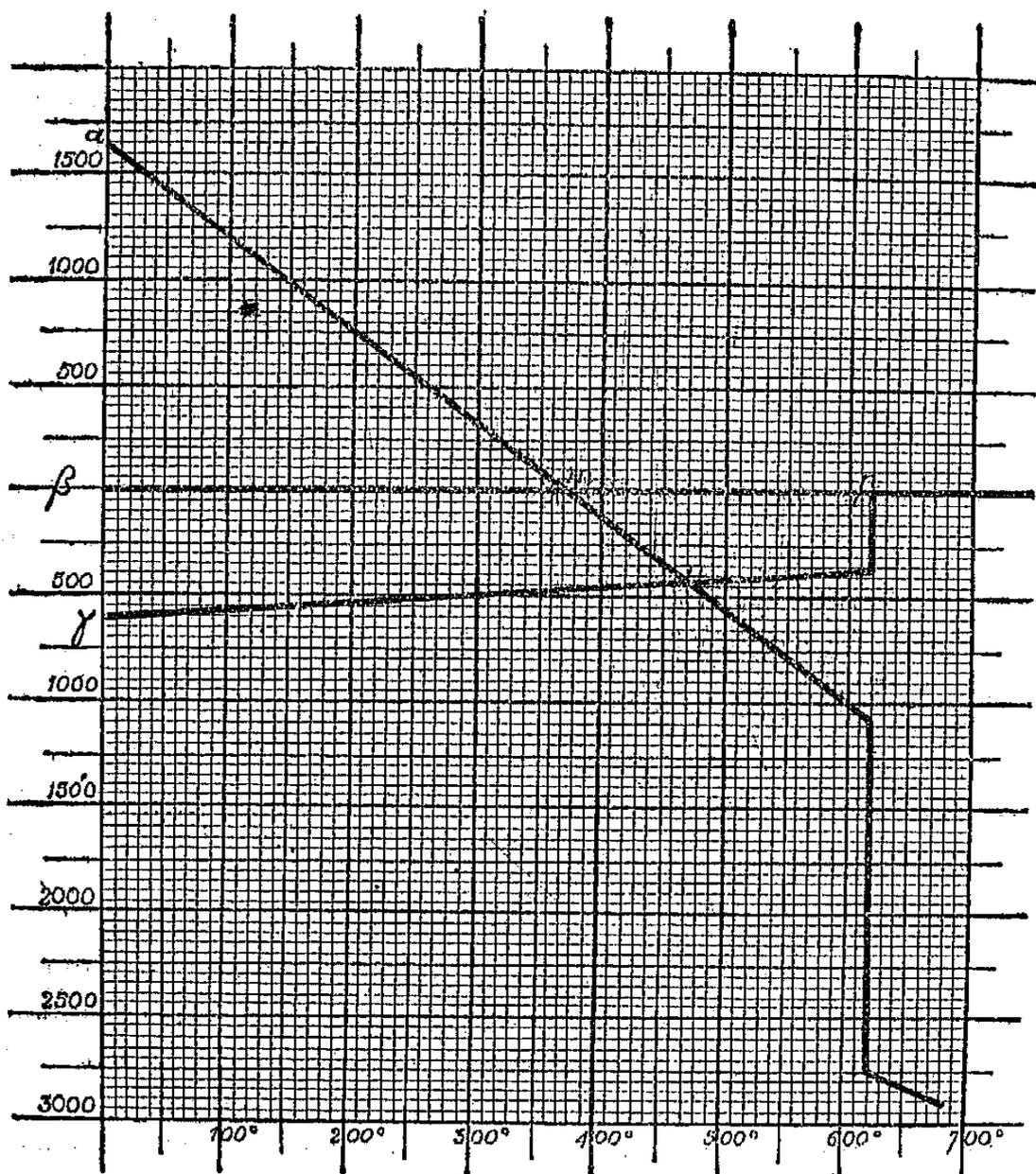
Ainsi, de même que la boracite devient uniréfringente à 300° , les deux axes d'élasticité optique du sulfate de potasse qui sont contenues dans le plan de la base deviennent égaux entre eux à une certaine température θ et restent égaux à des températures plus élevées. Pour savoir quelle est alors la nature de l'ellipsoïde d'élasticité du sulfate, il faut étudier l'action de la chaleur sur une lame parallèle à l'axe.

Si l'on place sur le porte-objet une lame parallèle à l'axe et normale à la bissectrice négative, on voit la teinte baisser avec une singulière rapidité ; à une certaine température, la teinte est noire et le retard $\alpha - \beta = 0$. Pour des températures plus élevées la teinte monte, mais on constate que la lame a changé de signe, et que la vibration la plus lente, qui était dirigée suivant l'axe, est maintenant dirigée perpendiculairement. A une température très peu plus élevée que celle où $\alpha - \beta$ est devenu égal à zéro en changeant de signe, la lame décrépète violemment et les observations sont interrompues.

Si l'on met côte à côte sur le porte-objet deux fragments provenant de la décrépitation, l'un d'une lame parallèle à l'axe et normale à la bissectrice négative, l'autre d'une lame normale à l'axe et perpendiculaire à la bissectrice négative, et si on les chauffe ensemble, on voit la teinte des deux lames baisser, mais avec une rapidité fort inégale. A un certain moment la lame parallèle est presque noire, puis elle reprend sa couleur en changeant de signe, et sa teinte monte alors avec l'élévation de la température. A un certain moment, la lame normale devient subitement noire et, au même instant (ou à

des intervalles de temps extrêmement courts et évidemment attribuables à l'inégalité de température des deux fragments toujours très inégalement épais), on voit la lame parallèle passer brusquement et avec une extrême rapidité, par toutes les couleurs successives du spectre, pour s'arrêter à une teinte qui diffère d'environ une longueur d'onde de celle qui existait au moment où a commencé à se produire ce curieux phénomène.

Fig. 1.



Il résulte de ces faits que l'on peut représenter par le diagramme suivant les variations que la chaleur produit dans les cristaux de sulfate de potasse. Si, l'on prend pour abscisses les températures, et si (fig. 4), au-dessus d'une ligne horizontale que l'on considérera arbitrairement comme représentant l'indice β de la vibration horizontale parallèle à g^1 , on porte des longueurs représentant $\alpha - \beta$ (α étant l'indice de la vibration verticale), et au-dessous de la même droite des longueurs représentant $\beta - \gamma$; la série des premiers points représentera une courbe, que nous pouvons provisoirement supposer être une droite, qui viendra couper la ligne des β en un certain point m . La série des seconds points pourra être représentée par une droite beaucoup moins inclinée que la première, mais en sens contraire, et qui la rencontrera en un point n .

Depuis la température 0 jusqu'à la température θ_m correspondant au point m , le sulfate de potasse reste biaxe; la verticale reste toujours la bissectrice positive, mais elle est d'abord la bissectrice aiguë, et devient ensuite la bissectrice obtuse.

A la température θ_m , le cristal est uniaxe négatif ou plutôt il devient successivement uniaxe pour chacune des couleurs du spectre; l'axe optique est horizontal et parallèle à h^1 .

Entre les températures θ_m et θ_n le cristal est biaxe, l'axe moyen d'électricité étant vertical, la bissectrice positive, d'abord aiguë puis obtuse, étant parallèle à g^1 .

A la température θ_n , le cristal est uniaxe positif, ou plutôt il devient successivement uniaxe pour chacune des couleurs du spectre; l'axe optique est horizontal et parallèle à g^1 .

Au-delà de θ_n le cristal est biaxe; l'axe moyen d'élasticité est horizontal et parallèle à h^1 . La verticale est la bissectrice positive, d'abord obtuse, puis aiguë.

A une certaine température θ_p , les deux axes d'élasticité horizontaux deviennent subitement égaux pour toutes

les couleurs; en même temps l'axe d'élasticité vertical subit une augmentation considérable, et, au-dessus de cette température, le sulfate de potasse est devenu réellement uniaxe négatif, l'axe optique étant vertical. Au-dessous de θ_p , le sulfate de potasse est donc biaxe; au-dessus de cette température, il est uniaxe. La température θ_p joue donc pour le sulfate de potasse, le même rôle que celle de 300° pour la boracite; c'est une température correspondant à un changement d'état réversible.

On peut essayer de préciser la forme du diagramme de la figure 1.

A cet effet, on chauffe dans l'étuve une lame parallèle à l'axe et normale à la bissectrice négative, et on note les variations simultanées de la température et de la teinte que prend la lame entre les deux nicols croisés. Au moyen de la teinte on peut évaluer approximativement, grâce à l'échelle de Newton, les variations de $\varepsilon(\alpha - \beta)$, ε étant l'épaisseur inconnue de la lame.

On constate ainsi que les variations de $\varepsilon(\alpha - \beta)$, telles qu'on peut les déduire approximativement de celles de la teinte, sont sensiblement proportionnelles aux variations de la température, comme le montre le tableau suivant :

θ	$\varepsilon(\alpha - \beta)$ en cent millièmes de millimètres.	
	Observé.	Calculé.
30° Vert du 3 ^e ordre.....	140.6	140
50° Bleu verdâtre.....	134	133
80° Violet.....	113	120
100° Pourpre.....	110	112
125° Rouge vineux.....	107	102
140° Orangé.....	100.0	98
150° Jaune lég ^t orangé.....	95.0	92
160° Jaune.....	91.0	89
175° Jaune lég ^t verdâtre.....	87.5	83
200° Vert.....	80.0	72

215° Bleu pâle.....	72.5	68
220° Bleu.....	66.0	64
230° Indigo.....	59.0	60
245° Violet.....	57.5	54
262° Rouge orangé.....	50.0	48
275° Orangé.....	47.5	43
280° Jaune orangé.....	42.5	40
287° Jaune.....	35.0	38
300° Jaune pâle.....	30.0	32
312° Blanc jaunâtre.....	26.0	27

Les valeurs de $\varepsilon (\alpha - \beta)$ calculées l'ont été avec la formule

$$\varepsilon (\alpha - \beta) = 173 - 0.455 t \quad (1).$$

Pour une lame d'épaisseur 1, et à 0°, on a

$$\alpha - \beta = 1.497 - 1.4935 = 0.0035.$$

Cette équation, combinée avec la précédente, nous donne

$$\alpha - \beta = 0.035 - 0.000093 t.$$

Si l'on chauffe dans l'étuve une lame normale à l'axe vertical, on trouve, par le même procédé d'observation, que $\beta - \gamma$ décroît encore à peu près proportionnellement à la température, mais la décroissance est beaucoup moindre que pour la lame parallèle à l'axe. On trouve la formule

$$\beta - \gamma = 0.0015 - 0.000000326 t.$$

On déduit facilement de ces équations (qui ne sont, bien entendu, que des approximations, en attendant des mesures plus précises), que la température θ_m pour laquelle est réalisée l'uniaxie négative, que nous appellerons transitoire, est sensiblement égale à 380°. La température θ_n , pour laquelle est réalisée l'uniaxie transitoire positive, est sensiblement égale à 490°. Enfin, d'après la teinte, correspondant à $\alpha - \beta$, pour laquelle se fait le changement d'état, on peut placer entre

(1) Il est clair que tous ces calculs ne sont qu'approximatifs, puisque nous négligeons la dilatation de la lame et la dispersion cristalline. Il est cependant intéressant de voir qu'en somme ce procédé d'observation si simple et si commode n'est pas aussi grossier qu'on pourrait le croire.

600 et 650° la température du changement d'état, qui amène brusquement le cristal à être rigoureusement sénario, et optiquement uniaxe négatif. A ce moment $\beta - \gamma$ s'élève brusquement, comme on l'a vu, et la différence entre l'indice ordinaire et l'indice extraordinaire du cristal uniaxe, prend une valeur à peu près égale à 0.07 qui croît ensuite avec la température.

Le sulfate de potasse n'est uniaxe négatif qu'au-dessus de 650°, comme les cristaux de boracite ne sont cubiques qu'au-dessus de 300°.

Cependant on a signalé des cristaux de sulfate de potasse qui sont uniaxes à la température ordinaire. Ces cristaux sont positifs différant ainsi essentiellement de ceux qui ne subsistent qu'à une température élevée et qui sont, comme on vient de le voir, négatifs. J'ai eu l'occasion d'en étudier quelques lames normales à l'axe, qui faisaient partie de la collection de Sénarmont. Elles sont à peu près uniaxes vers le centre, mais sur les bords on voit des bandelettes normales aux côtés de la lame hexagonale, et qui montrent des axes très rapprochés dont le plan s'ouvre perpendiculairement, soit à l'un des côtés de la lame, soit à un autre. Il ne me paraît pas douteux que la quasi uniaxie de ces lames ne soit due simplement à des croisements de lames biaxes (1).

3° Nitre.

Les changements d'état que j'ai observés dans deux substances différentes, la boracite et le sulfate de potasse,

(1) Que l'on regarde les lames de sulfate de potasse, uniaxes à la température ordinaire comme produites par des croisements ou comme attestant un dimorphisme de la substance, il n'en est pas moins vrai que l'existence à la même température, de cristaux ayant la même forme extérieure, mais dont les uns sont uniaxes, tandis que les autres sont biaxes, ne fait admettre par personne que les cristaux uniaxes sont seuls réguliers et que la biaxie des autres est due à une sorte de trempe. C'est cependant une conclusion analogue qu'admettent un certain nombre de savants pour les cristaux pseudo-cubiques, tels que l'alun, le grenat, etc.

rappellent les changements d'état que l'on connaît depuis longtemps dans d'autres substances, telles que le soufre, le nitre, l'aragonite. Il y a cependant des différences importantes qui sont elles-mêmes très intéressantes à noter. Je les ferai mieux sentir en étudiant une de ces substances en particulier, et je choisirai naturellement celle dont l'observation est la plus aisée, le nitre.

Les particularités de cristallisation du nitre ont été l'objet d'un très beau mémoire de Frankenheim (1). L'éminent observateur y a montré que lorsqu'on dépose sur le porte-objet d'un microscope une goutte d'une dissolution concentrée de nitre, il se forme tout d'abord des cristaux rhomboédriques, isomorphes avec ceux de calcite. A un certain moment il se produit en outre des baguettes rhombiques prismatiques, qui s'éteignent suivant leur longueur. Les rhomboèdres peuvent subsister fort longtemps, mais dès qu'ils viennent à être touchés, ce qui leur arrive le plus souvent, par une baguette rhombique, ils perdent subitement leurs brillantes et uniformes couleurs de polarisation, pour se teindre de couleurs bigarrées, et ils cessent de s'éteindre régulièrement suivant la bissectrice de leur rhombe. Ils ont été brusquement transformés en cristaux rhombiques (2).

Ces faits montrent que le nitre est réellement dimorphe, en ce sens qu'il peut se présenter, à la température ordinaire, sous deux formes incompatibles. Seulement à cette température l'une des formes est stable, et l'autre ne l'est pas.

Frankenheim a fait en outre cette remarque importante qu'à une température voisine du point de fusion, les cristaux prismatiques subissent une modification profonde et se transforment en un agrégat de parties cristallines, s'éteignant dans des sens différents, tandis que les cristaux rhomboédri-

(1) *Ueber die Isomerie bei dem Salpetersauren Kali und dem Kohlen-sauren Kalk.* (*Ann. Pogg.* 92, p. 351; 1854).

(2) Je m'étonne que cette belle expérience, si facile à répéter, et qui se prêterait très bien à la projection, ne soit pas plus rappelée dans les cours.

ques restent inaltérés. Il en avait conclu, avec toute vraisemblance d'ailleurs, que les cristaux prismatiques changent d'état à une température voisine du point de fusion et se transforment en cristaux rhomboédriques.

Avec les instruments que nous possédons maintenant, il est facile de s'assurer que les choses se passent bien ainsi, et aussi d'ajouter quelques détails aux faits si bien observés par Frankenheim.

Si l'on chauffe une lame perpendiculaire à l'axe pseudo-sénaire d'un cristal prismatique, à une température voisine de celle de la fusion, elle devient grise entre les nicols croisés. A ce moment, elle est tout à fait plastique et on peut, sans la briser, la replier sur elle-même et la déplier. Si on la porte rapidement sous le microscope à lumière convergente, on voit qu'elle est devenue uniaxe négative; la croix noire et les anneaux sont très nets et très bien formés. L'uniaxie persiste quelque temps, mais elle devient de moins en moins nette; les anneaux pâlissent, la croix noire se disloque, et au bout de quelques heures, on ne retrouve aucun point de la lame où l'on puisse observer des courbes d'interférence nettement formées. En même temps, on constate que la lame a perdu sa plasticité.

Lorsqu'on fond sur une lame de verre, entre deux nicols croisés, une petite quantité de nitre et qu'on laisse solidifier la goutte, on voit que le centre reste noir et que les bords se teignent de couleurs plus ou moins vives. Frankenheim avait attribué ces phénomènes à une trempe de la matière brusquement refroidie. En réalité il n'en est rien, et ces colorations proviennent de l'état cristallin de la masse solide. Celle-ci est composée de fibres uniaxes négatives normales à la lame de verre vers le centre de la masse, et obliques à cette lame vers les bords, ce qui revient à dire que des fibres sont perpendiculaires à la surface de la masse fondue. Si, en effet, on laisse solidifier la goutte fondue sur le porte-objet du microscope Bertrand disposé pour la lumière convergente, on voit, au centre de la goutte, une croix noire et des anneaux

très bien formés avec un caractère négatif. Il y a d'ailleurs un fait qui montre nettement que la trempe est tout à fait étrangère au phénomène, c'est que si l'on continue l'observation, on voit, comme pour les lames devenues uniaxes, les anneaux s'effacer et disparaître complètement au bout d'une demi-heure environ. Les fibres uniaxes formées à haute température ont changé spontanément d'état en passant à la température ordinaire.

Tous ces faits doivent être rapprochés de l'observation importante faite par Frankenheim, que si l'on fond une assez grande quantité de nitre et si l'on observe la marche d'un thermomètre plongé dans le liquide pendant le refroidissement, on voit celui-ci rester presque stationnaire longtemps après le refroidissement, puis décroître ensuite régulièrement jusqu'à la température ordinaire.

En résumé, des deux formes cristallines du nitre, la forme rhombique est seule stable à la température ordinaire, quoique la forme rhomboédrique puisse y prendre naissance dans certaines conditions et y persister un temps plus ou moins long. A une température voisine de celle de la fusion (339°), la forme rhombique fait place à la forme rhomboédrique. Lorsque, par refroidissement, le nitre traverse cette température critique, la forme rhomboédrique ne passe pas subitement à la forme rhombique; la substance présente alors ce qu'on peut appeler une *surfusion cristalline*.

On sait que le soufre présente des phénomènes analogues à ceux que présente le nitre.

4° Aragonite.

Mitscherlich avait annoncé (1), en se fondant sur une expérience fort insuffisante, que l'aragonite calcinée se transforme en calcite. G. Rose (2) a démontré la réalité du fait, en obser-

(1) *Pogg. Ann.* 21, p. 157.

(2) *Pogg. Ann.* 42, p. 353.

vant que l'aragonite calcinée perd sa densité (2.93) pour prendre celle de la calcite (2.72).

Lorsqu'on essaie de constater cette transformation par l'étude des phénomènes optiques, on observe qu'à une température bien inférieure à celle qui commence à dégager l'acide carbonique de la calcite, les lames d'aragonite, normales à l'axe, se recouvrent d'un enduit blanchâtre qui rend la lame complètement opaque. Il est très vraisemblable que cet enduit est de la calcite, mais il est impossible de le constater par l'observation optique.

Résumé et Observations.

Parmi les substances bien certainement dimorphes que l'on connaissait jusqu'à présent, le nitre et le soufre présentent les propriétés suivantes :

La forme α , stable à la température ordinaire, fait place à une certaine température déterminée θ à la forme β , de sorte qu'au-dessus de cette température θ , la forme β existe seule. Au-dessous de θ la forme β ne se transforme pas immédiatement en α , et peut ainsi exister concurremment avec α ; mais elle est alors dans un état d'instabilité analogue à celui d'un liquide surfondu, et, au contact d'un cristal possédant la forme α , elle prend instantanément cette forme.

Mes observations montrent qu'il y a des substances qui présentent un dimorphisme analogue à celui du nitre et du soufre. Parmi ces substances, peut-être assez nombreuses, se trouvent la boracite et le sulfate de potasse, qui changent subitement de forme cristalline à une température déterminée, la forme α passant alors à la forme β . Mais, lorsque la température s'abaisse, la forme β n'est point susceptible d'éprouver ce que nous appellerons la surfusion cristalline; arrivée à la température du changement d'état, elle fait donc subitement place à la forme α . Il en résulte que les formes α et β ne peuvent pas coexister à la même tem-

pérature, et c'est ce qui explique que le dimorphisme de ces substances soit jusqu'à présent resté inaperçu.

Il est remarquable que, pour les corps dimorphes qui éprouvent, d'une manière en quelque sorte constante, la surfusion cristalline, les deux formes α et β sont très notablement différentes les unes des autres, de sorte que le changement d'état cristallin implique, non-seulement un changement dans la symétrie de la molécule, mais encore une altération assez importante dans les positions qu'occupent les centres de gravité des molécules. Pour les deux corps qui, d'après mes observations, changent de forme cristalline sans éprouver la surfusion cristalline, les deux formes α et β sont très voisines l'une de l'autre, de sorte que le changement d'état ne nécessite guère qu'un changement dans la symétrie de la molécule.

Il n'est pas sans intérêt de chercher à imaginer quelle peut être la nature des modifications qui entraînent ce changement de symétrie moléculaire. Cette symétrie a pour éléments non-seulement les positions des centres de gravité atomiques, mais encore le mode vibratoire de ces centres de gravité. On peut concevoir qu'il y ait une certaine relation, dans le système de la molécule, entre ces modes vibratoires et la force vive des vibrations qui définit la température. On peut ainsi comprendre que lorsque la température est arrivée à un certain point, le mode vibratoire de certains atomes soit forcé de changer, en entraînant un changement dans la symétrie moléculaire.

Les changements d'état physiques ne se font probablement pas eux-mêmes par une autre cause. Un corps solide fond parce que pour une intensité déterminée du mouvement vibratoire thermique, la molécule est forcée de prendre un mouvement de rotation autour de son centre de gravité; un corps liquide se réduit en vapeur lorsque ce centre de gravité est forcé en outre de prendre un mouvement de translation.

Quoiqu'il en soit de ces hypothèses, on voit qu'il existe bien certainement des substances dimorphes, c'est-à-dire

pouvant prendre deux formes cristallines différentes avec deux modes de symétrie différents. En général ces deux formes ne peuvent pas exister, au moins à l'état stable, à la même température. Telle est, je crois, la définition qu'il faudrait donner du vrai dimorphisme. Les deux formes du corps sont alors tout à fait comparables aux deux états physiques, solide ou liquide, qu'un même corps peut prendre suivant la température.

Il y a une autre espèce de dimorphisme qui n'est qu'un dimorphisme apparent, et qui est dû simplement à des groupements réguliers et submoléculaires d'un réseau dissymétrique. Dans le mémoire que j'ai publié en 1876 dans les *Annales des Mines*, j'ai eu le tort de confondre ces deux espèces de dimorphisme, ou plutôt de n'examiner que la seconde en laissant de côté la première, qui est la vraie.

Le dimorphisme apparent, dont le sulfate de potasse peut être considéré comme un exemple, est caractérisé par ce fait que les deux formes sont également stables à la même température; et par cet autre, que les propriétés physiques de la forme symétrique peuvent se déduire de celles de la forme dissymétrique, ce qui n'a pas lieu dans le vrai dimorphisme, ainsi que le montrent les propriétés optiques du sulfate de potasse vraiment uniaxe.

Il faut avouer que dans certains cas, comme celui de l'aragonite, la règle qu'on vient d'exposer ne lève pas toute difficulté. Il y aurait lieu de reprendre les observations de G. Rose sur l'aragonite; peut-être arriverait-on, avec les moyens d'investigation plus parfaits dont nous disposons, à faire une lumière plus complète sur les relations qui lient l'aragonite et la calcite.

II. CHANGEMENTS DANS LA STRUCTURE HÉMITROPIQUE.

J'ai soumis à l'action de la chaleur un grand nombre de substances pseudo-symétriques, dans l'espoir de retrouver d'autres exemples de changements d'état cristallin; cet espoir

a été jusqu'à présent déçu, soit que ce changement d'état ne soit pas susceptible de se produire, soit qu'il ne puisse se produire que pour des températures trop élevées pour être observées, ou pour des températures auxquelles on ne peut porter le corps sans le fondre ou le décomposer.

Mais, pour un très grand nombre des substances expérimentées, j'ai observé, sous l'influence de la chaleur, des modifications plus ou moins profondes dans la structure hémitropique, modifications analogues à celles que M. Klein a le premier observées dans la boracite. Je ne crois donc pas inutile de donner ici un compte-rendu sommaire de mes observations.

Pérowskite.

Je n'ai point étudié les cristaux de Pérowskite au point de vue de leur structure interne, sachant que d'autres observateurs devaient nous donner d'une manière précise la solution de cette question. Je me suis borné à constater que, sous l'influence de la chaleur, il se produit dans une lame mince, de nombreuses bandelettes hémitropes entièrement analogues à celles que la chaleur développe dans les lames de boracite. J'espérais constater sur les lames de Pérowskite un changement d'état analogue à celui que j'ai signalé dans la boracite. Je n'ai rien observé de semblable, et si ce changement d'état se produit, ce ne peut être qu'à une température où il est inobservable, au moins avec les moyens dont je disposais.

Au moment où j'écris ces lignes, je reçois un mémoire étendu de M. Ben Saude (1) sur la Pérowskite, et j'en dirai quelques mots.

M. Ben Saude avait observé avant moi l'influence de la chaleur sur la Pérowskite. Comme le faisaient prévoir les observations de MM. Des Cloizeaux et Baumhauer, M. Ben Saude a constaté que tous les cristaux de cette substance,

(1) *Ueber das Perowskit (Gekrönte Preisschrift)*, Göttingen, 1882.

qu'ils viennent de Zermatt, de l'Oural ou de l'Arkansas, sont optiquement biaxes. Les axes de l'ellipsoïde d'élasticité optique ont, dans tous les cristaux, la même orientation, et cette orientation est identique à celle que l'on observe dans les cristaux de boracite. Dans tous les cristaux, quelle qu'en soit la provenance, le plan des axes a la même orientation, et l'angle vrai des axes a aussi la même valeur, voisine de 90° , puisqu'il y a un axe optique normal à la face du cube (toujours comme dans la boracite), et que les plages des lames dodécaédriques qui ne sont point perpendiculaires à une bissectrice, s'éteignent à 45° de la diagonale.

Il est donc démontré que tous les cristaux de Pérowskite, quelle qu'en soit la provenance, ont exactement le même ellipsoïde d'élasticité optique, orienté de la même façon.

Il faut donc en conclure rigoureusement *et sans aucune hypothèse*, que cet ellipsoïde d'élasticité optique, ainsi que son orientation, est caractéristique de la Pérowskite, et qu'ainsi la structure intérieure de cette substance est rhombique et non cubique.

La conclusion de M. Ben Saude, que « la double réfraction de la Pérowskite est due à des changements produits dans la position originelle des centres de gravité au moment de la formation des cristaux, » me paraît ainsi en opposition absolue avec les observations, d'autant plus remarquables qu'elles étaient plus difficiles à faire, contenues dans son mémoire.

Il est vrai que M. Ben Saude s'appuie, pour établir son opinion, sur les modifications hémitropiques, que la chaleur fait subir aux lames de Pérowskite. Mais il résulte des observations de M. Ben Saude et des miennes, que si la chaleur modifie les contours des plages d'une même lame, elle ne change pas la nature cristallographique et optique des plages que cette lame peut présenter. Le phénomène est donc entièrement le même que celui qu'on observe avec la boracite et j'ai montré, dans une précédente communication, qu'il contredit l'opinion qu'admet M. Ben Saude.

Blende.

Dans le cours des observations consignées dans mon mémoire sur les anomalies optiques des cristaux, j'avais remarqué que tous les échantillons de blende sont plus ou moins biréfringents, et je ne doutais pas que la blende ne dût figurer dans les cristaux pseudo-cubiques. Je m'étais cependant abstenu de citer mes observations, parce que je n'avais pas réussi à déterminer la structure interne des cristaux.

L'an dernier, M. Hautefeuille (1) a annoncé ce fait très intéressant, que la blende peut se transformer, par l'application prolongée de la chaleur, en Würtzite.

M. Bertrand, qui a bien voulu me permettre de rendre compte ici de son observation, a constaté qu'une lame de clivage de Santander, portée pendant un temps très court à la très haute température du chalumeau à gaz, prend, après refroidissement, les plus vives couleurs de polarisation. La lame qui, avant la calcination, dépolarisait la lumière très nettement, mais en ne donnant que des teintes variant du gris au gris blanc, se trouve, après la calcination, partagée en un nombre plus ou moins grand de plages vivement colorées, en général très nettement délimitées, au moins dans les parties que la pince, qui tenait la lame, n'a pas garanties de la chaleur. En examinant ces plages en lumière parallèle et en lumière convergente, on constate que les unes montrent des anneaux très excentrés, avec un axe oblique au plan de la lame, et négatif comme celui de la würtzite. L'axe est incliné dans le plan normal à la lame qui passe par la petite diagonale du rhombe dodécaédrique auquel la lame est parallèle, et contient deux axes ternaires du cube. L'inclinaison de l'axe est dirigée en avant, dans certaines plages, en arrière dans d'autres.

Cela revient à dire que les axes optiques de ces plages sont parallèles à deux des axes ternaires du cube.

(1) *C.-R.*, 1881.

Les plages dont nous venons de parler s'éteignent naturellement suivant les diagonales du rhombe. Il y a encore des plages qui s'éteignent, les unes suivant une des arêtes du rhombe, les autres suivant l'arête adjacente; elles ne montrent ni axes, ni anneaux, en lumière convergente.

Ces faits prouvent que les plages de la lame correspondent aux quatre orientations d'un réseau à axe principal, dont l'axe vient coïncider successivement avec chacun des quatre axes ternaires du cube. Ce réseau a le signe de la double réfraction de la würtzite, et ne peut être que celui de cette substance.

Malgré cette transformation, si frappante lorsqu'on regarde la lame entre deux nicols croisés, celle-ci ne paraît, à l'œil nu, avoir subi aucune altération dans sa forme. Il faut donc que le réseau de la würtzite soit pseudo-cubique, et c'est ce dont il est aisé de se convaincre. En effet, les axes cristallographiques de cette substance sont

$$a : b = 1 : 0.820.$$

Si, au lieu de 0,820, on prend pour l'axe vertical, $\frac{3}{2} \times 0,820$, ce qui ne souffre aucune difficulté, ces paramètres deviennent

$$1 : 1.223.$$

Or, un cristal ternaire qui aurait pour axe vertical un axe ternaire du cube et pour axe horizontal un axe binaire, aurait pour paramètres

$$1 : \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1 : 1,225.$$

La coïncidence est aussi parfaite que possible.

Ces faits s'expliquent aisément, et ne me paraissent être qu'une des manifestations de la propriété, découverte par M. Klein, que possède la chaleur de modifier la structure hémitropique des corps pseudo-symétriques. Les cristaux de blende sont formés par des hémitropies submicroscopiques de würtzite, comme le montre la double réfraction dont ils sont doués. Les superpositions multipliées de fibres très min-

ces ayant des orientations différentes annulent ou diminuent considérablement d'ordinaire la double réfraction de l'ensemble. La chaleur en produisant un nouvel arrangement hémitropique, permet aux fibres superposées de prendre une même orientation et permet à la double réfraction de se manifester avec toute son énergie. Cette modification dans la structure hémitropique, ne change d'ailleurs rien à l'orientation du réseau, et une lame de clivage ne montre jamais que les quatre orientations qui correspondent à celles que peut prendre la molécule en pivotant autour de son centre de gravité. C'est exactement le même phénomène que celui que j'ai étudié dans la boracite.

On pouvait espérer de voir se manifester à une certaine température, un changement d'état amenant la blende à être uniaxiale. C'est en effet ce qui se produit, à ce que je pense, et je crois que la structure hémitropique n'est si complètement bouleversée, que parce que la nouvelle se constitue au moment où le corps passe brusquement de l'état cubique à l'état ternaire, et qu'il n'y a ainsi aucun lien nécessaire entre la structure de la lame avant et après la calcination. Malheureusement ce changement d'état, s'il se produit, ne se produit qu'à une température très élevée où l'observation est rendue impossible, soit par l'incandescence de la lame, soit par la légère couche d'oxyde dont elle se recouvre, et dont il faut la débarrasser ensuite pour constater les propriétés optiques.

Cymophane.

Si l'on rapporte la cymophane à un prisme rhombique, dont l'angle de la base est égal à $119^{\circ}46'$, les paramètres cristallographiques de cette substance sont

$$a : b : c = 1 : 0.580 : 0.470.$$

M. Des Cloizeaux (1) a observé que la bissectrice aiguë posi-

(1) *Ann. des Mines*, 5^e sér., t. XI, p. 319; 1857. — 5^e sér., t. XIV, p. 364; 1858 — et 6^e sér., t. II, p. 366; 1862.

tive est toujours dirigée suivant l'axe b . Les lames taillées perpendiculairement à cette bissectrice, offrent souvent deux espèces de plages fort distinctes. Dans les unes, où l'homogénéité est attestée par la netteté de l'extinction, le plan des axes est dirigé suivant h , et on a $E_r = 60^\circ$, $E_v = 59^\circ$, d'où l'on déduit, avec l'indice moyen 1.748, $V_r = 29^\circ 7'$, $V_v = 29^\circ 4'$. Dans d'autres plages, où l'extinction est peu nette, les axes sont beaucoup plus rapprochés, et la bissectrice négative est dirigée tantôt suivant h , tantôt suivant b . Lorsque les bissectrices négatives de toutes les couleurs sont dirigées suivant b , les axes rouges sont moins écartés que les axes violets. On peut d'ailleurs rencontrer la bissectrice négative rouge dirigée suivant h , et la bissectrice négative violette dirigée suivant b .

La chaleur écarte les axes dont la bissectrice négative coïncide avec h , et rapproche ceux dont cette bissectrice coïncide avec b . Ces modifications peuvent devenir permanentes, lorsque la température à laquelle la lame a été portée est suffisamment élevée.

M. Des Cloizeaux avait fait remarquer que les phénomènes optiques des plages anormales de la cymophane sont entièrement analogues à ceux que fait naître, dans les sels de Seignette mixtes, le mélange de deux substances rhombiques isomorphes, dans lesquelles les axes s'ouvrent en sens contraire. C'est en effet là que se trouve l'explication de ces anomalies; seulement les deux substances isomorphes qui se mélangent ici, ne sont autres que la cymophane elle-même dans deux orientations différentes. Le phénomène est identique à celui que présentent les plages centrales des prehnites de Farmington, et je n'aurai qu'à répéter ce que j'ai dit de celles-ci dans le mémoire que contient ce numéro du *Bulletin*.

En se reportant aux paramètres cristallographiques de la cymophane, on voit que

$$\frac{h}{\bar{s}} = \frac{0.580}{\bar{s}} = 0.116$$

$$\frac{b}{4} = \frac{0.470}{4} = 0.117.$$

On a donc sensiblement $\frac{h}{5} = \frac{b}{4}$. Il en résulte que le réseau cristallin, après avoir tourné autour de b , admet les mêmes plans réticulaires qu'avant la rotation, et peut s'enchevêtrer avec le réseau primitif.

Si l'on se reporte à mon mémoire sur la prehnite, on verra que l'enchevêtrement est optiquement de la même nature que celui qui constitue les plages centrales de Farmington, et dans un cas comme dans l'autre on a $\rho > v$. Les phénomènes optiques produits par cet enchevêtrement seront donc les mêmes dans les deux substances, seulement l'uniaxie est obtenue dans la cymophane avec une proportion beaucoup plus faible de l'orientation anormale; cette proportion est égale à 0.11 environ. Lorsque l'uniaxie est obtenue pour les rayons rouges, la bissectrice obtuse violette est dirigée suivant b ; lorsque l'orientation anormale du réseau entre dans la masse pour une proportion un peu moindre que 0.11, la bissectrice négative rouge coïncide avec h et la bissectrice négative violette avec b . Lorsque la proportion du réseau anormal est supérieure à 0.11, toutes les bissectrices obtuses peuvent être dirigées suivant b , mais alors ce sont les axes rouges qui sont moins écartés que les axes violets. Toutes ces conséquences de la théorie et du mode de dispersion des cristaux réguliers sont absolument conformes à l'observation.

On constate que la chaleur écarte l'ouverture des axes dans les cristaux réguliers, il est aisé d'en conclure, en se reportant à la figure qui accompagne mon mémoire sur la prehnite, qu'il doit en résulter que la chaleur diminue l'écartement des axes dont la bissectrice obtuse coïncide avec b ; c'est encore ce que l'observation confirme.

Nous savons d'ailleurs que la chaleur est susceptible de modifier d'une manière permanente la structure hémitropique des corps; elle pourra donc amener des modifications

permanentes dans les propriétés optiques des plages anormales, et c'est ce que M. Des Cloizeaux a en effet constaté.

J'ai vérifié ce fait sur une lame de cymophane normale à la bissectrice aiguë. Cette lame était partagée en deux parties par une bande assez irrégulière de franges colorées, courant à peu près parallèlement à la base. L'une de ces parties présentait les phénomènes optiques réguliers de la cymophane; l'autre était anormale et montrait les axes presque réunis s'ouvrant tantôt parallèlement, tantôt perpendiculairement à la base. Après avoir soumis pendant quelques minutes la lame au dard du chalumeau à gaz, celle-ci était devenue presque partout régulière; la plage anormale et les franges qui la séparaient de la plage régulière n'y existaient plus ou plutôt ne subsistaient encore que dans la partie soustraite en partie par la pince à l'action de la chaleur.

En chauffant la lame sous le microscope avec un simple bec Bunsen qui n'amène pas l'incandescence, on constate que les plages anormales passent rapidement par une succession de teintes très variées, tandis que dans la plage régulière, la teinte ne descend que d'une assez faible quantité.

J'ai soumis aussi à l'action de la chaleur une lame parallèle à la base et qui montrait deux secteurs très homogènes, séparés par une ligne très nette et s'éteignant exactement à 60° l'un de l'autre. La chaleur produite par le dard du chalumeau à gaz n'a amené aucun changement dans la structure.

La Brookite et l'orthose présentant, d'après les observations de M. Des Cloizeaux, des phénomènes thermiques analogues à ceux de la cymophane, il était naturel d'étudier ces deux substances comme j'avais étudié la cymophane, mais mes expériences en ce qui concerne ces deux substances ne sont pas encore complètes, et j'en parlerai dans une autre communication.

Je ne voudrais pas allonger démesurément un mémoire déjà trop long, et je me bornerai à énoncer sommairement les résultats de quelques-unes des recherches que j'ai entre-

prises sur un assez grand nombre de substances pseudo-symétriques.

Witherite. Une lame perpendiculaire à l'axe pseudo-sénaire se montre formée de six secteurs divergents peu homogènes. L'action d'une chaleur assez intense disloque ces secteurs et transforme la lame en un agrégat de petites plages cristallines biréfringentes, dans lesquelles on voit des lemniscates et des hyperboles très disloquées. On ne constate point, avant la fusion, de changement d'état. Les teintes de polarisation montent légèrement avec la température.

Émeraude. La teinte d'une lame parallèle à l'axe baisse d'une façon très sensible quand la température monte. Une lame normale à l'axe et montrant une structure très complexe avec des teintes de polarisation allant du gris au bleu violet, prend des teintes plus vives sous l'influence de la chaleur, mais ces modifications disparaissent par le refroidissement.

Apatite. Une des lames perpendiculaires que j'ai figurées dans mon mémoire sur les anomalies optiques, et qui montre des plages biaxes très nettes, ne subit aucune modification sous l'influence de la chaleur.

Idocrase. Une lame d'idocrase d'Ala parallèle à la base ne subit, sous l'influence de la chaleur, que de légères modifications dans la configuration des plages distinctes qui la composent.

Diamant. Une lame de clivage montrant une structure très complexe ne subit que des modifications très peu sensibles sous l'influence de la chaleur. Placée quelque temps sous le dard du chalumeau à gaz, elle brûle superficiellement, mais la structure interne ne paraît pas sensiblement modifiée.

Milarite. Une lame perpendiculaire à l'axe et présentant des plages bien délimitées subit des modifications très apparentes pendant la calcination. Ces modifications ne subsistent qu'en partie après le refroidissement.

RÉSUMÉ.

Il résulte des faits précédents que la chaleur, lorsqu'elle agit sur les cristaux sans les décomposer, y peut produire trois ordres de phénomènes bien distincts :

1° La grandeur des axes de l'ellipsoïde d'élasticité peut varier d'une façon considérable, comme on le savait déjà par l'exemple du gypse ;

2° La structure hémitropique des cristaux peut être complètement bouleversée, sans que l'orientation du réseau et les lois cristallographiques qui régissent ces hémitropies soient elles-mêmes modifiées. Ces changements ne se sont d'ailleurs jusqu'à présent rencontrés que dans les cristaux où l'hémitropie met en regard deux portions d'un même réseau, admettant les mêmes systèmes de plans réticulaires (cymophane, boracite, etc.). On n'en connaît pas encore d'exemples dans les substances où l'hémitropie met en regard deux portions d'un même réseau, n'ayant de commun que le plan réticulaire suivant lequel se fait l'hémitropie. Sous ce rapport, la chaleur produit des effets moins énergiques que les actions mécaniques, comme le prouvent les belles expériences de M. Reusch sur la calcite.

3° Enfin, la chaleur peut provoquer un changement dans la symétrie de l'édifice moléculaire. Il se produit alors un *changement d'état*, tout à fait comparable à celui qui amène un corps de l'état solide à l'état liquide.

Dans les exemples connus jusqu'ici ce changement d'état n'est pas rigoureusement réversible, parce que les cristaux formés à haute température sont susceptibles de manifester, en se refroidissant, une véritable surfusion cristalline, et ne changent pas de forme en passant par la température critique. Mes observations apprennent qu'il y a d'autres substances, peut-être nombreuses, mais parmi lesquelles nous ne connaissons jusqu'ici que la boracite et le sulfate de potasse, qui éprouvent un changement d'état cristallin analogue, mais pour

lesquelles ce changement d'état est parfaitement réversible. Ces substances, qui n'éprouvent pas ce que j'appelle la surfusion cristalline, ne peuvent passer par la température critique, soit dans un sens, soit dans l'autre, sans changer de forme cristalline. Il en résulte que ces substances ne se présentent jamais que sous une seule forme à la température ordinaire, ce qui avait fait jusqu'ici méconnaître leur dimorphisme.

Recherches cristallographiques et chimiques sur quelques combinaisons homologues,

par M. HALDOR TOPSÖE (1).

(Extrait par M. de Schulzen.)

Sous ce titre, l'auteur a réuni dans une brochure tous les travaux comparatifs, qu'il a poursuivis pendant plusieurs années, sur les formes cristallines d'un certain nombre de corps homologues, notamment sur les sels doubles de platine, de mercure, etc., des ammoniacales composées.

Dans la première partie de son ouvrage, M. Topsøe décrit la préparation et les formes cristallines des corps qu'il a étudiés. Nous ne pouvons donner dans toute leur étendue les mille détails de ses recherches, effectuées avec des précautions infinies et un soin minutieux, et nous renvoyons le lecteur au mémoire original. Nous nous bornerons à donner un extrait de la deuxième partie, qui constitue un résumé comparatif des faits précédents.

Il est d'abord démontré qu'en rangeant les sels doubles renfermant un groupe AzH^4 , dans lequel un ou plusieurs atomes

(1) Extrait de l'ouvrage *Krystallografisk-kemiske Undersøgelser over homologe Forbindelser*, af Haldor Topsøe, Kjöbenhavn 1882, 142 p.