

» La théorie de l'expérience est très simple. La lumière incidente, qui forme l'image dans la chambre noire, interfère avec la lumière réfléchie par le mercure. Il se forme, par suite, dans l'intérieur de la couche sensible, un système de franges, c'est-à-dire de maxima lumineux et de minima obscurs. Les maxima seuls impressionnent la plaque; à la suite des opérations photographiques, ces maxima demeurent marqués par des dépôts d'argent plus ou moins réfléchissants, qui occupent leur place. La couche sensible se trouve partagée par ces dépôts en une série de lames minces qui ont pour épaisseur l'intervalle qui séparait deux maxima, c'est-à-dire une demi-longueur d'onde de la lumière incidente. Ces lames minces ont donc précisément l'épaisseur nécessaire pour reproduire par réflexion la couleur incidente.

» Les couleurs visibles sur le cliché sont ainsi de même nature que celles des bulles de savon. Elles sont seulement plus pures et plus brillantes, du moins quand les opérations photographiques ont donné un dépôt bien réfléchissant. Cela tient à ce qu'il se forme dans l'épaisseur de la couche sensible un très grand nombre de lames minces superposées : environ 200, si la couche a, par exemple,  $\frac{1}{20}$  de millimètre. Pour les mêmes raisons, la couleur réfléchie est d'autant plus pure que le nombre des couches réfléchissantes augmente. Ces couches forment, en effet, une sorte de réseau en profondeur, et, pour la même raison que dans la théorie des réseaux par réflexion, la pureté des couleurs va en croissant avec le nombre des miroirs élémentaires. »

PHOTOGRAPHIE. — *Observations de M. EDM. BECQUEREL sur la Communication de M. Lippmann au sujet de la reproduction photographique des couleurs.*

« Je désire faire remarquer toute la différence qui existe entre le procédé entièrement physique que vient d'exposer M. Lippmann pour reproduire photographiquement les couleurs de la lumière, et le procédé photochimique que j'ai découvert en 1848 pour obtenir les images colorées du spectre lumineux ainsi que les images des objets avec leurs couleurs propres; c'est à l'aide d'une même substance chimique, le sous-chlorure d'argent, formé à la surface de lames d'argent, et dont j'ai indiqué la préparation et les modifications si curieuses sous diverses influences et notamment sous l'action de la chaleur, que j'ai pu atteindre ce but <sup>(1)</sup>.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. XXVI, p. 181, et t. XXVII, p. 483; 1848. — *Ibid.*, Rapport

» On peut du reste, lors de la préparation de la substance sensible, déterminer avec exactitude, comme je l'ai fait voir, l'épaisseur de la couche nécessaire à la production de ces effets dans les meilleures conditions possibles; cette épaisseur peut varier entre  $\frac{1}{4000}$  et  $\frac{1}{600}$  de millimètre.

» Ces images sont absolument inaltérables dans l'obscurité et je possède encore les reproductions du spectre solaire faites il y a plus de quarante ans, ainsi que celles des images colorées par la lumière qui ont servi de bases à Regnault pour la rédaction du Rapport qu'il a présenté à l'Académie en 1849; elles ne s'altèrent que lors de l'action ultérieure de la lumière, parce que la substance sensible sur laquelle elles sont obtenues n'est pas complètement transformée et peut subir encore l'influence des différents rayons colorés. C'est le même composé dont plus tard, en 1865, M. Poitevin a fait usage pour obtenir, sur papier, les images colorées que je produisais sur plaques métalliques.

» Lorsqu'on soumet les images photographiques ainsi colorées à l'action réductrice d'un des dissolvants du chlorure d'argent, tels que l'ammoniaque ou l'hyposulfite de soude, les nuances colorées disparaissent et, là où les rayons lumineux ont exercé leur action, il reste à la surface des lames d'argent une légère trace formée par une lame mince d'argent métallique, qui, lorsqu'elle est encore humide, manifeste de faibles teintes, complémentaires de celles qui existaient auparavant aux mêmes places. Ces effets, dont il est difficile de se rendre compte *a priori*, montrent que peut-être les épaisseurs des couches déposées jouent un rôle dans la production des phénomènes de coloration <sup>(1)</sup>.

» Cette matière jouit de la curieuse propriété, quand elle est préparée convenablement, non seulement d'être sensible à l'action des divers rayons colorés, depuis le rouge jusqu'au violet, en reproduisant leurs teintes propres, mais encore de recevoir une impression qui semble sensiblement proportionnelle à l'intensité des impressions lumineuses correspondantes sur la rétine.

» Je rappellerai encore que cette substance photochromatiquement impressionnable donne lieu, au moment de la réaction chimique qui la transforme, à un courant électrochimique dont l'intensité et la force élec-

---

de Regnault, t. XXVIII, p. 200; 1849. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXII, p. 451; 1848. — *Ibid.*, t. XXV, p. 447. — *Ibid.*, t. XLII, p. 81. — EDM. BECQUEREL, *La lumière, ses causes et ses effets*, t. II, p. 209.

(1) *La lumière, ses causes et ses effets*, t. II, p. 232.

tromotrice peuvent être mesurées avec l'actinomètre électrochimique que j'ai fait connaître <sup>(1)</sup>; ce courant peut être utilisé pour comparer très exactement les intensités des différents rayons colorés actifs, par exemple des rayons rouges et des rayons bleus, alors que les méthodes optiques basées sur les impressions exercées par les mêmes rayons lumineux sur la rétine ne permettent de le faire qu'avec fort peu d'exactitude. »

### MÉMOIRES LUS.

GÉODÉSIE. — *Sur une Table de logarithmes centésimaux à 8 décimales.*

Note de M. le général **DERRÉCAGAI**X.

« J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie, au nom du Ministre de la Guerre, un Recueil de Tables de logarithmes à 8 décimales, que le Service géographique vient d'éditer.

» Ce Recueil, destiné à remplacer les Tables de Borda, aujourd'hui épuisées, contient les logarithmes des fonctions circulaires dans le système de la division centésimale du quadrant, et ceux des nombres entiers de 1 à 120000.

» La publication de cet Ouvrage a pour objet de consacrer le maintien au Service géographique des méthodes d'observation et de calcul basées sur la graduation décimale du cercle. L'échelle décimale, introduite pour la première fois par Borda dans les instruments, employée par Delambre et Méchain dans les opérations de la méridienne de France, hautement recommandée par Laplace, puis par Le Verrier, est appliquée, depuis près d'un siècle, par les géodésiens français. Une aussi longue expérience a établi définitivement sa supériorité sur la division sexagésimale, aussi bien dans les instruments que dans la pratique des calculs.

» Les nouvelles Tables à 8 décimales sont un extrait vérifié des Tables manuscrites du cadastre à 14 décimales, que Prony fit établir à la fin du siècle dernier et dont il devait faire le *monument de calcul le plus vaste et le plus imposant qui eût jamais été exécuté ou même conçu*. Malheureusement, l'impression de ce précieux Recueil, interrompue au moment de la dépréciation du papier-monnaie, n'a jamais été reprise. Il n'en existe aujour-

---

(<sup>1</sup>) *La lumière, ses causes et ses effets*, t. II, p. 131.

d'hui que deux exemplaires, l'un à la bibliothèque de l'Institut, l'autre à l'Observatoire de Paris. C'est à ce dernier que l'extrait a été emprunté.

» Pour organiser le volume des nouvelles Tables, il fallait, avant tout, en établir la disposition. Celle qui a été adoptée a paru la plus rationnelle pour faciliter la recherche des logarithmes, malgré la dimension du format.

» Il fallait ensuite éviter les erreurs. Dans ce but et malgré la haute autorité du manuscrit de Prony, on a cru devoir soumettre tous ses nombres à un contrôle rigoureux, qui a été complété lui-même par deux vérifications successives. Ces différents travaux ont permis de relever, dans l'exemplaire de l'Observatoire, un petit nombre de fautes, qui suffisaient à justifier cette revision.

» Enfin, le Service géographique s'est efforcé de ne rien négliger pour assurer à cette œuvre les garanties d'une exactitude absolue. Commencée par le général Perrier, elle a été poursuivie et achevée, sous ma direction, par le lieutenant-colonel Bassot, chef de la Section de Géodésie.

» Cette publication pourra favoriser et développer l'emploi de l'échelle décimale dans les instruments et les calculs de l'Astronomie. Si elle atteint ce but, elle aura encore réalisé pour la Science un nouveau progrès. »

M. le général **DERRÉCAGAI**X offre, en outre, à l'Académie, au nom du Ministre de la Guerre, les Cartes suivantes, qui ont été exécutées dans les ateliers du Service géographique, savoir :

1° *France au  $\frac{1}{2000000}$* . — Feuilles de Lyon, Le Puy, Avignon, Longwy, Nice, Antibes, Tignes, Grand-Saint-Bernard, Gap, Digne, Rouen, Marseille, Boulogne, Bayonne.

2° *Algérie au  $\frac{1}{800000}$* . — Feuilles de Saint-Charles-El-Aria, Perregaux, Constantine, Les Andalouses, cap Cigli, El-Esman, cap Magrona, Tizi-Ouzou, Relizane, Bouïra, Dra-el-Mizan, Bosquet, Tazmalt, Beni-Saf, Inkermann, Fort National, Sidi-bel-Acel.

3° *Sud oranais au  $\frac{1}{2000000}$* . — 15 feuilles.

4° *Afrique au  $\frac{1}{2000000}$* . — Feuilles de Laghouat-El-Facher, Kouka, El-Obeïd-Aguadez, Tripoli.

5° *Tunisie au  $\frac{1}{800000}$* . — 2 feuilles.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. F. **IVISON O'NEALE** adresse une Note relative à un procédé pour déterminer la présence du bisulfate de potasse ou de l'acide sulfurique libre dans les vins.

(Renvoi à la Commission.)

M. H. **FÉRON** adresse une Note relative à un procédé pour empêcher les explosions de grisou.

(Renvoi à la Commission.)

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRETARE PERPETUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'Album de Statistique graphique publié par le Ministère des Travaux publics, d'après les soins personnels de M. *Cheysson* (présenté par M. Haton de la Goupillière).

M. **FAYE** présente à l'Académie les deux Volumes de la « Connaissance des Temps » que le Bureau des Longitudes vient de publier coup sur coup, afin de prendre une avance jugée utile pour les marins et les voyageurs, et « l'Annuaire pour 1891 » dont des exemplaires avaient été distribués aux Membres de l'Académie dès son apparition, c'est-à-dire vers la fin de décembre. Il fait remarquer la rapidité avec laquelle l'Annuaire s'enrichit d'année en année, cette dernière année surtout, en documents utiles au grand public scientifique.

Il signale particulièrement un Tableau des orbites des étoiles doubles, un autre Tableau de M. Bossert pour les mouvements propres des étoiles, un exposé de M. Cornu sur les spectres des étoiles, une Note de notre Confrère M. Sarrau sur les propriétés des corps au voisinage du point critique, un travail de M. Cornu relatif aux vibrations des sons de l'échelle musicale, les résultats que M. Teisserenc a rapportés de sa récente expédition magnétique en Algérie, et un nouveau travail de M. Moureaux sur l'anomalie curieuse dans les courbes magnétiques du nord de la France.

Notons que le beau travail de MM. Lœwy et Schulhof sur les comètes du XIX<sup>e</sup> siècle se termine dans ce Volume. Toutes les parties en seront réunies dans un Mémoire d'ensemble destiné aux Annales du Bureau.

Nous espérons enfin que l'attention de l'Académie se dirigera sur les Notices qui, selon l'usage, terminent ce Volume, à savoir l'historique de l'ascension du mont Blanc exécutée, dans des conditions si originales, par notre Confrère M. Janssen qui a voulu poursuivre, jusque sur ces hauteurs, la solution d'un problème délicat de Physique astronomique; un véritable Mémoire où M. Tisserand nous montre l'intérêt scientifique qui s'attache à la découverte des petites planètes de la région comprise entre Mars et Jupiter, et une Notice sur le récent Congrès géodésique de Fribourg. Dans cette Notice, M. Tisserand a fait ressortir, avec la clarté qui lui est propre, le rôle de plus en plus important que la Science française joue dans les entreprises internationales. Il a rendu pleine justice aux travaux des différents corps qui sont représentés dans ces réunions. Telles sont les Communications de M. Bouquet de la Grye, sur le choix d'un zéro fondamental pour les nivellements; celles du lieutenant-colonel Bassot, qui a pu annoncer aux savants étrangers l'heureuse terminaison des opérations entreprises par le Service géodésique de l'armée pour la mesure de la nouvelle méridienne de France; celle de M. le commandant Defforges, sur ses belles études du pendule; celle de M. Lallemand, au nom de la Commission du nivellement général de la France qui poursuit sans bruit, mais avec une supériorité reconnue partout aujourd'hui, une œuvre qui fait le plus grand honneur à notre pays. Enfin M. Tisserand a eu là une belle occasion de présenter à l'Association géodésique internationale le deuxième Volume de son *Traité de Mécanique céleste*, et de recevoir les éloges et les expressions de gratitude de tous les Membres pour une entreprise dont l'utilité pouvait être si bien appréciée dans cette réunion.

L'Annuaire de cette année se termine par une revendication dont M. Cornu s'est fait l'organe, au sujet d'une méthode d'observation toute nouvelle qui a pour l'Astronomie une portée considérable. Le principe de cette méthode est dû à notre illustre Confrère, M. Fizeau. Les astronomes, quand ils portent leurs efforts sur les grands problèmes de l'univers stellaire, sont arrêtés par une difficulté singulière. Des trois coordonnées suivant lesquelles il faudrait estimer la vitesse d'un quelconque de ces astres, deux seulement leur étaient accessibles; la troisième, celle qui donnerait la vitesse dans le sens du rayon visuel, leur échappait complètement. M. Fizeau a montré que cette indispensable composante de la vi-

tesse peut s'obtenir avec précision, par la simple mais délicate observation du déplacement des raies du spectre qui résulte de cette vitesse même de l'objet lumineux. Il a ainsi élargi le domaine de la Science et ouvert aux astronomes un champ nouveau d'exploration qui leur semblait à jamais refusé. Chose singulière, à l'étranger, quand on parle de cette grande découverte, déjà si féconde en brillants résultats, on cite le nom d'un physicien, M. Doppler, et non celui de M. Fizeau. M. Cornu explique cette méprise déplorable et rend à notre Confrère l'honneur qui lui est dû d'avoir créé de toutes pièces toute une branche inattendue de la Science moderne.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la distribution en latitude des phénomènes solaires observés à l'Observatoire royal du Collège romain, pendant le second semestre 1890.* Note de M. P. TACCHINI.

« Voici les résultats qui se rapportent à chaque zone de  $10^\circ$ , dans les deux hémisphères du Soleil :

1890.	Troisième trimestre.	Quatrième trimestre.
$90 + 80$ .....	0,010	»
$80 + 70$ .....	0,005	»
$70 + 60$ .....	»	»
$60 + 50$ .....	0,024	0,047
$50 + 40$ .....	0,123	0,137
$40 + 30$ .....	0,106	0,078
$30 + 20$ .....	0,042	0,062
$20 + 10$ .....	0,010	0,059
$10 + 0$ .....	0,019	0,023
<hr/>		
$0 - 10$ .....	0,024	0,031
$10 - 20$ .....	0,033	0,055
$20 - 30$ .....	0,057	0,129
$30 - 40$ .....	0,113	0,148
$40 - 50$ .....	0,344	0,188
$50 - 60$ .....	0,090	0,043
$60 - 70$ .....	»	»
$70 - 80$ .....	»	»
$80 - 90$ .....	»	»

*Facules.*

1890.	Troisième trimestre.	Quatrième trimestre.
50 <sup>o</sup> + 40 <sup>o</sup> .....	»	»
40 + 30.....	0,017	0,067
30 + 20.....	0,155	0,267
20 + 10.....	0,207	0,244
10 . 0.....	0,035	0,022
<hr/>		
0 - 10.....	0,086	0,044
10 - 20.....	0,121	0,020
20 - 30.....	0,123	0,200
30 - 40.....	0,086	0,044
40 - 50.....	»	0,022

*Taches.*

1890.	Troisième trimestre.	Quatrième trimestre.
30 <sup>o</sup> + 20 <sup>o</sup> .....	0,292	0,250
20 + 10.....	0,166	0,376
10 . 0.....	»	»
<hr/>		
0 - 10.....	0,042	0,062
10 - 20.....	0,083	0,062
20 - 30.....	0,375	0,250
30 - 40.....	0,042	»

*Éruptions.*

1890.	Troisième trimestre.	Quatrième trimestre.
30 <sup>o</sup> + 20 <sup>o</sup> .....	0,333	»
20 + 10.....	0,333	»
10 . 0.....	»	»
<hr/>		
0 - 10.....	»	»
10 - 20.....	0,333	»
20 - 30.....	»	»

» Ces résultats, avec ceux qui ont été déjà communiqués à l'Académie, démontrent le fait singulier que, pendant l'année 1890 comme pendant l'année 1889, les protubérances ont été toujours plus fréquentes dans l'hémisphère austral du Soleil, avec le maximum de fréquence toujours

dans la zone ( $-40^{\circ} - 50^{\circ}$ ). Quant aux facules, aux taches et aux éruptions, on en a trouvé un plus grand nombre dans l'hémisphère boréal. Les protubérances se sont présentées presque dans toutes les zones et même près des pôles solaires, tandis que les facules se rencontrent plus près de l'équateur, et les taches et les éruptions à des latitudes plus basses encore. »

GÉOMÉTRIE CINÉMATIQUE. — *Remarques sur le déplacement d'une figure de forme invariable dont tous les plans passent par des points fixes.* Note de M. A. MANNHEIM.

« La Communication que j'ai eu l'honneur de faire à l'Académie dans la séance du 10 février 1890 se terminait par cet énoncé :

» *Si une figure de forme invariable se déplace de façon que tous ses plans passent par des points fixes, ces plans enveloppent des cônes de révolution dont les axes sont parallèles.*

» J'ai donné la démonstration de cette propriété dans un Mémoire qui vient de paraître <sup>(1)</sup>.

» J'ai montré aussi dans le même travail, comme conséquence de cette propriété, diverses manières de déplacer une figure de grandeur invariable pour que tous les plans entraînés avec cette figure passent par des points fixes.

» L'un de ces résultats peut être présenté sous une forme nouvelle que je viens, à cause de son extrême simplicité, faire connaître aujourd'hui :

» *Soient (A), (A'), (B), (B'), (C) cinq faces d'un parallélépipède. On prend respectivement sur chacune de ces faces les points a, a', b, b', c choisis de façon que les droites aa', bb' qui joignent les points situés sur deux faces opposées soient parallèles. Le parallélépipède restant de grandeur invariable, si on le déplace de façon que ses faces passent toujours par les points qu'elles contiennent et qui sont supposés fixes, tout plan entraîné avec le parallélépipède passe aussi par un point fixe.*

» Si, au lieu d'un plan, on entraîne un faisceau de plans, j'ai fait voir que : *Les axes des cônes enveloppes de ces plans sont les génératrices d'un cylindre de révolution* <sup>(2)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> *Journal de l'École Polytechnique*, LX<sup>e</sup> Cahier; 1891.

<sup>(2)</sup> *Loc. cit.*

» Je viens maintenant donner un complément à cette intéressante propriété en disant que :

» *Les sommets de ces cônes sont sur une cubique gauche.*

» L'étude du déplacement d'une figure, dont tous les plans passent par des points fixes, comporte deux ordres de recherches. Il fallait montrer qu'un tel déplacement, qui au premier abord paraît impossible, peut s'obtenir et comment on l'obtient.

» C'est ce que j'ai fait dans mon Mémoire déjà cité; ensuite il y avait à trouver des propriétés qui se rapportent aux lignes ou surfaces décrites pendant ce déplacement.

» J'ai fait connaître quelques-unes de ces propriétés, mais il en reste beaucoup d'autres à découvrir et j'espère qu'elles donneront lieu à de nouvelles recherches. »

PHYSIQUE. — *Note complémentaire sur l'équation caractéristique des gaz et des vapeurs; par M. CH. ANTOINE.*

« Dans une Note présentée à l'Académie, le 24 mars 1890, j'ai cherché à établir que l'équation caractéristique des gaz et des vapeurs est donnée par l'ensemble des deux relations

$$pv = D(\beta + t),$$

$$\beta = A - B\sqrt{p}.$$

Le coefficient D reste sensiblement constant lorsque la pression  $p$  n'est pas très considérable. Il augmente avec les grandes pressions.

» Les expériences successives de M. Amagat apportent des modifications de détail à la relation qui donne ce coefficient, mais le principe reste le même.

» Pour les expériences qui ont été présentées à l'Académie le 8 décembre 1890, on aurait :

	$\beta.$	D.
Hydrogène.....	273,0	$41,16 + (0,0280 - 0,00005t)p^{1,0}$
Air.....	$273,6 - \sqrt{p}$	$2,56 + (0,00182 - 0,000003t)p^{1,1}$
Azote.....	$273,6 - \sqrt{p}$	$2,73 + (0,00196 - 0,000003t)p^{1,1}$

sous la réserve que les coefficients D ne descendront pas au-dessous des valeurs ci-après :

Hydrogène.....	D = 41,19
Air.....	D = 2,837
Azote.....	D = 2,922

» M. Amagat a donné les rapports  $\frac{v}{\omega}$  des volumes  $v$  à la température  $t$  et sous la pression  $p$ , aux volumes  $\omega$  à la température  $t = 0$  et sous la pression normale  $p = 1$ .

» On a

$$\frac{v}{\omega} = \frac{pv}{p\omega} = \frac{D(\beta + t)}{p\omega}$$

» D'après les densités qui sont admises pour l'hydrogène, l'air et l'azote, les volumes  $\omega$  sont :

Hydrogène.....	$\omega = 1219,0$ <sup>lit</sup>
Air.....	$\omega = 773,4$
Azote.....	$\omega = 790,6$

» Avec les valeurs de D,  $\beta$ ,  $\omega$ , on trouve, pour les rapports  $\frac{v}{\omega}$ , les résultats ci-après :

*Hydrogène.*

Tensions en atmosphères.	$\frac{v}{\omega}$ d'après M. Amagat.			$\frac{v}{\omega}$ d'après la formule		
	$t = 0.$	$t = 99,3.$	$t = 200,5.$	$t = 0.$	$t = 100.$	$t = 200.$
P.						
100	0,010690	»	»	0,010680	0,014424	0,018077
200	0,005690	0,007567	0,009420	0,005680	0,007594	0,009417
300	4030	5286	6520	4013	5317	6529
400	3207	4147	5075	3180	4179	5087
500	2713	3462	4210	2680	3496	4211
600	2387	3006	3627	2347	3040	3644
700	2149	2680	3212	2109	2715	3226
800	1972	2444	2900	1930	2444	2922
900	1832	2244	2657	1791	2281	2680
1000	1720	2093	»	1680	2130	2489

» Le calcul peut se simplifier pour l'hydrogène, en remarquant que, pour  $p = 1$ , on a

$$v = \omega(1 + 0,00366t);$$

une transformation de la relation  $\frac{v}{\omega} = \frac{D(\beta + t)}{p\omega}$  donne facilement (1) :

$$\begin{aligned} \text{Pour } t = 0 \dots\dots\dots & \frac{v}{\omega} = \frac{1}{p} + 0,000680 \\ \text{» } t = 100 \dots\dots\dots & \frac{v}{\omega} = \left( \frac{1}{p} + 0,000559 \right) 1,366 \\ \text{» } t = 200 \dots\dots\dots & \frac{v}{\omega} = \left( \frac{1}{p} + 0,000437 \right) 1,732 \end{aligned}$$

*Air.*

Tensions en atmosphères.	$\frac{v}{\omega}$ d'après M. Amagat.			$\frac{v}{\omega}$ d'après la formule		
	<i>t</i> = 0.	<i>t</i> = 99,4.	<i>t</i> = 200,6.	<i>t</i> = 0.	<i>t</i> = 100.	<i>t</i> = 200.
P.						
100	0,009730	0,013850	»	0,009707	0,013338	0,017006
200	5050	0,007360	0,009430	5334	0,007148	0,008835
300	3658	5170	6622	3894	5171	6309
400	3036	4170	5240	3178	4182	5047
500	2680	3565	4422	2763	3610	4313
600	2450	3181	3883	2485	3226	3821
700	2288	2904	3502	2291	2958	3475
800	2168	2699	3219	2141	2753	3214
900	2070	2544	3000	2028	2597	3014
1000	1992	2415	2828	1937	2473	2835

*Azote.*

P.	<i>t</i> = 0.	<i>t</i> = 99,5.	<i>t</i> = 199,6.	<i>t</i> = 0.	<i>t</i> = 100.	<i>t</i> = 200.
100	0,009910	»	»	0,010060	0,013663	0,017127
200	5195	0,007445	0,009532	0,005532	0,007433	0,009207
300	3786	5301	6715	4044	5384	6591
400	3148	4265	5331	3307	4262	5164
500	2780	3655	4515	2873	3770	4527
600	2543	3258	3973	2584	3373	4019
700	2374	2980	3589	2383	3096	3662
800	2240	2775	3300	2229	2884	3392
900	2149	2616	3085	2110	2122	3185
1000	2068	»	»	2018	2594	3020

(1) *Comptes rendus*, premier semestre, p. 1253; 1890.

PHYSICO-CHIMIE. — *Sur la basicité des acides organiques, d'après leur conductibilité. Acides monobasiques et bibasiques.* Note de M. DANIEL BERTHELOT, présentée par M. Lippmann.

« Je me suis proposé de caractériser la basicité des acides organiques au moyen des conductibilités électriques de mélanges faits en diverses proportions de ces acides avec la potasse : c'est l'existence des sels acides dans les dissolutions qui forme le nœud du problème, et c'est la définition par cette voie des caractères propres des acides organiques qui constitue la nouveauté de mes recherches.

» En effet, si à une quantité donnée d'acide on ajoute des quantités croissantes de potasse, la liqueur, d'abord acide, devient, comme on sait, neutre, puis alcaline ; et l'on peut considérer *a priori* les liqueurs acides soit comme de simples mélanges de dissolutions d'acide libre et de sel neutre, soit comme des sels acides chimiquement définis, soit comme des mélanges de sel acide avec une certaine dose de sel neutre et d'acide libre résultant de sa dissociation. De même les liqueurs avec excès d'alcali pourraient être de simples mélanges de sel neutre et de potasse, ou bien renfermer une certaine dose de sels basiques définis.

» Si les conductibilités observées coïncident avec les conductibilités calculées dans l'hypothèse de simples mélanges, c'est que ni l'excès d'acide, ni l'excès d'alcali n'ont d'action propre sur le sel neutre dans les dissolutions ; si elles leur sont inférieures, c'est l'indice d'une action chimique : les observations de M. Bouty sur le sulfate acide de potasse fournissent un premier exemple de ce genre d'étude.

» J'exposerai successivement les résultats de mes observations, d'abord avec les acides organiques monobasiques à  $\frac{1}{100}$  de molécule par litre, pris à 17°, puis avec les acides polybasiques pour des dilutions analogues, les conclusions n'étant pas les mêmes pour ces deux groupes de corps, et l'étude des acides monobasiques donnant, par l'opposition de ses résultats, une certitude propre à ceux que l'on observe sur les acides bibasiques.

Nombre relatif de molécules		Acides monobasiques							
		formique.		acétique.		benzoïque.		glycolique.	
d'acide.	de potasse.	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.
1,000	0,000	0,384	»	0,116	»	0,208	»	0,331	»
0,750	0,250	0,319	0,332	0,206	0,207	0,212	0,210	0,276	0,276
0,667	0,333	0,347	0,351	0,263	0,265	0,255	0,256	0,304	0,303
Sel neutre :	0,500	0,500	0,438	»	0,386	»	0,356	»	0,385
	0,333	0,667	0,839	0,885	0,809	0,850	0,792	0,832	0,803
	0,250	0,750	1,065	1,074	1,048	1,051	1,036	1,039	1,045
	0,000	1,000	1,780	»	»	»	»	»	»

» D'après ces chiffres, si l'on ajoute au sel neutre d'un acide monobasique un *excès d'acide*, les nombres calculés coïncident à moins de 1 pour 100 près avec les nombres observés. L'excès d'acide n'a donc pas d'action sensible, ce qui est conforme aux résultats des observations thermochimiques. Cependant, dans le cas de l'acide formique, il y a une légère différence, qui paraît impliquer la présence de quelques centièmes de formiate acide, conformément aussi aux mesures thermochimiques. Les *sels acides* des acides monobasiques n'existent donc pas dans les dissolutions étendues, ou du moins il en subsiste à peine quelques traces.

» Si, d'autre part, on ajoute au sel neutre d'un acide gras ou analogue un *excès d'alcali*, la première molécule de potasse produit un abaissement de près de 5 pour 100, attribuable à un commencement de dissociation du sel neutre dissous et analogue au dégagement de chaleur que l'on observe dans les expériences thermochimiques en pareil cas. La deuxième molécule de potasse n'a plus qu'une action à peu près insensible.

» Dans le cas des *acides bibasiques*, au contraire, l'*excès d'acide* a une influence très marquée sur le sel neutre dans les dissolutions. En effet, les conductibilités que j'ai observées sont inférieures parfois de 50 pour 100 aux conductibilités calculées (1) en envisageant les liqueurs comme de simples mélanges d'acide et de sel neutre. Voici, par exemple, des nombres relatifs aux acides oxalique et succinique.

		Acide oxalique.				Acide succinique.			
Acide.	Potasse.	Observé.	Calculé.	Écart.	Différence en centièmes.	Observé.	Calculé.	Écart.	Différence relative.
1,000	0,000	2,390	»	»	»	0,210	»	»	»
0,750	0,250	1,410	1,745	0,335	19	0,224	0,262	0,038	14,5
0,667	0,333	1,075	1,533	0,458	30	0,275	0,318	0,043	13,5
0,500	0,500	0,533	1,085	0,552	51	0,398	0,438	0,040	9
+0,333	0,667	0,633	sel neutre	»	»	0,563	sel neutre	»	»
0,250	0,750	0,894	0,920	0,026	2,8	0,806	0,867	0,061	7
0,200	0,800	1,058	1,071	0,013	1	1,006	1,001	»	»

» L'acide malique a fourni des différences de 20 à 30 centièmes et l'on en trouve également de considérables en calculant les nombres observés

(1) Le calcul est fait en prenant pour l'acide, conformément aux résultats d'Arrhenius (*Wied. Ann.*, 1887), la limite correspondante à la mise en liberté de H pour une molécule.

pour les autres acides bibasiques, tels que les suivants :

Acide.	Potasse.	Malonique.	Pyrotartrique.	Phtalique.	Camphorique.
1,000	0,000	0,906	0,238	0,809	0,131
0,750	0,250	0,581	0,228	0,517	0,184
0,667	0,333	0,497	0,270	0,436	0,235
0,500	0,500	0,417	0,386	0,387	0,351
+0,333	0,667	0,586	0,545	0,541	0,502 + sel neutre
0,250	0,750	0,854	0,802	0,819	0,769
0,200	0,800	1,036	0,996	1,013	0,968

» L'abaissement observé répond à l'existence de *sels acides* dans les dissolutions, sels probablement identiques aux sels acides cristallisés qui sont bien connus. Les conductibilités indiquent, en outre, que de tels sels acides ne subsistent pas inaltérés et stables dans leurs dissolutions, mais qu'ils y sont partiellement dissociés en sels neutres et acides libres. Ce point mérite attention; d'après leur poids moléculaire, il semblerait que les sels acides dérivés des acides bibasiques dussent avoir, au même titre que les sels neutres, une existence propre et une stabilité comparable: car la molécule de l'acide libre renferme 2 équivalents d'hydrogène substituables par un métal, c'est-à-dire qu'il doit exister et qu'il existe en effet deux séries distinctes de sels de potassium, de sodium, etc., renfermant les uns 2 équivalents de potassium, les autres 1 équivalent de potassium et 1 équivalent d'hydrogène; les uns et les autres constituant des molécules uniques et définies. Or les conductibilités montrent que les sels de la seconde série dans les dissolutions n'existent qu'à l'état de dissociation partielle en acide libre et sel neutre: résultat que la Thermo-chimie d'ailleurs avait déjà mis en évidence. Il en résulte que, si on les additionne de quantités d'eau croissantes, leurs conductibilités moléculaires varient incessamment suivant des proportions différentes de celles des simples mélanges ou bien encore de celles des sels neutres à molécule stable, et croissent plus rapidement que ces dernières.

» L'une des conséquences les plus remarquables de l'existence des sels acides dissous se manifeste dans l'étude des conductibilités de tels sels formés par les acides bibasiques isomères. Je rappellerai en effet que j'ai établi précédemment (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 46-48) que, tandis que les conductibilités sont les mêmes pour les sels neutres isomères, elles varient autrement pour les sels acides correspondants. »