

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

Section de l'Ingénieur

MM.

Alain-Abadie.
 Alheilig.
 Armengaud jeune.
 Arnaud.
 Bassot (Colonel).
 Baume-Pluvinel(dela).
 Bérard (A.).
 Bergeron (J.).
 Berthelot.
 Bertin.
 Biglia.
 Billy (Ed. de).
 Bloch (Fr.).
 Blondel.
 Boire (Em.).
 Boucheron (H.).
 Bourlet.
 Candlot.
 Caspari.
 Charpy (G.).
 Clugnet.
 Croneau.
 Damour.
 Dariès.
 Deforges (Comm^t).
 Delafond.
 Drzewiecki.
 Dudebout.
 Duquesnay.
 Durin.
 Dwelshauvers-Dery.
 Fabre (Ch.).
 Fourment.
 Fribourg (Comm^t).
 Frouin.
 Garnier.
 Gassaud.
 Gautier (henri).
 Godard.

MM.

Gossot (Comm^t).
 Gouilly.
 Grimaux.
 Grouvelle (Jules).
 Guenez.
 Guillaume (Ch.-Ed.).
 Guye (Ph.-A.).
 Guyou (Comm^t).
 Hatt.
 Hébert.
 Hennebert (C^t).
 Hérisson.
 Hospitalier (E.).
 Hubert (H.).
 Hutin.
 Jacométy.
 Jacquet (Louis).
 Jean (Ferdinand).
 Launay (de).
 Laurent (H.).
 Laurent (Th.).
 Lavergne (Gérard).
 Léauté (H.).
 Le Chatelier (H.).
 Lecomte.
 Leloutre.
 Lenicque.
 Le Verrier.
 Lindet (L.).
 Lippmann (G.).
 Lumière (A.).
 Lumière (L.).
 Madamet (A.).
 Magnier de la Source.
 Marchena (de).
 Margerie.
 Maignon.
 Meyer (Ernest).
 Michel-Lévy.

MM.

Minel (P.).
 Minet (Ad.).
 Moëssard (C^t).
 Moissan.
 Moissenet.
 Monnier.
 Moreau (Aug.).
 Niewenglowski (G. H.).
 Naudin (Laurent).
 Ouvrard.
 Perrin.
 Perrotin.
 Picou (R.-V.).
 Poulet (J.).
 Prud'homme.
 Rateau.
 Resal (J.).
 Ricaud.
 Rocques (X).
 Rocques-Desvallées.
 Rouché.
 Sarrau.
 Sauvage.
 Schloësing fils (Th.).
 Schützenberger.
 Seguela.
 Seyrig (T.).
 Sidersky.
 Sinigaglia.
 Sorel (E.).
 Trillat.
 Urbain.
 Vallier (Comm^t).
 Vermand.
 Viaris (de).
 Vivet (L.).
 Wallon (E.).
 Widmann.
 Witz (Aimé).

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE - MÉMOIRE

PUBLIÉS

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

LEFÈVRE — La Spectrométrie

1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie
scientifique des Aide-Mémoire ; F. Lafargue, ancien
élève de l'Ecole Polytechnique, Secrétaire général,
169, boulevard Malesherbes, Paris.*

N° 161 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

LA SPECTROMÉTRIE

APPAREILS ET MESURES

PAR

JULIEN LEFÈVRE

Professeur à l'École des Sciences
et à l'École de médecine de Nantes

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET FILS,	MASSON et C ^{ie} , ÉDITEURS,
IMPRIMEURS-ÉDITEURS	LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Quai des Grands-Augustins, 55	Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

PRÉFACE

Nous avons examiné, dans un autre volume de cette collection, l'histoire de la Spectroscopie, passé en revue les divers moyens employés pour obtenir les spectres des différents corps et indiqué les résultats fournis par cette merveilleuse méthode d'analyse, l'Analyse spectrale. Le même volume contient les résultats relatifs à la constitution et au mouvement des astres, les spectres infra-rouges et ultra-violet, la phosphorescence et la fluorescence.

Nous nous sommes proposé d'étudier ici les appareils qui servent à l'étude de ces divers phénomènes. Sans vouloir refaire la théorie du prisme, qui se trouve dans tous les livres classiques, nous avons rappelé seulement les faits sur lesquels nous avons à nous appuyer et indiqué les propriétés moins connues ou qui se rapportent plus spécialement à l'étude de la dispersion. Nous avons ensuite décrit les princi-

paux types de spectroscopes et l'emploi des réseaux ; nous avons insisté sur le réglage des appareils et sur la graduation des spectroscopes.

Les chapitres suivants sont consacrés aux applications de l'analyse spectrale et aux méthodes, trop peu nombreuses, d'analyse quantitative, qui en ont été tirées. A la suite de ces méthodes se placent naturellement les procédés qui permettent de déterminer la quantité de chaque radiation lumineuse contenue dans une source donnée. Enfin, nous avons réuni dans le dernier chapitre tous les travaux relatifs à la théorie des spectres, à la disposition des raies dans le spectre d'une même substance ou dans les spectres des corps d'une même famille, à la théorie de la dispersion et de la dispersion anormale, etc.

Nous avons fait de nombreux emprunts aux travaux des savants qui se sont occupés de ces questions et en particulier à ceux de MM. Mascart, Cornu, Lecoq de Boisbaudran.

Dans la notice bibliographique, placée à la fin de cet ouvrage, nous avons généralement suivi l'ordre chronologique : cependant, nous nous en sommes écartés quelquefois, pour ne pas séparer des travaux d'un même auteur se rapportant au même sujet ou ayant paru à des époques très voisines.

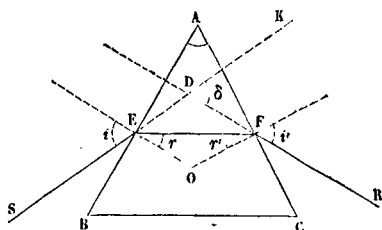
J. L.

CHAPITRE PREMIER

LE PRISME

1. Formules du prisme. — On sait qu'on donne le nom de *prisme* à un milieu réfringent limité par deux faces planes et non parallèles. Supposons qu'un rayon de lumière homogène SE rencontre un prisme d'angle A et

Fig. 1



d'indice n sous une incidence i et s'échappe sous un angle i' (fig. 1) ; si l'on appelle r et r' les angles intérieurs, D la déviation, représentée sur

la figure par l'angle δ , on a d'abord les relations connues :

$$\begin{aligned}\sin i &= n \sin r \\ \sin i' &= n \sin r' .\end{aligned}$$

En écrivant que, dans le triangle AEF, la somme des trois angles est égale à deux droits, on a

$$A = r + r' .$$

Enfin, dans le triangle DEF, l'angle extérieur D est donné, en tenant compte de l'équation précédente, par :

$$D = i + i' - A .$$

On a donc les quatre relations :

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sin i = n \sin r ; \\ \sin i' = n \sin r' ; \\ A = r + r' ; \\ D = i + i' - A . \end{array} \right.$$

2. Minimum de déviation. — On voit que la dernière équation ne change pas si l'on permute l'un pour l'autre les angles i et i' ; on peut donc toujours trouver deux valeurs de i donnant la même déviation, et par suite cette dernière quantité doit passer par un maximum ou un

minimum. L'expérience prouve, en effet qu'il existe un *minimum de déviation*, et le calcul montre qu'il se produit pour

$$i = i'.$$

Les formules (1) se réduisent alors à

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin i = n \sin r \\ r = r' = \frac{A}{2} \\ D = 2i - A \end{array} \right.$$

En éliminant r et r' , il vient

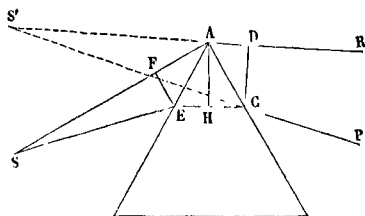
$$\sin \frac{A + D}{2} = n \sin \frac{A}{2}$$

3. Foyer du prisme. — La réfraction par une surface plane ne donne pas une véritable image; il semble donc qu'on ne puisse voir nettement les objets en les regardant à travers un prisme. Cependant, comme les faisceaux qui pénètrent dans l'œil sont toujours très déliés, on peut admettre qu'il se forme, dans ce cas, une image virtuelle.

En effet, soit S un point lumineux, qui envoie près du sommet d'un prisme un faisceau limité par les rayons SA et SE (*fig. 2*), dont les angles

d'incidence sont i et $i + di$. Les rayons réfractés

Fig. 2



correspondants, prolongés, se coupent en S' , dont nous allons chercher la position.

Posons pour cela

$$SE = d \quad , \quad S'C = x.$$

On a

$$di = \frac{EF}{d} \quad , \quad - di' = \frac{CD}{x},$$

car di et di' sont de signes contraires.

$$\frac{x}{d} = - \frac{CD}{EF} \frac{di}{di'}.$$

En différentiant les équations (1), on tire :

$$\frac{di}{di'} = - \frac{\cos i' \cos r}{\cos i \cos r'}.$$

De plus, les triangles AEF et AEH donnent :

$$\begin{aligned} EF &= AE \cos i, \\ AE &= \frac{AH}{\cos r}, \end{aligned}$$

et les triangles ACD et ACH :

$$\begin{aligned} CD &= AC \cos i' \\ AC &= \frac{AH}{\cos r'}. \end{aligned}$$

En substituant ces différentes valeurs, on a

$$x = d \frac{\cos^2 i' \cos^2 r}{\cos^2 i \cos^2 r'}.$$

La distance est donc la même pour tous les rayons très voisins de SE et l'on a en S' un foyer conjugué virtuel de S.

Il résulte de là que, si l'on regarde, à travers le prisme, une fente étroite placée en S, on la verra comme si elle était en S' ; il en sera de même encore si l'on se sert d'une lunette, et le tirage devra être réglé pour la distance du point S'. Enfin, si l'on place derrière le prisme une lentille convergente, celle-ci, recevant les rayons comme s'ils provenaient de S', les fera converger au foyer conjugué de ce point. L'image ainsi

obtenue sera réelle, si S' est au-delà du foyer de la lentille, virtuelle dans le cas contraire.

Remarquons enfin que, si S est dans la position qui correspond à la déviation minimum, on a

$$i = i' \quad , \quad r = r'$$

et par suite

$$x = d.$$

L'image S' est à la même distance du prisme que la fente elle-même.

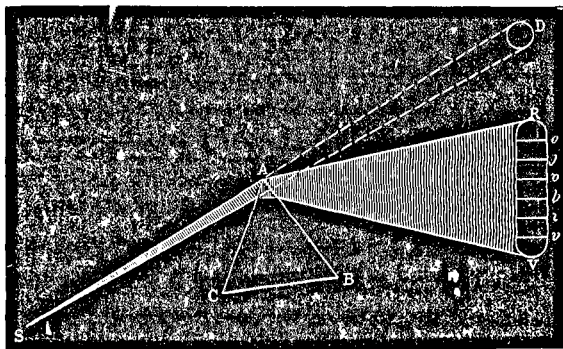
4. Expérience du spectre solaire. — Si, dans l'expérience représentée (*fig. 1*), on prend successivement pour SE un rayon rouge, jaune, vert, on constate que le rayon émergent FR est généralement de plus en plus rejeté vers la base du prisme ; l'indice va donc en augmentant, et les rayons considérés sont de plus en plus réfringibles.

Si l'on remplace le rayon monochromatique par un rayon de lumière blanche, emprunté par exemple aux radiations solaires, l'image obtenue change complètement d'aspect, et l'on voit apparaître des irisations, qui furent étudiées pour la première fois par Newton, dans une expérience restée célèbre.

Newton fit entrer dans une chambre noire, à

travers un petit orifice circulaire S (*fig. 3*), un faisceau délié de lumière solaire, et le reçut sur un prisme triangulaire de cristal ABC. Le faisceau émergent est encore dévié vers la base BC, mais l'image VR est en outre dilatée dans la direction perpendiculaire aux arêtes du prisme et elle présente une série de colorations très

Fig. 3



vives. Cette coloration de la lumière par la réfraction à travers un prisme constitue la *dispersion*. On augmente l'éclat de l'expérience en remplaçant l'ouverture circulaire S par une fente étroite, parallèle aux arêtes du prisme : les images correspondant aux différents points de la fente se juxtaposent et forment une bande

rectangulaire d'un bel aspect ; c'est le *spectre solaire*.

Newton a divisé le spectre en sept couleurs principales, qu'il comparait aux sept notes de la gamme, et qui sont, à partir de V :

Violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge.

5. Spectres des autres sources. — Si l'on remplace la lumière solaire par celle qui provient d'un corps, solide ou liquide, incandescent, arc électrique, chalumeau oxhydrique, etc., on obtient encore un spectre analogue. Au contraire, les gaz et les vapeurs, portés à une haute température, donnent un spectre formé de fines raies brillantes, complètement séparées. Enfin, en observant avec soin le spectre du soleil et celui des étoiles, Fraunhofer y a découvert un grand nombre de raies noires caractéristiques. Nous n'insisterons pas ici sur ces résultats, que nous avons exposés ailleurs (1).

6. Projection d'un spectre pur. — Le procédé que nous venons de décrire ne saurait donner un spectre très pur ; bien que Wollaston, qui observa le premier les raies du spectre solaire, se soit également contenté de regarder

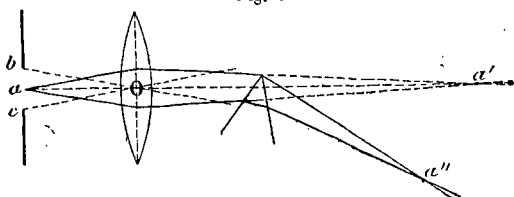
(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE.

avec un prisme une fente mince éclairée par le soleil, il y a avantage à se servir d'une méthode plus parfaite.

Pour projeter un spectre pur, on éclaire une fente mince avec la source de lumière étudiée, et l'on place devant cette fente une lentille convergente à long foyer, à une distance égale au double de sa distance focale; on obtient ainsi sur un écran, placé à la même distance au-delà de la lentille, une image de la fente réelle et de même grandeur. On place alors derrière la lentille un prisme dans la position de la déviation minima pour les rayons jaunes; enfin, on amène l'écran à être perpendiculaire au faisceau réfracté, tout en restant à la même distance du sommet du prisme.

Pour expliquer l'utilité de ces précautions, considérons une fente abc , éclairée par la lu-

Fig. 4



mière solaire et placée devant une lentille convergente, qui en donne une image réelle (fig. 4):

les rayons issus d'un même point de la fente, a par exemple, sont compris dans un cône d'un angle de $32'$, et forment, après la réfraction, un second cône ayant son sommet en a' . L'angle a' de ce cône est sensiblement égal à l'angle a , si la fente est exactement au double de la distance focale ; il est supérieur à a , si la fente est plus éloignée de la lentille, et inférieur à cet angle, si la fente est plus rapprochée de O , tout en restant au-delà du foyer principal. Il en est de même pour tous les points de la fente.

Si l'on dispose un prisme derrière la lentille, le faisceau réfracté est dévié par ce prisme et l'image de a ne se forme plus en a' , mais en a'' . Pour que cette image puisse être considérée comme réduite à un point, il faut que l'angle a' soit très petit ; on est donc obligé de placer la fente à une distance de la lentille comprise entre f et $2f$. On choisit ordinairement $2f$; si l'on prenait une distance plus petite, les images a' et a'' pourraient se trouver trop éloignées ; mais surtout, les images colorées de la fente données par le prisme seraient trop grandes et se recouvriraient partiellement, ce qui nuirait à la netteté.

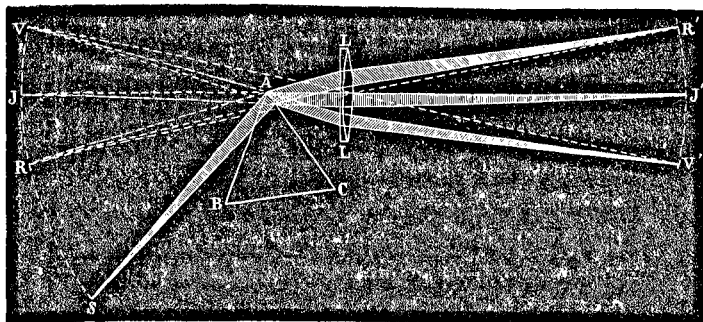
Le prisme doit être mis à la déviation minima pour les rayons moyens, c'est-à-dire pour les

rayons jaunes ; l'image jaune est alors égale à la fente et située à la même distance du prisme que l'image a' . Quant aux images teintées des autres couleurs, elles sont à peu près au minimum de déviation et présentent sensiblement les mêmes propriétés.

Dans le cas du spectre solaire, il est bon de mettre le prisme au foyer principal de la lentille ; le faisceau lumineux étant, en ce point, réduit à une très petite section, on peut le recevoir très près de l'arête réfringente, ce qui diminue l'absorption.

On peut également placer le prisme avant la lentille (*fig. 5*), mais encore dans la position cor-

Fig. 5



respondant à la déviation minima : il donne de la fente des images virtuelles RJV sensiblement

égales à celle-ci et situées à la même distance ; la lentille projette ces images virtuelles et en donne des images réelles $R'J'V'$.

Il faut se garder d'employer une fente trop fine : le spectre étant très peu éclairé, les raies ne font plus un contraste suffisant et ne se voient pas facilement.

En réalité, le spectre ainsi projeté sur un écran n'est jamais très pur, car on ne peut mettre qu'une seule couleur à la fois à la déviation minima : les images teintées des autres couleurs sont donc inégales et moins nettes ; de plus, une grande proportion de lumière se trouve perdue par réflexion ou par diffusion, et l'œil n'en reçoit qu'une faible quantité ; enfin, l'observateur est forcé de se placer à une certaine distance et voit nécessairement les raies sous un très petit angle.

Nous avons supposé jusqu'à présent qu'il s'agissait du spectre solaire ; lorsqu'on veut observer le spectre d'une source artificielle, la projection donne encore de plus mauvais résultats, car l'angle α est alors beaucoup plus grand, puisque c'est l'angle sous lequel le point α voit la source, qui est très voisine. Pour que l'angle α' soit petit, on est alors obligé de reporter très loin les images α' et par conséquent le spectre ;

or, nous avons indiqué les inconvénients de cette disposition, qui donne des images des diverses couleurs trop éloignées et se recouvrant en partie.

7. Utilité du spectroscopé. — On peut éviter les inconvénients de la projection sur un écran en regardant directement le spectre aérien au moyen d'une loupe, qui absorbe peu de lumière ; mais on obtient encore de meilleurs résultats avec le *spectroscopé*.

Supposons le point a (*fig. 4*), au foyer même de la lentille : l'image a' est rejetée à l'infini, et l'angle a' est nul, ce qui est très avantageux pour la formation de l'image a'' ; si le prisme est au minimum de déviation, les rayons qui en sortent sont également parallèles. Afin de pouvoir observer le spectre, on reçoit ces rayons parallèles sur une lentille convergente, qui les réunit dans son plan focal, et l'on regarde ce spectre réel avec une loupe. L'ensemble de ces deux lentilles forme une lunette astronomique ; la fente et la lentille O forment le *collimateur*.

Le spectroscopé se trouve ainsi constitué ; il se compose donc de trois organes principaux : un collimateur, un prisme et une lunette astronomique.

Tous les rayons issus du point b sortent de la

lentille collimatrice parallèlement à bO , les rayons provenant de c se réfractent parallèlement à cO ; les rayons qui sortent du collimateur font donc un angle égal à bOc ou ω ; il importe de rendre cet angle très petit ; il faut pour cela donner à la lentille O une grande distance focale et à la fente une largeur assez faible, suffisante cependant pour qu'on puisse distinguer les raies.

Le prisme se place généralement au minimum de déviation pour la direction moyenne des rayons jaunes. Ces rayons font entre eux, à la sortie, un angle au plus égal à ω , et il en est sensiblement de même pour les rayons des autres couleurs.

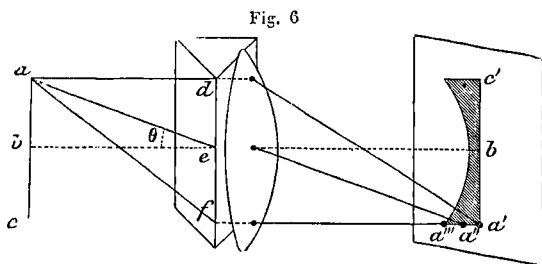
Si l'angle α est suffisamment petit, les rayons d'une même couleur qui vont rencontrer l'objectif de la lunette sont sensiblement parallèles et convergent dans le plan focal principal : on obtient donc dans ce plan une série d'images juxtaposées, de couleurs différentes, qui forment un spectre réel. Il y a évidemment avantage à augmenter la puissance de l'oculaire avec lequel on regarde ce spectre.

8. Explication des raies courbes. — Quand on projette un spectre sur un écran ou qu'on l'observe avec un spectroscopie, il arrive fré-

quemment que les raies, au lieu d'être rectilignes, sont plus ou moins courbes, leur concavité étant tournée du côté du violet; en outre, leur partie centrale est plus nette que les extrémités. On observe encore un effet analogue en regardant une fente à travers un prisme placé près de l'œil.

Ce phénomène est dû, d'après M. Crova, à ce que la lumière n'est jamais rigoureusement parallèle et à ce que certains rayons rencontrent le prisme suivant des plans d'incidence plus ou moins inclinés sur les arêtes.

Considérons une fente lumineuse ac , éclairée par une source monochromatique, et qui envoie des rayons sur un prisme placé au minimum de déviation et immédiatement suivi d'une lentille



de projection (*fig. 6*). La lumière n'étant pas parfaitement parallèle, un point de la fente, tel

que a , envoie des rayons de d en f , par exemple sur toute la hauteur du prisme. Un certain nombre de ces rayons, tels que ad , se trouvant dans la section principale menée par a , y restent jusqu'à leur arrivée sur la lentille ; en traversant le prisme, ils subissent une déviation D donnée par la formule

$$\sin \frac{D + A}{2} = n \sin \frac{A}{2},$$

puis ils sont réfractés par la lentille, qui les fait concourir en a' .

Considérons au contraire un rayon tel que ae , qui fait un angle θ avec une section principale : il subit une déviation plus grande ; si on le projette sur la section droite, la projection du rayon réfracté s'obtient, ainsi que l'a montré M. Cornu, au moyen de l'équation précédente, mais en remplaçant n par un indice plus grand

$$n_1 = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1) \operatorname{tg}^2 \theta}.$$

La projection de la déviation D_1 est donc indiquée par l'équation

$$\sin \frac{D_1 + A}{2} = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1) \operatorname{tg}^2 \theta} \sin \frac{A}{2}.$$

Il résulte de là que le rayon réfracté ira rencontrer l'écran, non en a' , mais en un point plus rapproché de la base du prisme. A mesure que l'angle θ augmente, la déviation D_1 va aussi en croissant : le rayon af , après sa réfraction, est donc encore plus rejeté vers la base.

Cet élargissement de l'image est évidemment plus considérable pour les extrémités a' et c' que pour le milieu b' ; l'image est donc formée par les raies rectilignes telles que $a'b'c'$, provenant des rayons compris dans les sections principales, et de raies plus ou moins courbes, données par les rayons plus ou moins obliques par rapport à ces sections.

Cette déformation des raies augmente évidemment avec la valeur de l'angle maximum $d\alpha f$ que font les rayons issus d'un même point de la fente ; elle devient très petite dans le cas des rayons solaires, car cet angle n'est alors que de $32'$, et les raies sont généralement rectilignes et très nettes.

9. Dispersion du prisme. — Considérons deux raies infiniment voisines dont les indices diffèrent de dn ; la déviation subit un accroissement correspondant, et le rapport de ces deux variations infinitésimales mesure la dispersion

du prisme pour la partie étudiée du spectre. Mais on peut mesurer l'angle des rayons réfractés de deux manières, soit en laissant le prisme immobile, soit en le faisant tourner de façon que les deux rayons considérés le traversent successivement sous l'angle qui correspond à la déviation minima.

Supposons d'abord, avec M. Pickering, que les deux rayons traversent successivement le prisme dans la position du minimum de déviation.

On a alors

$$\sin i = \sin i' = n \sin \frac{A}{2},$$

et l'on tire de la dernière des équations (1)

$$dD = di + di' = 2di'.$$

On obtient donc, en différentiant l'équation précédente, la valeur suivante de la dispersion :

$$\frac{dD}{dn} = \frac{2 \sin \frac{A}{2}}{\cos i'} = 2 \frac{\operatorname{tg} i'}{n}.$$

Le tableau suivant, emprunté à M. Pickering, montre comment la déviation et la dispersion

varient avec l'angle i ou i' , pour chacune des faces d'un prisme d'indice 1,5.

Incidence i . . .	0°	15°	30°	45°	56° 19'
Dispersion $\frac{\text{tg } i}{n}$.	0	0,179	0,385	0,667	1
Déviation $i - r$.	0°	5° 4'	10° 32'	16° 53'	22° 38'
Déviation réduite à la même unité que la disper- sion	0	0,231	0,465	0,746	1
Incidence i . . .	60°	75°	80°	90°	//
Dispersion $\frac{\text{tg } i}{n}$.	1,156	2,488	3,781	∞	//
Déviation $i - r$.	24° 44'	34° 55'	38° 58'	48° 11'	//
Déviation réduite à la même unité que la disper- sion	1,093	1,542	1,720	2,121	//

On voit que la dispersion et la déviation augmentent toutes deux avec l'incidence, mais la première quantité croît beaucoup plus vite que la seconde; on ne peut cependant pas employer de grandes incidences, parce que la perte de lumière par réflexion est trop considérable.

Cherchons, au contraire, ainsi que le fait Thollon, la valeur de la dispersion lorsque l'incidence i reste constante.

On a, d'après les équations (1),

$$dD = di',$$

car

$$di = 0.$$

Il suffit donc de calculer l'accroissement de l'angle d'émergence. Or, on tire des mêmes équations :

$$\sin i' = n \sin (\Lambda - r),$$

ou

$$(2) \quad \sin i' = \sin A \sqrt{n^2 - \sin^2 i} - \cos \alpha \sin i.$$

Prenant la dérivée par rapport à n , on a :

$$(3) \quad \frac{dD}{dn} = \frac{di'}{dn} = \frac{\sin A}{\cos i' \cos r}.$$

Dans le cas du minimum de déviation, cette relation devient :

$$(4) \quad \frac{dD}{dn} = 2 \frac{\sin \frac{A}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}}}$$

ou

$$\frac{dD}{dn} = 2 \frac{1}{n} \frac{1}{\cos i'}.$$

Telle est l'expression de la *dispersion élémentaire* ou du *pouvoir dispersif*; on voit que, dans le cas de la déviation minima, on trouve la même valeur, soit que le prisme reste immobile, soit qu'il tourne de manière à recevoir successivement les deux rayons sous l'incidence qui correspond à la déviation minima. On voit, en outre, que cette dispersion peut être représentée en fonction de l'angle A du prisme ou de l'angle i d'incidence ou d'émergence.

10. Pouvoir amplifiant. — Supposons, dans l'équation (2), n constant et i variable; les nouvelles différentielles, que nous appellerons, pour les distinguer, δi et $\delta i'$, représentent, en grandeur absolue, la première, la largeur angulaire de la fente vue du centre optique du collimateur, la seconde, la largeur angulaire de la même fente vue à travers le prisme, c'est-à-dire la largeur angulaire d'une raie. On tire de l'équation (2) :

$$(5) \quad - \frac{\delta i'}{\delta i} = \frac{\cos i \cos r'}{\cos r \cos i'}$$

c'est le *pouvoir amplifiant* du prisme; il se réduit à l'unité pour le minimum de déviation.

Il est facile de voir que le pouvoir amplifiant d'un prisme est égal au quotient des pouvoirs

amplifiants de la seconde et de la première face.
On a en effet :

$$\delta r + \delta r' = 0 ;$$

on peut donc écrire :

$$-\frac{\partial i'}{\partial i} = \frac{\partial i'}{\partial r'} \frac{\partial r'}{\partial i}.$$

Si l'on considère, avec M. Christie, $\frac{\partial i'}{\partial r'}$ et $\frac{\partial i}{\partial r}$ comme représentant les pouvoirs amplifiants des deux faces, on voit que le pouvoir amplifiant du prisme est bien égal au rapport de ces deux pouvoirs partiels.

Le pouvoir amplifiant d'un prisme est encore égal au rapport des largeurs d'un faisceau parallèle de rayons incidents monochromatiques et du faisceau émergent correspondant.

En effet, si, par le point d'incidence d'un des rayons extrêmes, on abaisse des perpendiculaires EF et AH (*fig. 2*) sur les directions des faisceaux incident et réfracté, qu'on suppose toujours extrêmement déliés, on trouve que le rapport des largeurs de ces faisceaux est :

$$\frac{EF}{AH} = \frac{\cos i}{\cos r'}.$$

On verrait de même, à la sortie, que le rap-

port des largeurs des faisceaux émergent et réfracté est :

$$\frac{CD}{AII} = \frac{\cos i'}{\cos r'}.$$

Le rapport des largeurs des faisceaux incident et émergent $\frac{EF}{CD}$ est donc bien égal au pouvoir amplifiant.

11. Pureté ou pouvoir de résolution. — Enfin, en divisant di' par $-\delta i'$, on obtient le rapport de la distance de deux raies voisines à la largeur d'une de ces raies; c'est ce qu'on nomme la *pureté* ou le *pouvoir de résolution*.

$$(6) \quad -\frac{di'}{\delta i'} = \frac{\sin A}{\cos i \cos r'} \frac{dn}{\delta i}.$$

La pureté relative à chacune des faces est aussi égale au rapport qui existe entre la dispersion et le pouvoir amplifiant de cette face.

Dans le cas du minimum de déviation, comme $i' = i$ et $r' = r$, l'expression de la pureté est la même que celle de la dispersion, pourvu qu'on suppose le rapport $\frac{dn}{\delta i}$ égal à l'unité.

On peut remarquer encore que, si l'on néglige les phénomènes de diffraction, le pouvoir dispersif et le pouvoir de résolution dépendent seulement des quantités symétriques $\cos i' \cos r$

et $\cos i \cos r'$, qui varient en sens inverse entre les mêmes limites et passent par un maximum identique. Ces maxima se produisent à peu près pour les deux valeurs $r = n^2 r'$ et $r' = n^2 r$. Il y a donc, de part et d'autre du minimum de déviation, deux positions symétriques, qui correspondent, l'une à un minimum de dispersion, l'autre à un minimum de résolution.

Si l'on fait varier i depuis l'incidence rasante jusqu'à la valeur qui correspond à l'émergence rasante, le pouvoir dispersif décroît d'abord lentement, puis augmente jusqu'à l'infini; le pouvoir de résolution décroît au contraire à partir de l'infini et passe par un minimum, au-delà duquel il n'augmente que très peu. C'est ce que montre le tableau suivant, dans lequel on a supposé $n = 1,6$ et $\Lambda = 50^\circ$.

Valeurs de i	Pouvoir dispersif	Pouvoir de résolution
$i = 90^\circ$	1,034	∞
$r = n^2 r'$	1,027	2,301
$i = i'$	1,147	1,147
$r' = n^2 r$	2,301	1,027
$i' = 90^\circ$	∞	1,034

On n'a donc pas d'avantage à diminuer l'incidence au point de vue de la résolution.

Thollon a décrit une expérience qui montre bien ce double effet. On fait le spectre d'une lampe à chlorure de sodium, spectre qui se réduit, comme on le sait, à une double raie jaune, et l'on règle la largeur de la fente pour que, au minimum de déviation, ces deux raies soient exactement en contact. Si l'on tourne le prisme de manière à augmenter l'incidence, on voit les deux raies se séparer, bien que leur distance angulaire diminue. Si l'on tourne en sens contraire, les deux raies se confondent en une bande unique qui va en s'élargissant.

Il est d'ailleurs impossible d'employer de très fortes incidences : outre les inconvénients provenant de la diffraction, les pertes de lumière par réflexion deviennent très grandes, surtout avec les substances très dispersives, qui possèdent en même temps des indices élevés ; les images peuvent aussi se trouver déformées par suite des défauts d'homogénéité de la matière ou des imperfections des surfaces.

12. Étude du demi-prisme. — Dans la revue que nous venons de faire des propriétés du prisme, nous avons considéré surtout les rayons qui le traversent sous l'angle correspondant à la déviation minima ; c'est ce que nous appellerons, pour abrégé, un prisme isocèle.

Certains spectroscopes contiennent cependant des prismes disposés de telle façon que l'angle d'incidence ou l'angle d'émergence soit nul. M. Christie a fait l'étude de ces prismes, qu'il appelle des demi-prismes, parce qu'ils peuvent être considérés comme obtenus en coupant un prisme isocèle suivant son plan bissecteur.

13. Demi-prisme amplifiant. — Lorsqu'un demi-prisme reçoit normalement la lumière incidente, son pouvoir amplifiant est supérieur à l'unité. On a, en effet; $i = r = 0$, et l'on tire de l'équation (4)

$$-\frac{\partial i'}{\partial i} = \frac{\cos A}{\cos(A + D)}.$$

La déviation étant ici toujours positive, ce rapport est supérieur à l'unité.

La dispersion est, d'après l'équation (3),

$$\frac{di'}{dn} = \frac{\sin A}{\cos(A + D)}.$$

Enfin si, dans l'expression (5), on prend comme mesure de la pureté

$$\frac{\sin A}{\cos i \cos r'}$$

on a, pour le demi-prisme amplifiant,

$$\text{tg } A.$$

14. Demi-prisme diminuant. — Si le demi-prisme est disposé, au contraire, de façon à laisser sortir normalement les rayons émergents, son pouvoir amplifiant est plus petit que l'unité, car il est l'inverse de celui du précédent :

$$-\frac{\partial i'}{\partial i} = \frac{\cos(\Lambda + D)}{\cos \Lambda}.$$

La dispersion élémentaire est

$$\operatorname{tg} \Lambda,$$

et la pureté

$$\frac{\sin \Lambda}{\cos(\Lambda + D)}.$$

La pureté du demi-prisme diminuant est donc égale à la dispersion du demi-prisme amplifiant et réciproquement.

Un prisme isocèle peut être considéré comme formé de deux demi-prismes juxtaposés. Nous savons que sa pureté et sa dispersion sont égales ; il est facile de vérifier qu'elles ont pour valeur le double de la dispersion d'un demi-prisme amplifiant.

Nous décrirons plus loin plusieurs appareils fondés sur l'emploi des demi-prismes.

15. Théorie du couple. — Nous verrons plus loin que Thollon a pu obtenir un spectroscopie extrêmement puissant avec un petit nombre de prismes. La théorie de cet instrument est fondée sur les propriétés des *couples*. On donne ce nom à un système de deux prismes, de même angle A et de même indice n , agissant dans le même sens ; nous supposerons en outre que ces deux prismes se touchent par une arête de leurs bases, et que les deux faces en contact font un angle δ .

On a, en désignant par l'indice 1 les angles relatifs au second prisme,

$$\delta = i' + i_1;$$

et la déviation totale est

$$D = i + i_1 + i' + i'_1 - 2A$$

ou

$$D = i + i'_1 + \delta - 2A.$$

Si on laisse fixe l'angle δ , on peut démontrer, comme on le fait pour un seul prisme, qu'il y a deux valeurs de i donnant la même déviation, et que cette déviation est minima pour $i' = i_1$, c'est-à-dire lorsque le rayon traverse l'angle δ perpendiculairement à son plan bissecteur.

Les équations relatives aux deux prismes prennent alors la forme suivante :

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sin i = n \sin r, \\ \sin i' = n \sin r', \\ i_1 = i' = \frac{\delta}{2}, \\ i'_1 = i, \\ r_1 = r', r'_1 = r, \\ r + r' = r_1 + r'_1 = A \\ D = 2i + \delta - 2A. \end{array} \right.$$

La déviation minima se calcule donc au moyen des deux équations

$$\sin \frac{D - \delta + 2A}{2} = n \sin (A - r'),$$

$$\sin \frac{\delta}{2} = n \sin r',$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \sin \frac{D - \delta + 2A}{2} &= \\ &= \sin A \sqrt{n^2 - \sin^2 \frac{\delta}{2}} - \cos A \sin \frac{\delta}{2}. \end{aligned}$$

Si, par hasard, la disposition du prisme est telle qu'on ait en même temps $i = i'$ et par suite $i_1 = i'_1$, on a le *minimum minimorum*.

Cette condition est remplie lorsque l'angle δ satisfait à la relation

$$\sin \frac{\delta}{2} = n \sin \frac{A}{2}.$$

La déviation est alors égale à $2(\delta - A)$.

D'un autre côté, si l'on considère un rayon lumineux qui traverse le premier prisme sous les angles d'incidence et d'émergence i et i' , on peut toujours donner à δ une valeur telle que ce rayon rencontre le second prisme sous un angle i_1 égal à i' , ce qui entraîne nécessairement $i'_1 = i$. Par conséquent, si le premier rayon est formé de lumière blanche, on peut toujours, en faisant varier δ , amener successivement toutes les radiations à la déviation minima.

Le pouvoir amplifiant est ici

$$-\frac{di'_1}{di} = \frac{\cos i \cos r' \cos i_1 \cos r'_1}{\cos r \cos i' \cos i'_1 \cos r_1}.$$

On voit qu'il se réduit encore à l'unité lorsqu'on a $i = i'_1$ et par suite $i' = i_1$.

Examinons enfin la dispersion élémentaire $\frac{di'_1}{dn}$. En supposant i constant, on trouve

$$(8) \quad \frac{di'_1}{dn} = \frac{\sin A (\cos i' \cos r + \cos i_1 \cos r'_1)}{\cos i' \cos r \cos i'_1 \cos r_1},$$

expression qui se réduit, pour la déviation minima, à

$$\frac{di'_1}{dn} = \frac{2 \sin A}{\cos i'_1 \cos r_1}.$$

L'équation (8) fournit des valeurs intéressantes de la dispersion dans les deux cas particuliers qui suivent.

1° Pour le minimum de déviation absolu, on a :

$$(9) \quad \frac{di'_1}{dn} = \frac{4 \sin \frac{A}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}}}.$$

2° Si l'on fait $i = i'_1 = 0$, c'est-à-dire si la première incidence et la dernière émergence sont normales, on trouve :

$$\frac{di'_1}{dn} = 2 \operatorname{tg} A.$$

Cette dernière valeur est très remarquable : elle montre que, dans ce cas, la dispersion élémentaire est indépendante de l'indice et constante dans toute l'étendue du spectre, qui conserve une parfaite proportionnalité dans son développement et dans son intensité. Le spectre est alors *normal par rapport à l'indice*.

C'est sur cette propriété du couple qu'est fondé le spectroscope à vision directe de Thollon.

Les équations (7) deviennent alors

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin i' = n \sin r', \\ i = i_1 = r = r_1 = 0, \\ i' = i_1 = \frac{\delta}{2}, \\ r' = r_1 = A, \\ D = \delta = 2A. \end{array} \right.$$

D'où l'on tire

$$(10) \quad \sin \left(A + \frac{D}{2} \right) = n \sin A.$$

16. Pertes de lumière par réflexion. — Il est utile de calculer la perte de lumière que subit un faisceau lumineux par réflexion en traversant un prisme, afin de déterminer quelles sont les incidences extrêmes qu'on peut employer sans avoir une déperdition trop considérable.

Cette perte peut se déduire des formules connues de Fresnel, qui donnent, pour la réflexion sur une face,

$$R = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2 (i - r)}{\sin^2 (i + r)} + \frac{\text{tg}^2 (i - r)}{\text{tg}^2 (i + r)} \right],$$

en prenant pour unité l'intensité du faisceau in-

cident. La quantité de lumière transmise est $1 - R$, ou, si nous appelons, pour abrégier, R' et R'' les deux termes contenus dans la parenthèse précédente,

$$T = \frac{1}{2} [(1 - R') + (1 - R'')].$$

Si la lumière subit k réflexions, intérieures ou extérieures, la quantité transmise se réduit à

$$\frac{1}{2} [(1 - R')^k + (1 - R'')^k].$$

Le tableau suivant indique, d'après M. Christie, les pertes de lumière à la sortie d'un demi-prisme de flint, pour les raies A et H, en fonction de l'angle γ' .

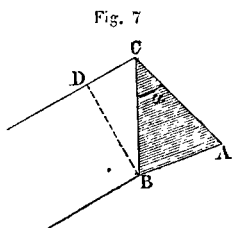
Valeurs de γ'	Raie A	Raie H
30°	11,2 0/0	17,3 0/0
32	14,7	20,8
34	22,7	47,4
35	32,8	
35 1/2	43,7	
36	83,0	

On voit que la perte augmente beaucoup plus vite pour les rayons violets que pour les rayons rouges, car elle est déjà plus que double pour $\gamma' = 34^\circ$; on est donc obligé de rejeter, à cause

des premières radiations, certaines incidences qui seraient encore acceptables pour les autres.

17. Pertes de lumière par absorption. —

Une autre perte provient de l'absorption par la matière du prisme. On peut se faire une idée de cette absorption par le raisonnement suivant.



Considérons un faisceau lumineux qui traverse un prisme d'angle α , à partir de son sommet C et sous l'incidence de la déviation minima.

Soit AB le rayon le plus éloigné du sommet (*fig. 7*); l'absorption est, pour chaque rayon, proportionnelle à l'épaisseur de verre traversée; elle est donc en moyenne, pour tout le faisceau, proportionnelle à $\frac{AB}{2}$. Or,

$$AB = 2 \cdot BC \sin \frac{\alpha}{2},$$

$$BC = \frac{BD}{\cos i}.$$

L'absorption est donc, pour un prisme, proportionnelle à

$$\frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\cos i},$$

BD étant l'épaisseur du faisceau. Si la lumière traverse p prismes, l'absorption sera proportionnelle à

$$p \frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\cos i}$$

En se reportant aux équations (4) et (9), on voit que cette expression représente également la dispersion dans le cas d'un prisme ou d'un couple pour la position du minimum de déviation ; il en résulte que, dans des spectroscopes doués du même pouvoir dispersif et composés de prismes du même verre, l'absorption est indépendante du nombre et de l'angle des prismes.

On a donc avantage à employer des prismes peu nombreux et d'angle assez grand, afin de diminuer le nombre des réflexions ; il y a cependant intérêt à ne pas dépasser 65°, avec les prismes de flint, car la proportion de lumière réfléchie deviendrait trop considérable.

L'intensité d'une portion déterminée du spectre est proportionnelle à la quantité de lumière transmise, en tenant compte de la réflexion et de l'absorption, et en raison inverse de la dispersion ; on est donc obligé de limiter la dispersion, si l'on veut conserver une intensité suffisante.

CHAPITRE II

—

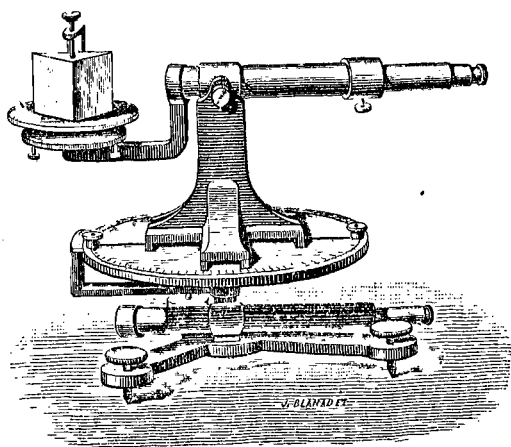
LE SPECTROSCOPE

18. Les premiers spectroscopes. — Bien qu'il soit possible, avec les précautions indiquées plus haut, de projeter un beau spectre sur un écran blanc, on a depuis longtemps jugé plus commode d'observer directement l'image aérienne des différentes radiations à l'aide d'une loupe; c'est ainsi qu'on est arrivé à réaliser l'appareil appelé *spectroscope*. Cet instrument, qui permet d'obtenir un spectre pur et de fixer avec exactitude la position des raies observées, a acquis une très grande dispersion grâce à une série de perfectionnements successifs, et est devenu l'auxiliaire indispensable des études d'analyse spectrale.

Joseph Fraunhofer, opticien de Munich, voulant mesurer avec soin les indices de réfraction de différents verres pour des couleurs bien

déterminées, employa le premier un appareil pouvant être regardé comme un spectroscopie. A l'aide d'une lunette astronomique, montée sur le cercle horizontal d'un théodolite (fig. 8), il

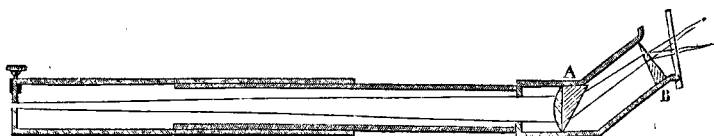
Fig 8



visait, à travers un bon prisme de cristal, une fente étroite et suffisamment éloignée. L'arête du prisme pouvait être rendue bien parallèle à la fente. Cet appareil, qui permit à son auteur de découvrir les raies noires du spectre solaire, renferme, comme on le voit, les éléments essentiels des spectroscopes modernes : une fente éloignée, un prisme et une lunette astronomique.

Trente ans plus tard, en 1844, Matthiesen reprit l'étude du spectre solaire et en donna une belle figure, obtenue à l'aide de son *lentiprisme* (fig. 9). Le faisceau lumineux émis par une fente mince tombait sur une lentille cylindrique plan-convexe, accolée avec un prisme,

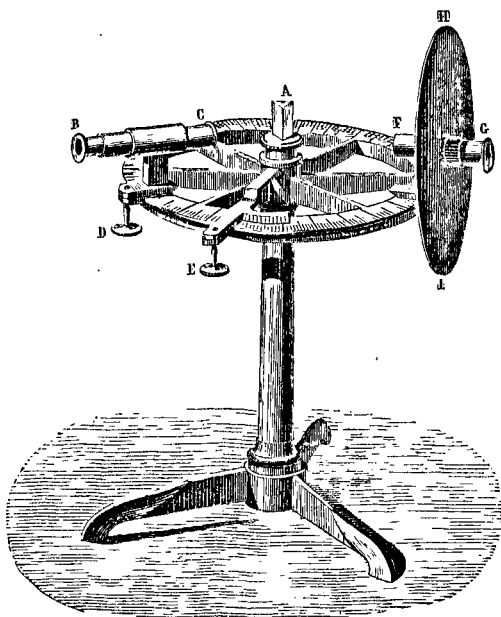
Fig. 9



qui recevait ainsi les rayons normalement et les projetait sous un angle assez ouvert. L'appareil de Matthiesen offre donc la première application du demi-prisme amplifiant (§ 13). Ce dispositif donnait un spectre réel, qu'on observait à l'œil nu ou à l'aide d'un verre rouge ou bleu. Un petit prisme B, diminuant la dispersion, ramenait les rayons dans une direction plus voisine de l'axe. L'un des bords de la fente se déplaçait au moyen d'une vis micrométrique, ce qui permettait de lui donner une très faible largeur et d'obtenir une grande netteté; en outre, la faible dispersion et l'absence d'oculaire évitaient les pertes de lumière et conservaient à l'image un grand éclat.

Vers la même époque, Fizeau et Foucault employèrent la disposition de Fraunhofer, en remplaçant la fente éloignée par un collimateur; Masson, en 1854, donna à l'appareil la forme bien connue du goniomètre de Babinet (*fig. 10*); la lu-

Fig. 10



nette BC et le collimateur FG sont disposés radialement sur un cercle divisé; la lunette et le

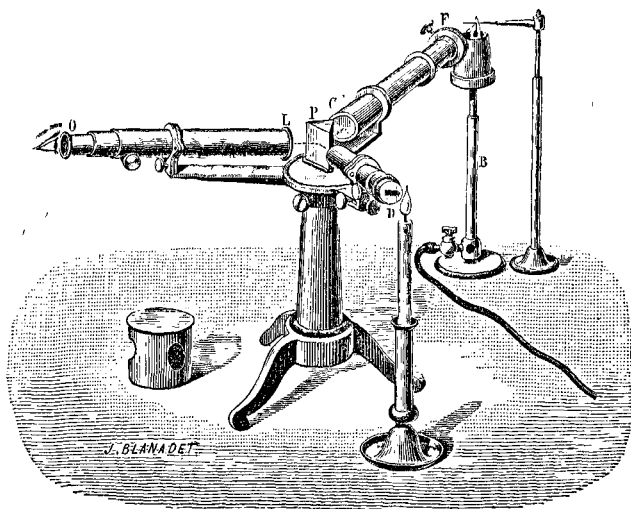
prisme A, qui est placé sur une plate-forme centrale, peuvent tourner autour de l'axe vertical de l'appareil et se fixer au moyen des vis DE. Un écran opaque III arrête la lumière qui pourrait passer autour du collimateur. Enfin, en 1860, Kirchhoff et Bunsen ajoutèrent une échelle divisée : le spectroscopie était définitivement constitué.

19. Spectroscopie de Kirchhoff et Bunsen. — L'instrument primitif de ces physiciens était très simple et ne comportait même pas d'échelle divisée : un prisme creux, rempli d'un liquide très réfringent, tel que le sulfure de carbone, était placé dans l'intérieur d'une caisse noircie, où pénétraient également la lunette et le collimateur.

La *fig. 11* montre ce spectroscopie tel qu'il se construit aujourd'hui, avec divers perfectionnements imaginés par Steinheil, Duboscq, Laurent, etc. Une plate-forme centrale porte un prisme de flint P, équilatéral, qu'on recouvre d'un chapeau cylindrique, percé de trois trous correspondant aux trois lunettes ; ce prisme peut être enlevé et remis en place au moyen d'un repère. Le collimateur C, fixé dans la position qui correspond à la déviation minima des rayons jaunes, comprend deux lentilles con-

vergentes et porte une fente F, dont on peut

Fig. 11

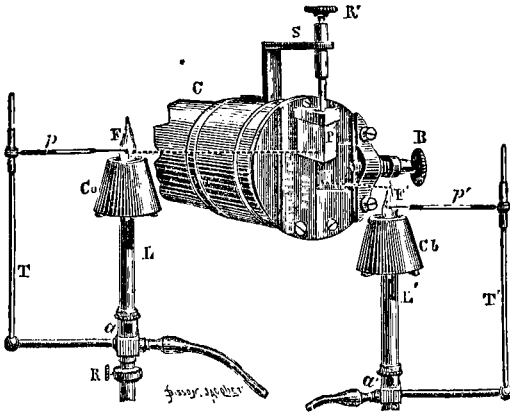


faire varier la largeur en déplaçant une des joues à l'aide d'une vis B (fig. 12).

La lunette astronomique L peut basculer d'une petite quantité, à l'aide d'une vis, autour d'un axe horizontal ; elle peut aussi tourner autour de l'axe vertical, pour permettre d'observer les diverses parties du spectre, ou se fixer dans une position déterminée, au moyen d'un collier qui entoure le support et d'une vis de serrage.

Un autre collimateur D, plus petit, porte à son extrémité un micromètre photographié, qui se compose d'une division transparente, en deux cent cinquante parties, sur fond noir, et qu'on éclaire avec une bougie ou un petit bec de gaz

Fig. 12



fixé au tube D. Les rayons partis de cette division, rendus parallèles par le collimateur, se réfléchissent sur la seconde face du prisme ; ils tombent donc en un faisceau parallèle sur l'objectif de la lunette et vont former une image réelle dans le plan focal, où se produit également le spectre. On met d'abord au point ce dernier, en déplaçant l'oculaire O de la lunette ;

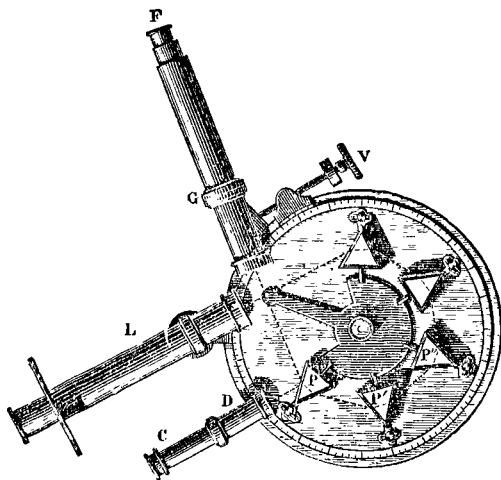
puis on éloigne ou l'on rapproche la plaque photographiée D, jusqu'à ce qu'elle soit aussi vue nettement. Le collimateur D peut, comme la lunette L, basculer légèrement autour d'un axe horizontal.

Un petit prisme à réflexion totale P (*fig. 12*), mobile au moyen d'une vis R', peut se placer à volonté devant la partie supérieure de la fente du collimateur C ; on peut alors, en plaçant une source de lumière L' devant la fente et une autre L latéralement, observer simultanément les deux spectres, qui se forment l'un exactement au-dessus de l'autre.

20. Autres modèles du spectroscope Kirchhoff et Bunsen. — Lorsqu'on veut obtenir un spectre plus dispersé et par conséquent plus long, permettant d'observer plus de détails, on emploie ordinairement plusieurs prismes. Duboseq avait d'abord imaginé de faire passer deux fois les rayons à travers le même prisme, en les faisant réfléchir sur la face c' argentée. La lumière provenant du collimateur C (*fig. 13*) se réfléchit en b , traverse deux fois le prisme cc' et vient former un spectre en d , dans le plan focal de la lunette oo' (*fig. 14*). Les rayons émis par le micromètre M suivent le chemin $mlgd$, en se réfléchissant sur la glace transparente g .

Le premier spectroscopie polyprismatique, employé par Kirchhoff, comportait quatre prismes, les trois premiers de 45° , le dernier de 60° . On donne souvent, aujourd'hui, aux appareils polyprismatiques la disposition suivante (fig. 15):

Fig. 15



L est le collimateur et FG la lunette; on suit facilement la marche de la lumière, qui sort par le prisme P; CD est le micromètre, vu par réflexion. La vis V permet de déplacer la lunette pour observer les différentes parties du spectre.

Le nombre des prismes peut être très grand : ainsi, l'appareil de M. Gassiot comprend onze prismes à sulfure de carbone et produit entre les deux raies du sodium un écart angulaire de 3'.

21. Micromètre oculaire. — Dans les spectroscopes très dispersifs, on remplace souvent l'échelle photographiée par un autre dispositif. L'image du spectre serait, en effet, beaucoup plus longue que celle de l'échelle, et l'on serait obligé de déplacer souvent cette échelle pour étudier les diverses parties du spectre. Pour éviter cet inconvénient, on peut mesurer la distance angulaire des raies en amenant successivement sur chacune d'elles le fil vertical du réticule de la lunette et en mesurant les déplacements de celle-ci au moyen de la vis micrométrique qui la commande. On peut encore, au lieu de déplacer la lunette, se servir d'un micromètre oculaire formé d'un fil vertical, tendu sur un cadre mobile horizontalement dans le plan focal de l'objectif ; ce cadre est solidaire de l'écrou d'une vis micrométrique fixe, et se meut dans un sens ou dans l'autre quand on tourne la vis, qui mesure en même temps le déplacement. Cet appareil ne permet pas de déterminer à la fois les positions de toutes les raies d'un

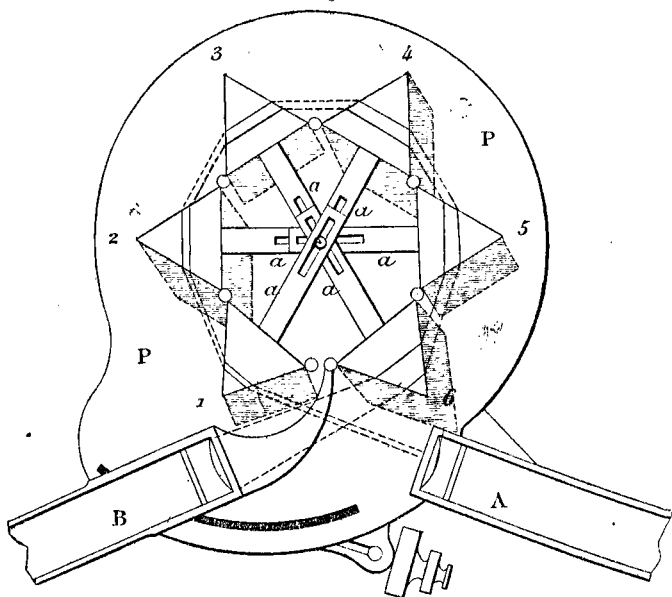
spectre, mais il donne, avec beaucoup de précision, la distance de deux raies se trouvant en même temps dans le champ de la lunette.

22. Spectroscopes automatiques. — Dans les spectroscopes polyprismatiques, la mise au minimum à la main de tous les prismes exige un temps assez long et ne donne qu'un résultat assez médiocre. Certains appareils portent un dispositif mécanique, qui amène à la fois tous les prismes à la déviation minima, automatiquement, pour une couleur donnée, lorsqu'on dirige la lunette sur cette couleur. Bien que ce procédé soit plus précis que le premier, il arrive souvent, à cause de l'imperfection des organes mécaniques, que les positions des raies, déterminées soit avec le micromètre oculaire, soit avec l'échelle photographiée, varient avec le temps; ce défaut n'est cependant pas très important, car beaucoup de questions d'analyse spectrale peuvent se résoudre par de simples comparaisons, sans qu'on ait besoin de recourir à des évaluations numériques absolues.

23. Spectroscopie de M. Browning. — Dans le spectroscopie automatique de M. Browning (*fig.* 16), les bases des prismes 1, 2, ..., 6, disposés sur la plate-forme P, sont réunies ensemble par des charnières; en outre, au milieu de

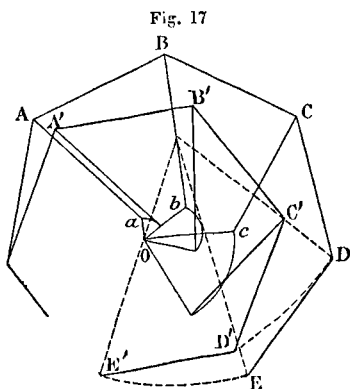
chaque base est fixée une glissière *a* assujettie à passer par le centre de la plateforme. La lunette B, en se déplaçant, entraîne tous les prismes.

Fig. 16



Cette lunette, qui est commandée par une vis micrométrique servant en même temps pour les mesures, reçoit toujours suivant son axe le faisceau émergent. A est le collimateur. Les parties ombrées indiquent le déplacement possible des prismes.

24. **Spectroscopie de M. Grubb.** — Dans le spectroscopie de M. Grubb, les deux lunettes sont fixes et le système de prismes se déplace seul. Les bases forment encore une ligne brisée régulière et les charnières ABCDE (*fig. 17*) sont

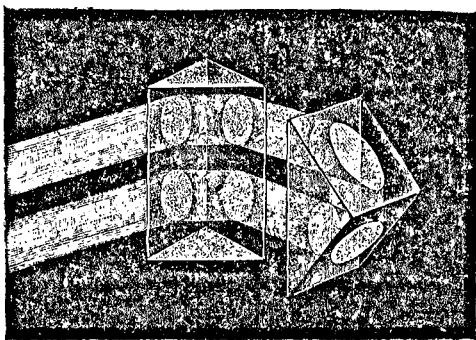


reliées par des tiges articulées à des pivots *a, b, c*, disposés sur une platine circulaire, à des distances inégales du centre O. Cette platine peut recevoir un mouvement de rotation autour du point O, au moyen d'un pignon à tête divisée. Dans ce mouvement, les pivots *a, b, c*, décrivent autour de O des arcs de cercle de longueur inégale, et les sommets ABC se déplacent de quantités à peu près proportionnelles. Quant aux deux derniers sommets DE, qui doivent

décrire à peu près des arcs de cercle, ils sont simplement reliés par des tiges articulées à des pivots fixes. Ce dispositif ne donne pas exactement le mouvement qu'on cherche à obtenir, mais il a l'avantage d'être très simple, puisqu'il se compose uniquement d'un petit nombre de tiges articulées.

Une disposition ingénieuse permet, comme dans l'appareil vertical de Duboseq, d'utiliser chaque prisme deux fois, de sorte que la disper-

Fig. 18



sion est doublée ; mais ici cet effet est obtenu au moyen de prismes à réflexion totale. La lumière traverse d'abord la partie supérieure de tous les prismes, tombe normalement sur la face hypo-

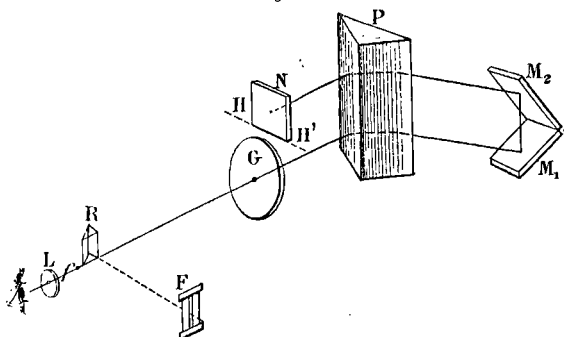
ténuée d'un prisme à réflexion totale, s'y réfléchit deux fois, comme le montre la *fig.* 18, et repasse en sens contraire dans tous les prismes, à travers leur partie inférieure. Un dernier prisme à réflexion totale renvoie le faisceau, à angle droit, dans la lunette astronomique.

Enfin, une des particularités les plus intéressantes de cet appareil, c'est l'emploi de prismes *composés*, analogues à ceux qu'employa Thollon, à peu près à la même époque. Ces appareils sont formés d'un prisme de flint entre deux prismes de crown opposés ; mais, contrairement à ce qui se fait dans les appareils à vision directe que nous décrivons ci-dessous, l'angle réfringent du prisme total est de même sens que celui du flint central ; on peut ainsi donner à ce flint un angle très considérable, sans perdre trop de lumière par réflexion sur la face d'entrée, et obtenir une grande dispersion sans recourir à des incidences exagérées. De plus, grâce aux deux demi-prismes terminaux, l'appareil peut être considéré comme formé par une série de couples à incidence normale (§ 15) et donne un spectre normal par rapport à l'indice. Nous reviendrons plus loin sur cette disposition (§ 31).

25. Spectroscopie à grande dispersion de M. Cornu. — Ce qui fait l'originalité de cet

appareil, c'est qu'il ne comprend qu'une seule lunette et qu'un seul prisme. L'objectif G de la lunette (*fig. 19*) sert de collimateur ; le prisme est traversé quatre fois par la lumière. Les rayons issus de la fente verticale F sont renvoyés par le petit prisme à réflexion totale R sur l'objectif G, suivant un axe secondaire légèr-

Fig. 19

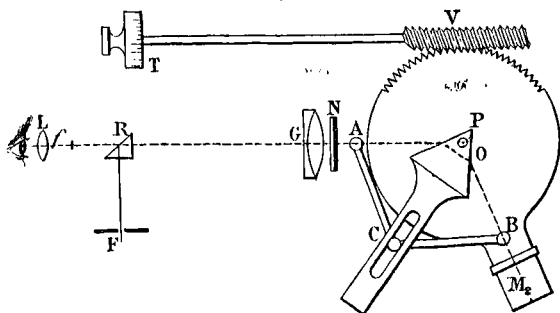


ment incliné sur l'axe principal. Le faisceau, rendu parallèle, traverse le prisme P, se réfléchit deux fois sur les miroirs M_1M_2 , argentés extérieurement, et passe une seconde fois dans le prisme, à un niveau supérieur, pour rencontrer presque normalement un troisième miroir N, qui lui fait reprendre à peu près le même chemin et le renvoie sur l'objectif G, après deux autres réfractions. On règle l'inclinaison du

miroir N autour de l'axe III' pour que l'image se forme en f , un peu au-dessous et en arrière du prisme R.

Une disposition très simple oriente le prisme de façon qu'il soit toujours, et pour tous les rayons ramenés dans l'axe de la lunette, au minimum de déviation. Ce résultat est obtenu au moyen du quadrilatère articulé AOBC (fig. 20). Le

Fig. 20



point A est fixe ; le point B tourne avec le plateau qui porte le prisme, et la cheville d'articulation C peut glisser dans une fente longitudinale de l'alidade du prisme. Si l'on fait tourner le prisme à l'aide de la vis sans fin V, le plan bissecteur OC du prisme fait toujours des angles égaux avec l'axe AO de la lunette et le plan de réflexion OR.

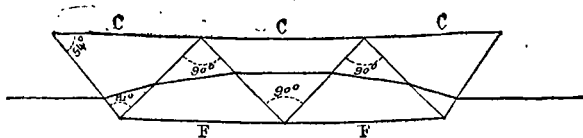
Le prisme est formé de sulfure de carbone, le flint n'étant pas généralement assez homogène pour donner de bonnes images. On a l'avantage d'avoir sous la main toutes les pièces à manœuvrer : à droite, la fente F et son tirage, avec la source de lumière ; à gauche, le tambour divisé T, qui peut servir à faire des mesures, et qu'on pourrait remplacer par le dispositif de Thollon pour l'enregistrement graphique des raies.

26. Spectroscopes à vision directe. — Ces appareils sont formés, comme celui de Grubb, de prismes composés ; mais ici ces prismes permettent d'obtenir un spectre tout en plaçant la lunette sur le prolongement du collimateur.

Les premiers appareils de ce genre ont été construits en utilisant la disposition bien connue imaginée par Amici ; le plus ancien est dû à M. Janssen : la partie principale est un prisme compensé, formé de deux prismes de flint F alternant avec trois prismes de crown C (*fig. 21*). La déviation totale imprimée à un rayon est la somme algébrique des cinq déviations, c'est-à-dire la différence entre la déviation produite par les prismes de flint et celle qui provient des prismes de crown ; il est donc possible d'annuler la déviation pour une certaine couleur, par exemple le jaune moyen,

sans la détruire pour les autres. On obtient ainsi l'effet inverse de l'achromatisme : le faisceau lumineux sort du prisme sans déviation quant à sa direction moyenne, mais avec une disper-

Fig. 21



sion de même sens que celle qui serait produite par le flint seul.

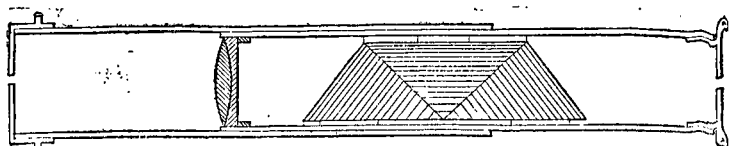
Pour constituer un spectroscopé à vision directe, il suffit de placer un tel prisme entre un collimateur et une lunette, le tout en ligne droite : on peut même réduire la longueur de l'instrument en remplaçant la lunette astronomique par une lunette de Galilée ; la lunette doit tourner légèrement dans les deux sens, pour permettre d'observer toutes les parties du spectre. On ajoute souvent un micromètre, placé de manière à être vu par réflexion sur la dernière face du prisme.

27. Spectroscopé de poche de Browning.

— Le flint se trouvant protégé sur¹ ses deux faces, on peut employer des flints extrêmement lourds, qui s'altéreraient au contact de l'air, ce

qui permet parfois de se contenter d'un seul prisme de cette substance. Telle est la disposition employée dans les petits spectroscopes de poche (*fig. 22*), qui permettent d'observer rapidement

Fig. 22



des spectres simples et bien caractérisés, comme les spectres d'absorption. L'appareil représenté ne contient qu'une seule lentille, comme le lenti-prisme; la fente s'ouvre plus ou moins, à l'aide d'un anneau fileté.

28. Demi-prisme de Christie. — Il est évident, par raison de symétrie, que, dans un prisme à vision directe, les rayons jaunes moyens traversent le prisme central perpendiculairement à son plan bissecteur; on peut donc obtenir encore la vision directe en supprimant l'une des moitiés du prisme total; c'est sur ce principe que repose le *demi-prisme amplifiant* de M. Christie, dont nous avons donné plus haut la théorie (§ 13). M. Christie a appliqué les formules obtenues au cas d'un demi-prisme de flint, qu'il a associé avec un prisme de crown,

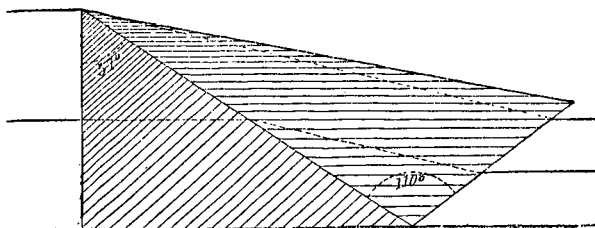
afin d'obtenir la vision directe. Il a montré que la combinaison la plus avantageuse diffère, suivant qu'on veut obtenir :

- 1° Une large séparation des lignes avec une faible perte de lumière et une pureté modérée ;
- 2° Une grande pureté ;
- 3° Une large séparation des lignes avec une pureté considérable.

Avec trois ou quatre demi-prismes de ce genre, on peut obtenir les mêmes résultats qu'avec quinze ou vingt prismes ordinaires.

La *fig.* 23 montre un des demi-prismes employés par M. Christie ; il se compose d'un

Fig 23



prisme de flint très lourd (densité 5), de 57° , et d'un prisme de crown de 110° . Le faisceau émergent étant fortement rejeté du côté de l'angle réfringent du crown, il est inutile de donner à celui-ci une section égale à celle du flint.

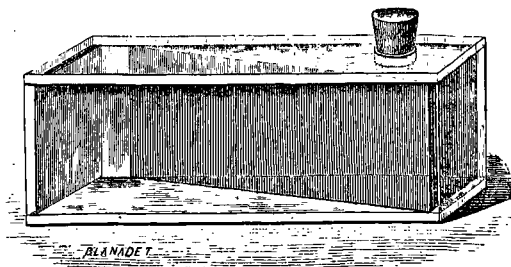
Ce système est extrêmement dispersif et permet de construire des spectroscopes de poche très puissants. Ainsi M. Christie décrit un *spectroscope miniature*, de 15 centimètres de longueur, qui donne d'aussi bons résultats que les appareils de grande dimension, et qui renferme seulement deux prismes, qu'on peut faire tourner autour de deux points fixes. L'oculaire est un simple verre adapté pour les objets éloignés, suivant la vue de l'observateur. Le premier demi-prisme suffit pour dédoubler la raie D; avec les deux demi-prismes, la distance angulaire des deux raies est de $\frac{2}{3}$ de degré.

On peut reprocher à ce dispositif que la grande inclinaison des rayons sur la plupart des faces exige une taille assez parfaite, et que le flint lourd, exposé directement à l'air, ne tarde pas à s'altérer.

29. Parallépipède de Zenger. — M. Zenger a employé une disposition des plus simples : c'est un parallépipède rectangle, formé par deux prismes opposés, d'angles égaux et très faibles, l'un solide, l'autre liquide (*fig. 24*). Le liquide doit présenter le même indice que le solide pour les rayons jaunes moyens et des indices très différents pour les rayons rouges ou violets, de manière à donner à l'ensemble un

très grand pouvoir dispersif. Ainsi, avec le crown et une dissolution d'huile de cassia dans

Fig. 24

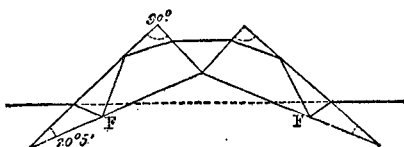


la benzine, on peut donner au spectre une ouverture de 24° .

30. Dispositifs de Duboscq et de A. Herschel. — En même temps qu'il faisait connaître le premier spectroscope à vision directe, dont nous avons parlé plus haut, M. Janssen a indiqué un autre dispositif produisant la vision directe au moyen de la réflexion totale. Duboscq a construit, sous le nom de *lunette-spectre*, un système analogue ; enfin M. A. Herschel a employé deux prismes symétriques de flint (*fig. 25*), ayant un angle droit et un angle de $20^{\circ}5'$. Un rayon lumineux, frappant le premier prisme sous un angle de 45° , se réfléchit deux fois à l'intérieur et sort parallèlement à sa direction

primitive; il suit dans le second prisme un

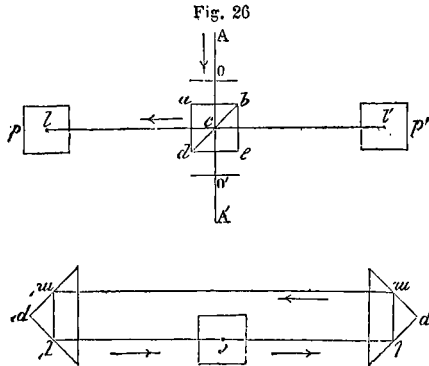
Fig. 25



chemin symétrique et sort suivant le prolongement du rayon incident.

31. Spectroscopie de Thollon. — Thollon a fait construire, en 1878, un spectroscopie à vision directe, qui est certainement le plus parfait de tous ceux qu'on a imaginés jusqu'ici : la vision directe est obtenue de la manière suivante. Soit AA' (fig. 26) la droite sur laquelle se trouvent les axes du collimateur et de la lunette. Entre les objectifs OO' , séparés seulement par une distance de quelques centimètres, se trouvent deux prismes à réflexion totale, réunis par leur face hypoténuse, de manière à former un cube de hauteur h . Un rayon venant de O se réfléchit totalement en c et vient rencontrer un autre prisme à réflexion totale p , dont la face hypoténuse, de hauteur $2h$, est verticale ; il se réfléchit deux fois, en l et en m , passe ensuite sous le cube de verre et se réfléchit de nouveau, en m' et l' , dans un dernier prisme p' , qui le ra-

mène à sa hauteur primitive. Il revient ainsi en c , au centre du cube, et est renvoyé, par une

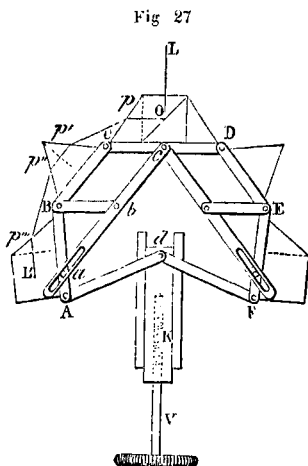


dernière réflexion, suivant l'axe $O'A'$ de la lunette.

Supposons maintenant qu'on place, entre le cube central et chacun des deux prismes latéraux, un certain nombre de prismes, de hauteur $2h$, convenablement disposés : le rayon lumineux pourra traverser deux fois chacun d'eux dans la position du minimum de déviation, avant de revenir en c et d'entrer dans la lunette.

Outre le dispositif précédent, le spectroscopie de Thollon est caractérisé par l'emploi des couples, dont nous avons donné plus haut la théorie. La *fig. 27* représente un spectroscopie à

huit prismes : on voit qu'il comprend, outre les prismes à réflexion totale, deux prismes de 60° et quatre de 30° . La lumière pénètre normalement dans le prisme p ; si le prisme $p'p''$ est au minimum de déviation, on voit, en le supposant divisé par le milieu, que le système pp' forme un premier couple ; de même, le système $p''p'''$ en constitue un second ; l'appareil comprend



donc quatre couples réfringents, traversés chacun deux fois par la lumière ; il résulte de cette disposition que le spectre obtenu est normal par rapport à l'indice.

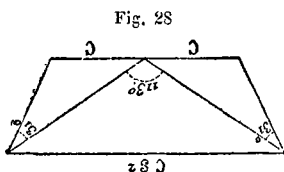
Un système de lames articulées ABCDEF permet d'amener successivement l'appareil

au minimum de déviation pour les différentes couleurs. La partie centrale CD est immobile ; le levier Ac est maintenu parallèle à BC par le bras Bb ; l'une de ses extrémités s'articule en c,

l'autre porte une rainure dans laquelle glisse le pivot a ; comme $aB=Cc$, les angles ABC et BCD sont toujours égaux ; il en est de même des angles cDE et DEF ; enfin les deux parties sont maintenues symétriques par rapport au plan OL au moyen des bras égaux Ad , Fd . K est une coulisse commandée par la vis de rappel V ; elle porte le pivot d , qui reste toujours dans le plan de symétrie. En tournant la vis V, on fait passer dans le champ les différentes couleurs ; la raie qui se projette au centre du champ est toujours au minimum de déviation. Cet instrument donne un spectre solaire de 1^m,5 de longueur, dans lequel on peut distinguer 2 500 à 3 000 raies ; étant normal, il présente dans le bleu et le violet une intensité extraordinaire. Le déplacement de la vis peut servir à effectuer les mesures, ce qui évite l'emploi d'un micromètre.

Cet appareil a été modifié l'année suivante par son auteur, dans le but d'obtenir à la fois une grande dispersion et une grande précision dans les mesures. Pour ne rien perdre au point de vue de la dispersion, on a adopté des prismes composés analogues à ceux employés, vers la même époque, par M. Grubb, et qui ne sont qu'une modification du prisme d'Amici. Ces prismes ont été formés d'abord de flint et de

crown, puis de sulfure de carbone et de crown ; leurs angles ont été calculés, non pour donner la vision directe, mais pour fournir une grande dispersion sans incidences ni émergences exagérées, et pour réduire autant que possible les pertes de lumière. L'angle du prisme intérieur est de 113° , celui du crown de 31° (*fig. 28*). En

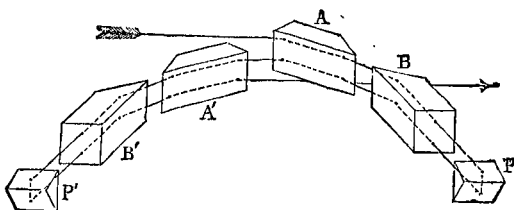


employant deux prismes et deux demi-prismes de ce système, on obtient un spectre dont la longueur

apparente est d'environ 15 mètres ; la distance angulaire des raies D est de $12'$, leur distance apparente de 15 millimètres environ.

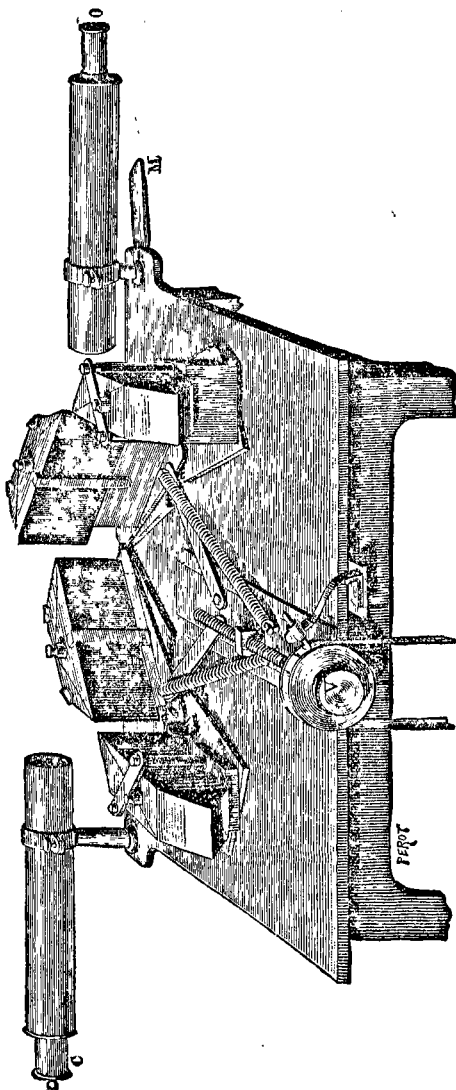
Les *fig. 29* et 30 montrent un spectroscopie ainsi disposé ; la lumière, venant du collimateur

Fig. 29



C, traverse d'abord la partie supérieure du

Fig. 30



prisme A et du demi-prisme B ; le prisme P à réflexion totale la renvoie en sens contraire, mais un peu plus bas ; la seconde moitié de l'appareil, qui est placée un peu au-dessous de la première, se comporte d'une manière analogue. Le rayon lumineux pénètre enfin dans la lunette O, dont l'axe est parallèle à celui du collimateur, mais situé plus bas. On pourrait obtenir la vision absolument directe en ajoutant deux autres prismes à réflexion totale, mais on aurait moins de lumière.

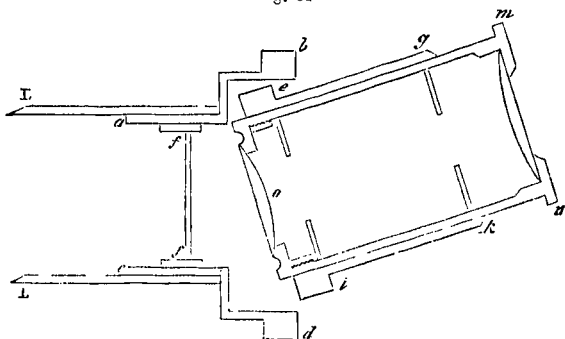
Le nombre des pièces mobiles a été réduit de quatre à deux ; on n'a laissé qu'un levier et l'on a ajouté un engrenage ; de forts ressorts antagonistes empêchent qu'il se produise le moindre jeu. La vis V entraîne une bande de papier semblable à celle du télégraphe Morse, sur laquelle un crayon inscrit un trait chaque fois qu'on agit sur le levier M, placé à droite de la lunette O ; ce dispositif sert à enregistrer la position des raies.

32. Spectroscopie à oculaire fluorescent de Soret. — L'étude du spectre invisible exige des appareils spéciaux, qui n'ont généralement rien de commun avec le spectroscopie, si ce n'est qu'ils contiennent un prisme. Tels sont le thermo-multiplicateur de Melloni et le bolomètre de M. Langley pour l'étude des radiations infra-

rouges. Aussi avons-nous cru préférable de joindre ces appareils à l'étude du spectre invisible (1). Pour les rayons ultra-violet, on peut se servir du spectroscopie et photographier la petite image réelle reçue dans la lunette. On peut aussi, comme l'a fait M. Soret, rendre visible et étudier directement le spectre ultra-violet, en utilisant l'illumination d'une substance fluorescente par les rayons chimiques.

Pour cela, on modifie le spectroscopie de la manière suivante. Dans le plan focal de la lunette se trouve une plaque *ff*, formée de verre d'urane ou d'un liquide fluorescent maintenu entre deux lames de verre très minces et très

Fig. 31



rapprochées (*fig. 31*). L'oculaire peut s'incliner

(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE.

de manière à recevoir la lumière diffusée par la plaque fluorescente. On dirige d'abord l'oculaire normalement pour la mise au point, puis on l'incline, après avoir projeté sur la lame la région chimique du spectre, dont on distingue très bien les raies inactives.

CHAPITRE III

—

GRADUATION DU SPECTROSCOPE

33. Nécessité de graduer le spectroscope. — Nous avons vu que, dans certains spectroscopes, on détermine la position des raies au moyen d'un micromètre, vu par réflexion sur la dernière face du prisme ; dans les appareils très dispersifs, cette échelle est remplacée par un micromètre oculaire. Enfin, dans quelques spectroscopes, comme celui de Thollon, on se sert d'une division, tracée sur la tête de la vis qui commande le mouvement de la lunette ou celui des prismes. Quelle que soit la disposition adoptée, les indications données par ces dispositifs ne sont nullement proportionnelles aux longueurs d'onde des diverses radiations ; elles sont spéciales à chaque instrument et dépendent en particulier de la nature du prisme.

Quand on se borne à comparer des spectroscopes de même espèce, les écarts dans la distribution des raies sont heureusement assez faibles

et les déformations qui en résultent sont peu sensibles à l'œil ; c'est ce que montre le tableau suivant, qui indique les différences relatives à quatre spectroscopes de Duboscq, tous les micromètres étant réglés sur la raie du sodium : le premier est celui qui a été employé par M. Lecoq de Boisbaudran.

Raies	Spectroscopes			
	1	2	3	4
K (rouge).	65,6	64,0	68,0	67,0
Li (rouge)	80,8	80,0	81,5	81,5
Na (jaune)	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl (verte).	118,4	119,0	117,5	118,0
Sr (bleue)	157,6	160,0	152,5	156,0
Rb (violette : milieu des 2 raies)	189,9	195,0	183,0	186,0
K (violette)	207,4	214,0	198,0	202,0

Il n'en serait plus de même si l'on s'adressait à des instruments d'espèce différente : les différences deviennent beaucoup plus grandes et il serait impossible de comparer les résultats obtenus. C'est ce que montre bien le tableau suivant, emprunté à Salet, et qui donne les déviations des principales raies de Fraunhofer avec des prismes de 60° de flint, de crown et

de sulfure de carbone ; on s'est arrangé pour faire coïncider dans les trois cas la raie B avec le zéro et la raie H avec la division 1 000. Les nombres de la dernière colonne sont donnés par la méthode des réseaux que nous décrirons dans ce chapitre ; ils sont proportionnels aux différences des longueurs d'onde.

Raies	Flint	Crown	CS ²	Réseau
B	0	0	0	0
D	220	236	194	381
E	434	451	400	624
F	626	644	590	784
G	1 000	1 000	1 000	1 000

On voit par ce tableau que, si l'on veut rendre comparables les résultats d'expériences faites avec des appareils différents, il est indispensable de rapporter ces résultats aux longueurs d'onde des radiations considérées.

34. Graduation par la méthode graphique. — Plusieurs procédés peuvent servir à effectuer cette transformation : le plus simple consiste à construire, sur un papier soigneusement quadrillé, une courbe ayant pour abscisses horizontales les divisions du spectroscopie et pour ordonnées verticales les longueurs d'onde. On prend pour chacune de ces deux quantités une

unité plus ou moins grande, suivant qu'on veut obtenir une plus ou moins grande précision. Le papier étant quadrillé en millimètres, on peut représenter chaque division de l'échelle par une longueur de deux millimètres. Pour les longueurs d'onde, on peut prendre un millimètre pour chaque millionième de millimètre ; il suffit de porter sur l'axe vertical les longueurs d'onde comprises entre 390 et 795 (millionièmes de millimètre). Cela fait, on marque sur l'axe horizontal les positions d'un certain nombre de raies bien connues, comme celles du potassium, du sodium, du lithium, du thallium, puis on cherche dans les tables de Thalén ou d'un autre auteur les longueurs d'onde exactes de ces raies, et l'on mène par les points choisis sur l'axe horizontal des ordonnées représentant ces longueurs d'onde ; on joint ensuite par un trait continu tous les points ainsi déterminés. Pour connaître la longueur d'onde d'une raie, on mène, par la division correspondante de l'axe horizontal, une verticale jusqu'à la rencontre de la courbe. Il est bon de vérifier de temps en temps l'exactitude de cette courbe, car les organes du spectroscope peuvent se déplacer peu à peu ; les changements de température suffisent quelquefois pour modifier la dispersion dans une proportion appréciable.

Dans les appareils qui fonctionnent, à volonté, avec un ou plusieurs prismes, les trois lunettes peuvent ordinairement recevoir deux mouvements de rotation, l'un autour de l'axe vertical de l'appareil, l'autre autour d'un pivot qui décrit lui-même un cercle autour du premier axe. Il faut alors avoir bien soin, lorsqu'on veut utiliser une courbe de réduction construite antérieurement, de s'assurer que tous les organes ont bien été replacés dans les positions même qu'ils occupaient lorsqu'on a procédé à la graduation. On facilite cette vérification en repérant exactement ces positions au moment où l'on construit la courbe.

35. Construction d'une table numérique.

— Au lieu de tracer une courbe de correction, on peut dresser une double table numérique donnant la valeur des divisions du micromètre en longueurs d'onde, ainsi que la valeur des longueurs d'onde en divisions du micromètre. Pour cela, on choisit un nombre suffisant de raies, de longueurs d'onde connues, qu'on puisse voir nettement, et l'on mesure avec soin leurs positions ; on écrit ensuite les longueurs d'onde vis-à-vis des chiffres micrométriques obtenus, puis on calcule par interpolation les nombres intermédiaires, non sans avoir égard à la varia-

tion de valeur des divisions exprimée en λ . M. Lecoq de Boisbaudran a choisi vingt-cinq raies pour servir de base à la construction de ses tables. Ce sont les raies suivantes : la lettre M indique les divisions du micromètre.

Raies	M	λ
K	65,55 (milieu des 2 raies)	768,0
Soleil (a) . . .	72,50	718,5
" (B)	77,81	686,7
Li	80,78	670,6
H	83,71	656,2
Cd	86,25	643,8
Zn	88,00	636,1
Li	94,15	610,2
Na	100,00 (milieu des 2 raies).	589,2
Cu	103,25	578,1
Cu	105,90	570,0
Pb	109,00	560,7
Ag	114,00	546,4
Tl	118,40	534,9
Ag	124,40	520,8
Cd	130,03	508,5
H	141,75	486,1
Cd	152,83	467,7
Sr	157,60	460,7
Fe	174,28	438,3
Fe	180,80	430,7
Ca	188,25	422,6
In	200,83	410,1
Ca (H ₁ sol.) .	216,33	396,8
Ca (H ₂ sol.) .	220,75 environ.	393,3

Nous citons comme exemple une petite partie de la double table employée par ce savant. La première partie du tableau sert à transformer les divisions en longueurs d'onde, la seconde à faire la transformation inverse.

M	λ	Différence	λ	M	Différence
		2,90	559	109,58	0,35
110	557,77	2,90	558	109,92	0,34
111	554,87	2,90	557	110,27	0,35
112	551,97	2,80	556	110,61	0,34
113	549,17	2,80	555	110,96	0,35
114	546,37	2,70	554	111,30	0,34
115	543,69	2,65	553	111,64	0,34
116	541,02	2,55	552	111,99	0,35
117	538,45	2,55	551	112,35	0,36
118	535,88	2,50	550	112,70	0,35
119	533,38	2,40	549	113,06	0,36
120	530,97	2,40	548	113,42	0,36
121	528,56	2,30	547	113,77	0,35
122	526,25	2,30	546	114,14	0,37
123	523,94	2,30	545	114,51	0,37
124	521,64	2,20	544	114,88	0,37
125	519,43	2,25	543	115,26	0,38
126	517,20	2,20	542	115,64	0,38
127	514,98	2,20	541	116,01	0,37
128	512,76	2,15	540	116,40	0,39
129	510,63				

L'examen des tables ou des courbes, construites par les procédés que nous venons d'indi-

quer, montre que l'on peut évaluer les longueurs d'onde avec beaucoup plus de précision dans la partie violette que dans la partie rouge du spectre. En effet, dans le spectroscopie employé par M. Lecoq de Boisbaudran, une division du micromètre correspond à 8 millièmes de millimètre dans le rouge extrême et seulement à 0,8 millième dans le violet, près de la raie H.

36. Comparaison de l'échelle prismatique avec l'échelle des longueurs d'onde. — Pour rendre évidente la différence de précision que nous venons de signaler, tout en rapportant les raies à leurs longueurs d'onde, on peut construire une double échelle représentant, au-dessus des divisions du micromètre, les valeurs des longueurs d'onde, figurées par des divisions qui croissent progressivement du rouge au violet. On trouvera cette double graduation sur un certain nombre des spectres représentés ailleurs (1).

37. Formule de correction. — On peut encore transformer les divisions du spectroscopie en longueurs d'onde au moyen d'une formule empirique. D'après M. Cornu, si l'on considère deux raies qui ne soient pas trop éloignées l'une de l'autre, leurs déviations prismatiques D, D_0 ;

(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE.

peuvent être reliées à leurs longueurs d'onde $\lambda\lambda_0$ par l'équation :

$$(D - D_0) (\lambda - \lambda_0) = K^2,$$

d'où l'on tire :

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{K^2}{D - D_0}.$$

Pour se servir de cette équation, il faut d'abord calculer les trois constantes qu'elle renferme. Pour cela, on choisit trois raies dont les longueurs d'onde λ' , λ'' , λ''' , soient bien connues ; on mesure leurs déviations prismatiques D' , D'' , D''' ; on substitue successivement ces trois valeurs à λ et à D , et l'on résout les trois équations à trois inconnues.

La formule suivante, due à M. Gibbs, est plus compliquée ; mais elle a l'avantage de s'appliquer directement à l'échelle du spectroscope de Bunsen et Kirchhoff. Pour trois raies voisines, de longueurs d'onde λ , λ' , λ'' , placées aux divisions N , N' , N'' , on a

$$\frac{N' - N}{\lambda'^2} + \frac{N'' - N'}{\lambda^2} + \frac{N - N''}{\lambda'^2} = 0.$$

Cette équation donne l'une des trois longueurs d'onde, si l'on connaît les autres quantités.

38. Comparaison avec un spectre connu.

— On peut enfin éviter la construction d'une courbe et l'emploi d'une table ou d'une formule en comparant, à l'aide du prisme à réflexion totale, le spectre étudié avec un spectre bien connu, tel que celui du soleil ou du fer ; ce dernier s'obtient très facilement avec l'étincelle d'induction. On cherche, dans l'atlas d'Angström ou dans un ouvrage analogue, la partie du spectre normal du soleil ou du fer contenant les raies qu'on veut examiner. Comme ces deux spectres présentent des raies très nombreuses, on peut déterminer la longueur d'onde d'une raie inconnue par une simple intercalation à vue, car le spectre prismatique ne diffère pas sensiblement du spectre normal, quand on n'en considère qu'une très petite partie.

CHAPITRE IV

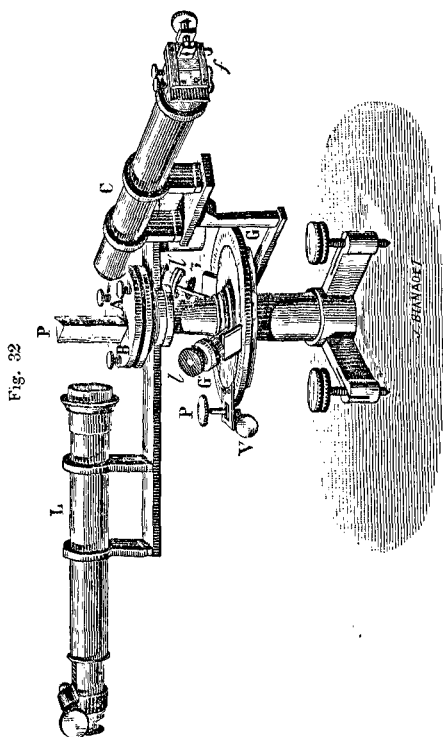
—

LE SPECTROMÈTRE

39. Emploi des réseaux. — Outre le spectroscopie, il existe un autre appareil qui permet l'étude des spectres et qui a sur le premier l'avantage de donner toujours un spectre normal : nous voulons parler des *réseaux*. On donne ce nom à un système formé d'un grand nombre de fentes étroites, à bords rectilignes et parallèles, toutes égales, équidistantes et très rapprochées les unes des autres.

Fraunhofer, qui a construit le premier spectroscopie, est aussi le premier qui ait observé les spectres produits par les réseaux. Ceux qu'il employa d'abord étaient obtenus en enroulant un grand nombre de fois un fil métallique très mince autour de deux vis parallèles, à pas égal et très fin. Il obtint ensuite de meilleurs résultats en collant une feuille d'or sur une

plaque de verre et enlevant le métal sur un grand nombre de traits parallèles et très fins.



Il imagina enfin le procédé dont on se sert actuellement et qui consiste à tracer sur une

plaque de verre, avec une machine à diviser, des traits égaux et équidistants, qui se comportent comme des intervalles opaques.

Le réseau peut être placé verticalement sur un goniomètre ; celui de Babinet ⁽¹⁾ peut suffire. On obtient d'excellents résultats avec le modèle construit par Brüner (*fig.* 32). Le réseau prend la place du prisme P sur la plate-forme AB munie de trois vis pour le réglage. C est le collimateur, L la lunette, qui peut être fixée par la pince P, munie d'une vis de rappel V. Les déplacements de cette lunette se lisent, à 5" près, sur le cercle G de Gambey, à l'aide de deux verriers opposés, munis de loupes *l l'*.

40. Aspect du phénomène. — Si l'on regarde à travers un réseau une fente, éclairée par de la lumière blanche et parallèle aux traits du réseau, on aperçoit cette fente sous la forme d'une bande blanche brillante, dont l'éclat est un peu affaibli ; de chaque côté de cette bande, on observe un espace obscur assez large, puis une série de spectres tournant leur extrémité violette vers la bande centrale ; ces spectres vont en s'affaiblissant et en s'étalant, à mesure qu'on s'éloigne du centre, et en même temps

(1) Voy. page 15, *fig.* 10.

les espaces obscurs qui séparent deux spectres consécutifs se resserrent de plus en plus (1).

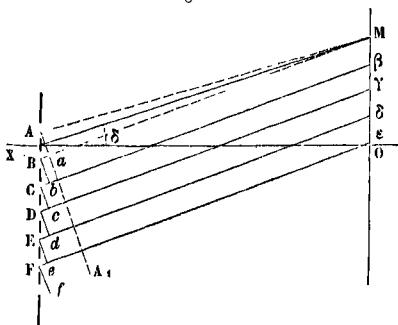
Si l'on place la fente au foyer d'un collimateur et qu'on observe avec une lunette, on remarque que les raies se voient avec une parfaite netteté; en outre, la partie rouge est plus développée et la partie violette plus étroite que dans les spectres prismatiques.

41. Lois des réseaux. — Une théorie élémentaire, due à Babinet, permet d'expliquer très simplement l'existence des spectres de seconde classe, les seuls que nous considérons ici. Supposons d'abord que la lumière tombe normalement sur le réseau, dont les fentes ont une largeur a et sont séparées par des intervalles opaques, de largeur b . Il suffit d'examiner ce qui se produit dans un plan perpendiculaire aux bords de la fente, par exemple le plan de la *fig.* 33. Cherchons l'intensité lumineuse en un point M , situé dans ce plan, à une distance assez grande du réseau

(1) Les réseaux donnent en réalité trois classes de spectres; mais, comme nous nous occupons seulement ici, non de la théorie de ces appareils, mais de l'étude des raies, nous ne considérons que les spectres de seconde classe, qui tendent à prédominer et à devenir seuls visibles lorsque le nombre des fentes est assez grand.

pour qu'on puisse considérer comme parallèles tous les rayons diffractés aboutissant à ce point. Soit δ l'angle de ces rayons avec la normale au réseau, ou la *déviatio*n des rayons reçus par M.

Fig. 33



La différence de marche de deux rayons AM et BM (supposés parallèles), qui émanent des centres A et B de deux ouvertures voisines, est égale à Ba ou à

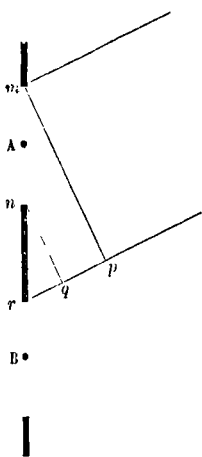
$$2 (\alpha + b) \sin \delta$$

Si cette différence est égale à $\frac{\lambda}{2}$ ou à un nombre impair de $\frac{\lambda}{2}$, il est évident que les mouvements vibratoires envoyés en M par deux points homologues de deux fentes voisines sont toujours égaux et de signe contraire ; par conséquent, ces

mouvements se détruisent deux à deux et l'intensité lumineuse est nulle en M. Si, au contraire, Ba est égale à un nombre pair de $\frac{\lambda}{2}$, on a en M un maximum pour la radiation de longueur d'onde λ .

Il est facile de voir aussi que certains spectres doivent manquer. Supposons en effet que les traits opaques soient égaux aux intervalles transparents, ou que $mn = nr$ (fig. 34). Pour le

Fig. 34



deuxième spectre, on doit avoir $rp = 2\lambda$, et, par suite, $rq = qp = \lambda$. L'intervalle mn peut donc être décomposé en deux éléments mA et An , qui envoient des mouvements vibratoires de signe contraire; il en sera de même pour chaque partie transparente, et le deuxième spectre manquera.

En général, si les longueurs mn et nr sont dans le rapport de deux nombres entiers α et β , on aura, pour le spectre d'ordre $\alpha + \beta$, $rp = (\alpha + \beta)\lambda$ et $pq = \alpha\lambda$. On pourra donc décomposer mn en 2α parties, envoyant en M

des mouvements alternativement de signes contraires et différant de $\frac{\lambda}{2}$; ces mouvements se détruiront deux à deux et le spectre d'ordre $\alpha + \beta$ manquera.

On voit donc que, si l'on appelle D l'angle que doit faire la lunette avec la normale pour viser une raie dans le spectre d'ordre m à partir de la bande centrale, on a

$$\sin D = \frac{m\lambda}{a + b},$$

ou, si l'angle D est très petit :

$$D = \frac{m\lambda}{a + b}.$$

On tire de cette formule les lois suivantes :

1° Les déviations d'une même couleur dans les différents spectres sont entre elles comme la suite des nombres entiers ;

2° ces déviations ne dépendent pas du nombre des fentes que contient le réseau ;

3° les longueurs des spectres successifs, c'est-à-dire les distances entre deux de leurs raies de même nom, sont entre elles comme la suite des nombres entiers ;

4° les positions des spectres, c'est-à-dire la dispersion, ne dépendent que de la somme

$a + b$, qui forme ce qu'on appelle un élément du réseau, et non du rapport $\frac{a}{b}$, mais l'éclat augmente avec ce rapport.

Ces lois ont été établies par Fraunhofer en s'appuyant sur de nombreuses expériences.

On voit, par ce qui précède, que les réseaux produisent un mode particulier de dispersion, inverse de celui des prismes, mais indépendant de la matière du réseau ; ils donnent un spectre qu'on peut considérer comme le vrai spectre normal.

Si la lumière du collimateur rencontre le réseau obliquement, sous un angle i , on démontre que, si l'on compte l'angle D à partir de la direction des rayons incidents, $\sin D$ doit être remplacé dans la formule précédente par

$$\sin i + \sin (D - i),$$

quantité à laquelle on peut toujours substituer $\sin D$, si l'angle i est assez petit. Les lois sont donc les mêmes que dans le cas de l'incidence normale, pourvu qu'on compte la déviation à partir des rayons incidents. Il résulte de là qu'on n'est pas obligé de vérifier si le réseau est bien perpendiculaire au faisceau incident.

42. Avantages et inconvénients des réseaux. — Les réseaux produisent des spectres assez pâles, de sorte qu'ils ne peuvent servir que pour des sources d'une grande intensité; ils ont l'avantage de donner un spectre normal, mais ils exigent une série d'appareils très bien construits, un très bon cercle gradué, un réseau divisé avec soin, et dont on connaisse exactement l'élément $a + b$. Aussi cette méthode ne convient-elle qu'aux travaux importants. Pour les déterminations usuelles, on préfère ordinairement se servir du spectroscopie et construire une table de correction.

Il faut observer aussi que, dans le spectre des réseaux, la raie A ne se voit pas et les raies B et H sont difficiles à observer.

43. Expériences de M. Mascart. — De nombreuses séries de mesures ont été effectuées avec les réseaux, mais elles ont eu généralement pour but la détermination des longueurs d'onde des raies solaires ou métalliques plutôt que l'étude et la comparaison des spectres des différents corps.

Après Fraunhofer, van der Willigen, Ditscheiner, M. Mascart a déterminé les longueurs d'onde à l'aide des réseaux. Il s'est servi pour cela d'un excellent goniomètre de Babinet, cons-

truit par M. Brunner, et muni de verniers donnant les 5". Le réseau, installé sur la plateforme centrale, reçoit les rayons émis par un collimateur, fixé sur le cercle du goniomètre. Ce cercle porte aussi la lunette, qui peut tourner autour de l'axe de l'appareil.

M. Mascart a remarqué que les spectres des réseaux présentent un minimum de déviation, comme ceux des prismes. On a, en effet,

$$\sin i + \sin (D - i) = \frac{m\lambda}{a + b},$$

ce qu'on peut écrire

$$\lambda = \frac{2(a + b)}{m} \sin \frac{D}{2} \cos \left(i - \frac{D}{2} \right).$$

On voit que la déviation est minima pour

$$i = \frac{D}{2},$$

c'est-à-dire lorsque le plan du réseau est bissecteur de l'angle que forment les rayons diffractés avec les rayons incidents.

Il y a avantage à choisir cette position, car l'on n'est pas astreint à placer le réseau perpendiculairement au faisceau incident et les raies

sont beaucoup plus nettes. La formule se réduit alors à

$$\lambda = \frac{2(a+b)}{m} \sin \frac{D}{2}.$$

44. Spectromètre d'Angström. — Vers la même époque, Angström s'est servi des réseaux pour dresser un « Spectre normal du soleil », composé d'une série de tableaux numériques et d'un atlas de six planches, offrant un dessin du spectre qui a près de 3 mètres de longueur. Ce travail, d'une importance capitale, a été effectué avec un beau théodolite, muni de vis calantes et surmonté d'un cercle azimutal fixe et divisé avec soin. Le réseau est placé au centre de l'appareil, sur une plate-forme tournante; il est maintenu perpendiculaire à la direction du faisceau incident. La lunette est commandée par une vis micrométrique; ses déplacements sont mesurés par deux verniers munis de microscopes.

On a introduit un terme de correction pour tenir compte de la pression atmosphérique H et de la température t ; la formule employée est

$$\log \lambda = \log \frac{a+b}{m} + \log \sin D + \\ + 0,17 (H - 760) + 0,31 (t - 16).$$

Les mesures ont porté sur plus de 1 000 raies solaires : on prenait pour D la moyenne des déviations observées de part et d'autre de la bande centrale, dans le cinquième ou le sixième spectre. Angström a employé deux réseaux transparents et un réseau par réflexion. Ce dernier, tracé sur une lame de verre argenté, n'a guère servi que pour observer la raie A; il avait 88 traits par millimètre. Les deux réseaux transparents avaient 220 et 132 traits; c'est le second qui a donné les meilleurs résultats. Les trois réseaux avaient été gravés par M. Nobert de Barth.

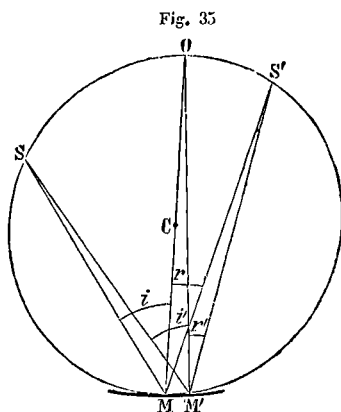
Si l'on veut se servir aujourd'hui du spectromètre, on peut se dispenser de faire des mesures absolues, en se rapportant au travail d'Angström. Ainsi, en partant de la valeur 588,9, qu'il a attribuée à la longueur d'onde de la plus réfrangible des deux raies du sodium, on aura pour une autre raie, en opérant au minimum de déviation

$$\frac{\lambda}{588,9} = \frac{\sin \frac{D}{2}}{\sin \frac{D_0}{2}},$$

en appelant D et D₀, les déviations observées pour la raie inconnue et pour la raie du sodium.

45. Réseaux concaves de M. Rowland.
 — M. Rowland a eu l'idée ingénieuse de tracer un réseau sur la surface d'un miroir métallique concave, ce qui supprime l'emploi du collimateur et de la lunette.

Soit O le centre de la surface métallique (*fig. 35*), et MM' cette surface. Considérons deux



points voisins et homologues MM' , c'est-à-dire deux points dont la distance ϵ est égale à l'élément du réseau. Supposons d'abord qu'ils reçoivent un faisceau incident parallèle, sous l'angle i , et considérons les deux rayons dans une direction faisant un angle r avec la nor-

male. La différence de marche de ces deux rayons, en supposant $r < i$, est

$$\delta = \varepsilon (\sin i - \sin r).$$

Si cette différence est égale à $m\lambda$, la direction définie par l'angle r correspond au spectre de diffraction d'ordre m .

Si la source de lumière S, au lieu d'être à l'infini, se trouve sur la circonférence de rayon OM, le rayon diffracté MS' correspondra encore au spectre d'ordre m , si l'on a

$$\sin i - \sin r = \frac{m\lambda}{\varepsilon}.$$

Mais, si nous considérons le rayon M'S', qui rencontre le premier sur la circonférence, on a

$$\sin i' - \sin r' = \sin i - \sin r,$$

car, dans l'intervalle MM', la section du miroir se confond avec la circonférence OC, aux infiniment petits près du deuxième ordre. Il y a donc égalité entre les angles inscrits i et i' , r et r' . Il résulte de là qu'il se forme en S' un spectre réel, d'ordre m , ayant ses raies parallèles aux traits du réseau. Les autres spectres se formeront de part et d'autre et s'étaleront sur la

circonférence. Si la source est, comme d'ordinaire, une fente également parallèle aux traits du réseau, les raies seront parfaitement nettes.

On peut recueillir les spectres sur un écran ou les observer avec une loupe. Une disposition commode consiste à attacher la source, le réseau et l'oculaire aux extrémités de trois tiges, de longueur égale à OC , tournant autour de C ; il vaut mieux encore fixer l'oculaire et le réseau aux extrémités OM d'un même diamètre et faire mouvoir la source S seule, pour amener successivement tous les spectres dans le champ de l'oculaire. Dans ce cas, le spectre est dans un plan perpendiculaire à la direction de l'oculaire : si l'on y place un micromètre, la valeur des divisions en longueur d'onde ne dépend pas de la position de la fente ; elle est simplement proportionnelle à l'ordre du spectre et peut être déterminée une fois pour toutes. Le spectre observé est normal.

Quelques-uns de ces réseaux construits par M. Rowland possèdent un pouvoir optique supérieur à celui des meilleurs spectroscopes à réfraction et permettent d'observer bien au-delà de la raie A .

L'un d'eux a $2^m,44$ de rayon ; il est rayé sur une surface de $5 \times 7^{cm},5$ et présente 570 traits par millimètre.

On peut employer ces réseaux à l'étude du spectre invisible ; ainsi, pour le spectre calorifique, on peut remplacer l'écran S' par une pile thermo-électrique, ou mieux un bolomètre, ainsi que l'a fait M. Langley (1).

(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE.

CHAPITRE V

—

RÉGLAGE DES APPAREILS SPECTROSCOPIQUES

46. Utilité du réglage. — Les spectroscopes et les goniomètres qui sortent des mains des constructeurs ne présentent jamais qu'un réglage approximatif, qui peut, si l'on s'en contente, introduire des erreurs d'une grandeur indéterminée. Il est donc indispensable de rectifier avec soin la position des différentes pièces. Or les réglages généralement indiqués sont souvent peu pratiques. Ainsi, l'on conseille, pour adapter une lunette à l'infini, de viser une étoile. Cette opération, facile avec un instrument destiné à l'astronomie, est à peu près impossible avec un goniomètre lourd et fragile, dont les lunettes ne peuvent se mouvoir que dans un plan horizontal. D'ailleurs, ce réglage ne convient qu'à un objectif achromatique et ne s'applique pas à une lumière monochromatique. M. Cornu a indi-

qué (1) une méthode générale, qui s'applique à tous les appareils spectroscopiques, et que nous croyons utile de résumer ici.

Ce réglage nécessite une petite glace bien travaillée; on vérifie d'abord le parallélisme approximatif des faces en visant un objet éloigné et s'assurant que l'interposition de la lame n'altère pas la mise au point; on argente ensuite une des faces.

47. Réglage du foyer principal de la lunette. — On commence par déterminer le foyer principal de l'objectif de la lunette, c'est-à-dire par chercher le tirage qu'il faut donner à la lunette pour amener le réticule de l'oculaire positif dans le plan focal principal des rayons monochromatiques considérés.

Pour cela, on fixe, avec un peu de cire, une petite lame de verre non étamée sur l'oculaire, à l'extérieur de la lunette, de sorte qu'elle forme un angle de 45° avec l'axe de cet appareil. On éclaire cette glace latéralement, de façon à envoyer, suivant l'axe de la lunette, un faisceau de lumière blanche, qu'on fait réfléchir normalement sur la glace argentée, disposée en avant de l'objectif. Si le réticule est au foyer principal

(1) *Ann. de l'Ecole norm. sup.*, (2). IX, 71, 1880.

de l'objectif, les rayons qu'il émet sortent parallèlement de cette lentille ; ils restent parallèles après la réflexion sur la glace argentée et reviennent converger au foyer principal de l'objectif ; c'est-à-dire dans le plan même du réticule ; l'image est donc vue nettement avec l'oculaire en même temps que le réticule lui-même.

Ce réglage se fait généralement pour les rayons jaunes de la soude ; on le commence avec la lumière d'une lampe ou celle des nuées et on l'achève avec celle d'un brûleur garni de sel marin. Quand on a fini, on marque sur le tube de l'oculaire un trait indiquant le tirage correspondant.

La disposition précédente rappelle, comme on le voit, l'*oculaire nadiral* des astronomes, permettant d'observer les fils du réticule sur un bain de mercure. On peut se servir aussi d'un *oculaire éclairant* : la glace sans tain est fixée à l'intérieur du tube, entre l'oculaire et le réticule.

48. Réglage de l'axe optique de la lunette. — Cet axe optique doit être perpendiculaire à l'axe de rotation ; on fait encore ce réglage à l'aide de la lame argentée, qu'on dispose de telle façon que l'image du fil horizontal du

réticule coïncide avec ce fil lui-même. Puis on observe l'image donnée par la seconde face du miroir, en faisant tourner la lunette de 180° autour de l'axe central. Si l'image du fil horizontal ne coïncide plus avec ce fil, on déplace le réticule de la moitié de la différence et l'on recommence l'opération jusqu'à ce que l'erreur soit nulle.

49. Réglage du foyer principal du collimateur. — La lunette étant réglée, on enlève la glace argentée et l'on vise directement la fente du collimateur, dont on règle le tirage pour que l'image se forme exactement dans le plan du réticule. La fente est alors exactement au foyer du collimateur, et la lumière émise est parallèle.

50. Réglage de l'axe optique du collimateur. — Le collimateur n'a pas, en général, d'axe optique proprement dit, sauf dans certains modèles spécialement destinés à la mesure des indices et dans lesquels la fente est remplacée par deux fils croisés. Il est cependant utile d'avoir un repère horizontal, ce qu'on obtient facilement en collant perpendiculairement à la fente, avec un peu de cire, un fil qu'on déplace jusqu'à ce que son image se forme sur le fil horizontal du réticule.

Lorsque la hauteur de la fente est très faible, ce qui est souvent un inconvénient, on peut considérer le milieu de cette hauteur comme définissant l'axe optique; mais on est obligé de déplacer le support du collimateur pour le réglage, ce qui est peu commode.

51. — Réglage de la direction des fils du réticule et de la fente. — Pour obtenir des mesures précises, il n'est pas indispensable d'amener l'un des fils du réticule à être horizontal, l'autre à se trouver vertical ainsi que la fente, puisqu'on ne se sert que de la croisée des fils. Cependant, si l'on désirait effectuer ces réglages, on pourrait opérer de la manière suivante.

On constate d'abord l'horizontalité de l'un des fils du réticule en faisant tourner lentement la lunette sur le cercle; l'image d'un point de la fente, tel qu'un grain de poussière, ou le bord du fil métallique qu'on y a fixé doit rester constamment sur le fil horizontal. La verticalité du second fil est alors assurée par la construction du réticule; quant à la fente, il suffit de faire coïncider son image avec celle du second fil.

Si l'on préfère effectuer un réglage indépendant pour la fente, on se sert de la glace argentée, qu'on règle bien perpendiculairement au plan

du limbe, puis on s'assure que les images de la fente, vue directement et par réflexion sur la glace, sont parallèles, c'est-à-dire qu'elles peuvent être amenées successivement à coïncider avec le fil vertical du réticule.

52. Réglage du réseau. — Le réseau se place sur la plate-forme centrale AB (*fig.* 32), munie de trois vis équidistantes, perpendiculairement à la ligne qui joint deux de ces vis. On vise alors l'image de la fente, vue par réflexion, et, en manœuvrant l'une de ces deux vis, on amène le milieu de cette image à coïncider avec la croisée des fils du réticule. Le plan du réseau est alors perpendiculaire au limbe, mais il peut n'en être pas de même pour les traits. Afin de s'en assurer, on observe les images diffractées, c'est-à-dire les raies qui correspondent aux spectres successifs. Le milieu de toutes ces images doit toujours coïncider avec la croisée des fils; si cette condition n'est pas satisfaite, on incline le réseau dans son plan, en agissant sur la troisième vis.

53. Réglage du prisme. — Le spectroscopie ne diffère pas sensiblement du goniomètre; on peut donc lui appliquer les réglages décrits pour la lunette et le collimateur.

Le prisme se place, comme le réseau, sur la

plate-forme centrale, de sorte que son arête soit parallèle à l'axe de rotation ou perpendiculaire au plan des deux axes optiques. Pour faire ce réglage, on installe le prisme et l'on règle successivement les deux faces au moyen de l'image réfléchie, en amenant pour chacune d'elles l'image du repère de la fente sur le fil horizontal du réticule.

Si l'on veut éviter de déplacer la première face en réglant la seconde, il faut que les vis calantes de la plaque centrale soient placées de telle sorte que chaque face du prisme puisse être perpendiculaire à la ligne qui joint deux des vis. On règle alors la seconde face avec la vis qui fait tourner la première autour d'une perpendiculaire à son plan, et l'on évite ainsi d'altérer le premier réglage.

Lorsqu'on a rendu les deux faces parallèles à l'axe du limbe, leur intersection, c'est-à-dire l'arête de l'angle réfringent, est aussi parallèle à cet axe. Comme vérification, sur le spectre réfracté l'image du repère de la fente doit coïncider avec le fil horizontal du réticule. Si cette vérification ne se produit pas, c'est que les deux axes optiques ne sont pas parallèles au plan du limbe : l'erreur indique dans quel sens il faut modifier leur inclinaison.

La plate-forme centrale doit être munie d'une alidade permettant de mesurer sa rotation sur le cercle gradué, afin qu'on puisse déterminer exactement les positions du prisme dans l'étude du spectre ultra-violet.

Lorsque l'axe de la plate-forme n'est pas parallèle à celui du limbe, on est obligé de rectifier le réglage du prisme chaque fois qu'on le déplace d'un certain angle. Dans ce cas, on rectifie la face d'incidence en visant l'image réfléchie et la face d'émergence au moyen de l'image réfractée, qui, dans le cas précédent, servait seulement de vérification.

Pour vérifier le parallélisme des deux axes, on fixe sur la plate-forme la glace argentée, dans une position telle que l'image réfléchie du fil placé sur la fente coïncide avec le centre du réticule ; cette coïncidence doit subsister lorsqu'on tourne la plate-forme et qu'on suit l'image réfléchie avec la lunette.

54. Mise au point des différentes régions du spectre. — Nous avons supposé qu'on déterminait le foyer principal de la lunette pour les rayons d'une longueur d'onde déterminée, par exemple, pour les rayons jaunes de la soude ; cela suffit pour achever le réglage que nous venons de décrire. Il convient de régler ensuite

avec soin la mise au point des diverses régions du spectre, afin que l'oculaire et le micromètre se retrouvent toujours ensuite dans la même position, lorsqu'on vise une même raie. Cette précaution est nécessaire pour que, dans toutes les mesures, on se retrouve toujours dans les conditions pour lesquelles la graduation a été établie.

Pour éviter cette cause d'erreur, il suffit de tracer, sur les tirages de l'oculaire et du micromètre, un certain nombre de traits correspondant à la mise au point de raies convenablement choisies dans toute l'étendue du spectre. On vise, par exemple, une raie rouge, on détermine avec soin la position de l'oculaire, puis on trace un trait sur le tirage, le long de la partie fixe de la lunette ; ensuite, sans déranger l'oculaire, on met au point la division du micromètre la plus proche de la raie visée, en se servant du tirage du micromètre, sur lequel on trace également un trait le long de la partie fixe. On opère de même pour un certain nombre d'autres raies, de plus en plus réfrangibles. On donne aux traits des longueurs et des épaisseurs différentes, afin de les reconnaître facilement.

Lorsqu'on veut ensuite viser une raie comprise entre deux de celles qui ont servi de repères, on

donne à l'oculaire et au micromètre les tirages qui correspondent à l'une de ces raies et l'on achève la mise au point au juger; l'erreur est toujours négligeable.

Pour effectuer cette graduation, M. Lecoq de Boisbaudran employait les raies suivantes :

- K. Double raie rouge, près de A solaire;
- Li. Raie rouge;
- Na. Double raie jaune (D solaire);
- Tl. Raie verte;
- H. Raie bleue (F solaire);
- Sr. Raie bleue;
- Hg. Raie violette;
- Pb. Raie violette;
- Ca. Raie violette (H_2 solaire).

Il est utile aussi de tracer des repères sur les pièces mobiles, afin de pouvoir les démonter et remonter sans rendre inexacte la graduation précédente.

CHAPITRE VI

—

ANALYSE SPECTRALE QUALITATIVE

55. Applications de l'analyse spectrale. — L'analyse spectrale proprement dite, c'est-à-dire la recherche des corps simples au moyen de leurs spectres d'émission ou d'absorption, constitue une méthode d'analyse qualitative d'une extrême sensibilité. Nous n'avons pas l'intention de revenir ici sur cette méthode, que nous avons exposée ailleurs ; nous indiquerons seulement quelques-unes de ses applications.

56. Fabrication de l'acier Bessemer. — Cette fabrication offre une intéressante application des spectres métalliques. On sait qu'elle consiste à décarburer directement la fonte liquide sous l'action d'un courant d'air : on voit sortir de

	Première période				Deuxième période			
	1	1 bis	2	3	4	5	6	
	2 min.	''	4	6	10	12	14	
Temps écoulé depuis le début de l'opération								
Acide carbonique	10,71	9,12	8,57	8,05	3,58	2,38	1,34	
Oxyde de carbone.	0,00	0,06	3,95	4,58	19,59	29,44	31,11	
Oxygène	0,92	0,51	0,00	0,00	8,00	0,00	0,00	
Hydrogène	88,37	90,31	0,88	2,00	2 f	2,16	2 f	
Azote			86,58	15,37	74,83	62,02	65,55	
Quantité relative de carbone brûlé à	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
l'état de { CO ²	100,00	''	68,48	64,46	15,46	7,28	4,13	
{ CO	0,00	''	31,52	35,54	84,54	92,72	95,87	
Quantité relative de	100,00	''	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
Silicium oxydé.	72,91	''	69,80	69,01	39,58	4,24	3,34	
Carbone oxydé.	21,09	''	30,20	30,99	60,42	95,76	96,66	
	100,00	''	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

l'orifice du convertisseur, tant que fonctionne la machine soufflante, une flamme éblouissante, qui change subitement de couleur au moment où l'opération est terminée.

M. Snelus indique la composition ci-contre (page 112) pour les gaz qui sortent de la cornue Bessemer pendant les différentes phases de l'opération, la durée totale étant de 18 minutes.

Le spectroscopie permet de fixer avec une grande précision le moment où a lieu le changement de couleur. En effet, les raies qu'on observe dans cette flamme sont dues principalement à l'oxyde de manganèse et au fer. Lorsque l'affinage est terminé, l'oxyde de carbone disparaît de l'atmosphère intérieure et se trouve remplacé par un excès d'air; le manganèse brûle alors avant de sortir de l'appareil et non plus au dehors, de sorte qu'on n'aperçoit plus les raies de son oxyde.

Cette détermination se fait au moyen de petits spectroscopes de poche, modèles de Duboscq ou d'Hofmann.

Le spectre du Bessemer a été observé d'abord par M. Bragge, à Sheffield, puis étudié par MM. Roscoë, Watts, Kospely, Deshayes. Il comprend, d'après M. Watts, les raies suivantes :

λ	Origine	Observations	
α	656	Inconnue	Position approximative.
	646		
	623,4	Oxyde de Mn	Étroite.
	620,4	id.	Bord droit d'une bande dégradée vers le rouge.
	617,8	id.	Bande (bord droit).
β	610,9	Inconnue	Belle raie.
	609,7	id.	id.
γ	597,2	id.	Forte raie.
	589,2	Na	Double (D solaire).
δ	584,7	Oxyde de Mn	Maximum de lumière.
	581,9	Inconnue	Bord d'une bande.
	580,7	//	Ligne étroite.
	579,0	//	Forte ligne étroite, formant le bord le plus brillant du groupe.
	570,5	//	Ligne étroite.
ϵ	568,8	Oxyde de Mn	Très forte ligne double, se projetant sur les petites lignes qui forment la bande.
	568,3		
	564,4	id.	Bande (bord droit).
	560,7	//	// //
	558,0	//	// //
ζ	554,7	Inconnue	
	553,2	//	La plus forte des trois.
	552,9	id.	
η	543,3	Oxyde de Mn	Étroite.
	542,3	id.	Bande (bord droit).
	539,5	id.	Forte.
	539,1	id.	Bande (bord droit).
	537,1	Fe	Forte.
	535,9	Oxyde de Mn	Bande (bord droit).
	532,7	Fe	Forte.
	526,9	id.	Forte (E solaire).

λ	Origine	Observations
0	Oxyde de Mn (et Fe ?)	Bande (bord droit)
	id.	id.
	Fe	
	Oxyde de Mn	Bande (bord droit).
	Fe	
t	Oxyde de Mn	Bande (bord droit).
	505,2	// //
	501,8	// //
	498,4	// //
x	Inconnue	Ligne
	443,2	//
	440,4	//
	438,3	//
	437,3	//

M. Deshayes a observé, dans le même spectre, des raies trop nombreuses pour que nous puissions les indiquer ici ; il pense qu'on y trouve toujours à peu près certainement :

- 1° La raie du potassium 768,0 ;
- 2° La raie du sodium 589,2 ;
- 3° La raie du lithium 670,6 ;
- 4° Les raies du calcium 625,4 à 618,1 et 553,9 à 553,2 ; probablement 594,2 ; la bande 606,5 à 598,2 et une bande nébuleuse vers 644,2 ;
- 5° Les raies du fer, qui apparaissent les der-

nières et persistent jusqu'à la fin de l'opération, notamment 533 à 532, 527;5 et le groupe 585,3 à 579, 1 ;

6° Des raies vertes, bleues et violettes ; ce sont celles dont on se sert généralement dans les usines pour déterminer l'arrêt de l'opération, et qui paraissent devoir être attribuées au manganèse et à un gaz carboné, probablement l'oxyde de carbone.

57. Recherche spectroscopique du chlore et du brome. — M. Diacon a donné, pour reconnaître, à l'aide du spectroscope, la présence du chlore et du brome, un procédé fondé sur la production des spectres du chlorure ou du bromure de cuivre ; ce procédé exige l'emploi du chalumeau à oxygène. On prépare une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre, on la porte, encore incandescente, sur la substance à essayer, préalablement réduite en poudre, et on la présente à l'extrémité du dard intérieur du chalumeau ; on voit le spectre du chlorure ou du bromure de cuivre.

M. Lecoq de Boisbaudran a indiqué la méthode suivante pour la recherche des mêmes corps. Sur un fil de platine un peu gros, recourbé en boucle, on forme une perle de carbonate de baryum, puis on dépose une goutte du liquide à

examiner, qui doit être, autant que possible, exempt d'acide nitrique. On évapore à sec et l'on chauffe rapidement, de manière à fondre en partie le dépôt salin ; on laisse alors refroidir et l'on amène, un peu en avant de la perle et à un millimètre au-dessous, un autre fil de platine servant d'électrode positive. On obtient alors le spectre du chlorure ou du bromure de baryum, dont on voit surtout les raies larges. On peut déceler ainsi $\frac{1}{3000}$ de milligramme de brome et une quantité de chlore encore plus faible.

58. Analyse fondée sur les spectres d'absorption ; chlorophylle.— L'examen des spectres d'absorption fournit souvent une méthode d'analyse commode. Sans parler du sang, dont nous nous occuperons dans le chapitre suivant, l'aspect des bandes d'absorption fournies par une substance colorée peut se modifier sous l'influence d'une petite quantité de matières étrangères ; ce changement peut être utilisé en chimie, en pharmacie et dans différentes industries.

Ainsi, pour la solution alcoolique de chlorophylle, M. Chautard a vu la bande située dans le rouge se résoudre en deux autres sous l'influence de quelques gouttes de potasse caustique ou d'ammoniaque. Cette réaction est très sûre et très sensible.

En comparant un certain nombre de teintures alcooliques de la même substance, M. Buignet a pu reconnaître non-seulement l'état de ces préparations, mais même, jusqu'à un certain point, la date de leur fabrication, les bandes de l'orangé et du vert ⁽¹⁾ se modifiant sensiblement avec le temps.

59. Coloration artificielle des vins. — Chancel, Vogel, Ch. Girard et Pabst, Patrouillard, etc., ont cherché à déceler la coloration artificielle du vin au moyen des spectres d'absorption.

Chancel retire du vin, à l'aide du sous-acétate de plomb, du carbonate de potasse et de l'acide sulfurique, des matières colorantes artificielles, telles que fuchsine, cochenille, indigo, orcanette et campêche, et les caractérise ensuite par leur spectre. L'indigo donne une bande placée dans le rouge, entre C et D; la cochenille ammoniacale présente trois bandes, l'une dans le jaune et le vert, entre D et E, l'autre près de E, et la troisième, moins marquée, dans le bleu.

(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE.

MM. Girard et Pabst ont indiqué les bandes suivantes :

Orseille	Bande de B à G. maximum D et G.
Fuchsine concentrée . . .	Bande de B à G, maximum entre DE et en G.
Rouge Congo et acide . . .	Bande de C à G, maximum entre EF et G.
"	Bande de C à G, uniforme.
Cochenille	Bande entre CD à G, grand max. DE, autre F et G.
Bordeaux verdissant . . .	Bande entre CD à G, grand max. DE, autre E et F.
Chrysoïdine concentrée . .	Bande de D à G, uniforme.
Orange concentré	Bande de D à G, uniforme moins épaisse.
Bordeaux R.	Bande de D à G, uniforme moins épaisse.
Sulfofuchsine	Bande de D à G, uniforme.
Ponceau RR	Bande entre DE à G, uniforme.
Ponceau B	Bande entre DE à G, uniforme plus large.
Rouge Biebrich	Bande entre DE à G, uniforme (comme Ponceau RR).
Bordeaux B	Bande entre DE à G, uniforme, la plus mince.
Bordeaux B étendu	Bande entre DE à G, uniforme, encore plus mince.
Cochenille ammoniacale. .	Bande entre DE à G, maxima DE, EF et G.
Cochenille ammoniacale et acide nitrique	Bande entre DE à G, maxima moins accentués.

Ponceau B étendu	Bande entre DE à G, max. EF et G.
Ponceau RR étendu	Bande de E à G, max. G oblique.
Rouge Biebriech étendu.	Bande entre EF à G, max. G oblique.
Chrysoïdine étendue.	Bande entre EF à G, uniforme, large.
Rouge Congo étendu.	Bande de F à G oblique, max. G.
Orangé	Bande entre FG à G, max. G.
Cochénille ammiacale, dans l'alcool	Bande entre DE à F, 2 max., entre DE, près de F.
Cochénille et potasse	Bande de D à F, 2 max., près de D et de E.
Orseille alcaline	2 bandes, l'une large en D, l'autre mince de F à G.
Vert de méthyle étendu.	2 bandes, entre C et D et entre F et G.
Vert de méthyle concentré.	2 bandes, B à D (max. C) et F à G (uniforme).
Vert malachite	2 bandes id., mais plus vers la droite.
Vert brillant	2 bandes, l'une entre B à C, 2 ^e même.
Sulfofuchsine.	2 bandes entre CD à E et en F.
Fuchsine étendue.	Bande de D à E portant sur la droite, max. gauche.
Vert brillant étendu.	Arc de cercle au milieu de CD.
Vert malachite étendu.	Arc de cercle entre CD plus près de D.
Bordeaux R étendu	Bande entre DE à G, max. E et G.

Ces déterminations peuvent être faites avec un spectroscopie quelconque. MM. Girard et Pabst recommandent les spectroscopes de poche, petits et bien lumineux, donnant un spectre d'au moins 2 centimètres de longueur apparente, avec une fente d'au moins un demi-centimètre de hauteur, pouvant s'ouvrir à volonté. On peut se servir aussi du spectroscopie à main, à fente variable, de M. de Luynes. Enfin le spectromètre Yvon permet d'opérer avec une épaisseur variable, et bien connue, de liquide. Il se compose d'un spectroscopie à vision directe, ayant à son foyer un micromètre photographié, et qui pénètre dans un tube terminé par une glace plane. Le tout se fixe verticalement sur un appareil qui rappelle la partie accessoire d'un microscope, support, platine et miroir éclairant. Sur la platine se place un godet dont le fond est également formé d'une glace plane. Au moyen d'une crémaillère, on peut faire monter ou descendre le spectroscopie et le tube ; on fait ainsi varier la distance des deux glaces planes ; cette distance, qui représente l'épaisseur du liquide, est donnée par une graduation.

60. Recherche du seigle ergoté dans la farine. — MM. Wolff, E. Hoffmann et Petri ont proposé, vers 1880, d'employer le spectro-

scope pour déceler de petites quantités de seigle ergoté dans la farine de froment. Ce procédé repose sur l'examen du spectre d'absorption de la matière colorante de l'ergot de seigle, qui, en solution étherée concentrée, intercepte toute la partie du spectre située au-delà de la raie D.

Pour préparer cette solution, on épuise la farine par de l'éther froid ou de l'alcool bouillant, afin de dissoudre la plus grande partie des principes colorants de la farine : on décante, on lave le résidu par un peu d'éther, puis on le traite par de l'éther additionné d'acide sulfurique ; c'est la solution ainsi obtenue qu'on examine au spectroscope. D'après M. Hoffmann, il est préférable d'agiter la liqueur étherée acide avec une petite quantité d'une solution de bicarbonate de sodium, qui s'empare de la matière colorante de l'ergot et prend une belle coloration violette ; la couche étherée retient les principes colorants de la farine. On décante la solution alcaline, on l'additionne d'acide sulfurique, et on l'agite de nouveau avec de l'éther, qui reprend la matière rouge violacée, et qu'on examine au spectroscope.

Si l'on emploie une flamme de gaz, il est utile d'enfermer la solution étherée dans un flacon fermé pour éviter son inflammation.

61. Analyse fondée sur l'absorption des rayons ultra-violets. — M. Soret a montré que l'observation du spectre ultra-violet peut fournir, dans certains cas, un procédé d'analyse incomparablement plus sensible que les méthodes chimiques. Ainsi l'ammoniaque pure ou les sels ammoniacaux, sous une épaisseur de 10 centimètres, sont transparents pour les raies du cadmium jusqu'à 24 inclusivement. Les moindres traces d'impuretés, comme on peut en trouver dans l'ammoniaque du commerce, produisent une bande d'absorption sur les raies 18 et 20. L'acide nitrique arrête presque toutes les radiations ultra-violettes; combiné aux bases alcalines, qui sont au contraire très transparentes pour ces rayons, il leur communique son opacité; on peut déceler 1 millionième de cet acide dans l'eau distillée en observant les raies les plus réfrangibles du zinc et de l'aluminium à travers une couche de liquide de 10 centimètres d'épaisseur : la raie 29 est arrêtée et les précédentes sont très affaiblies.

CHAPITRE VII

ANALYSE SPECTRALE QUANTITATIVE

62. Utilité de l'analyse spectrale quantitative. — « Les indications du spectroscopie sont essentiellement qualitatives et ne permettent pas de se prononcer sur les proportions suivant lesquelles le corps dont on a reconnu la présence entre dans le composé examiné. Cependant, dans une foule de cas, on aurait le plus grand intérêt à obtenir un dosage même approximatif. Les métaux présentent beaucoup d'exemples de ce genre. Ainsi, on sait que le fer se trouve profondément altéré, dans ses propriétés mécaniques, par la présence de traces de phosphore ou d'arsenic ; l'atmosphère, l'eau des fleuves, des sources, etc., contiennent souvent des principes actifs qui modifient profondément leurs propriétés et qui s'y trouvent en proportions si faibles qu'ils échappent aux procédés actuels de dosage. Il en est de même des plantes

par rapport à une foule de principes minéraux qui entrent dans leur constitution ». S'appuyant sur ces considérations, M. Janssen a proposé deux méthodes pour l'application de la spectroscopie à l'analyse quantitative : la première repose sur la mesure de l'intensité d'une raie brillante donnée par le corps ; la seconde s'appuie sur la mesure du temps que le corps met à se volatiliser complètement dans la flamme.

MM. Champion, Pellet et Grenier emploient le premier procédé pour le dosage de la soude. Une moitié du champ du spectroscope est éclairée par une source témoin, fournissant de la lumière jaune ; l'autre moitié est éclairée par la source étudiée. On fait avancer devant celle-ci un prisme de verre bleu, jusqu'à ce que l'épaisseur interposée soit suffisante pour amener les deux moitiés du champ à une égale intensité.

M. Truchot a cherché à doser par le spectroscope la lithine contenue dans les eaux minérales d'Auvergne, sans employer d'appareil spécial. Il comparait l'intensité et la durée de la raie *Lix* avec les intensités et les durées fournies par des solutions types.

63. Analyse quantitative par la mesure du pouvoir absorbant. — C'est à peu près uniquement par l'étude des spectres d'absorption

qu'on a pu jusqu'ici obtenir quelques résultats quantitatifs. Cette méthode donne facilement la composition des liquides présentant une coloration suffisamment marquée. Trois méthodes différentes peuvent être employées pour cette détermination. On peut opérer par comparaison directe ou en déterminant le coefficient d'absorption ; on peut encore, dans certains cas spéciaux, utiliser l'apparition ou la disparition de certaines bandes.

64. Méthode de comparaison directe. — Dans le premier procédé, on compare le liquide coloré, dont le degré de concentration est inconnu, avec un liquide de même nature, mais titré. A l'aide d'un spectroscope ordinaire ou d'un spectrophotomètre, on examine simultanément les deux spectres d'absorption ; si l'on a pris les deux liquides sous la même épaisseur, on peut diluer le plus concentré jusqu'à ce que l'absorption soit la même. On peut aussi obtenir l'égalité d'absorption en augmentant l'épaisseur du liquide le plus dilué. Les épaisseurs qui produisent la même absorption sont inversement proportionnelles aux degrés de concentration.

Ainsi, dans le premier cas, s'il faut ajouter n parties d'eau au liquide de titre m ‰, pour l'amener à produire la même absorption que le

liquide inconnu, au titre x ‰, le nouveau titre devient

$$\frac{m}{100 + n},$$

et il est égal à x ‰, ce qui donne

$$x = \frac{100 m}{100 + n}.$$

65. Mesure du coefficient d'extinction.

— Lorsqu'on n'a pas de liquide titré pour la comparaison, on peut se servir du *coefficient d'extinction* pour une région donnée du spectre; Bunsen désigne ainsi l'inverse de l'épaisseur nécessaire pour réduire l'intensité du faisceau incident au dixième de sa valeur primitive. Ce coefficient est donc inversement proportionnel à la longueur qui produit une certaine absorption, ou directement proportionnel à la concentration du liquide.

Or, ce nombre peut être déterminé en valeur absolue par une simple lecture au spectrophotomètre. En effet, considérons un faisceau incident monochromatique d'intensité 1; si n est le coefficient d'absorption de cette lumière, l'intensité de ce faisceau, après qu'il a traversé une épaisseur x de la substance, est

$$I = \frac{1}{n^x},$$

ce qui donne : 1°, pour $x = 1$,

$$I_1 = \frac{1}{n};$$

2°, pour l'épaisseur $\frac{1}{\alpha}$, qui réduit l'intensité à $\frac{I}{10}$,

$$\frac{1}{10} = \frac{1}{n^{\frac{1}{\alpha}}}.$$

En éliminant n entre les deux dernières équations, on a

$$I_1^{\frac{1}{\alpha}} = \frac{I}{10},$$

et, en prenant les logarithmes,

$$\alpha = -\log I_1.$$

Le coefficient d'extinction, pour une couleur déterminée, est donc le logarithme, changé de signe, de l'intensité que possède le faisceau après avoir traversé une épaisseur 1 de la substance, l'intensité incidente étant prise comme unité. Il suffit donc de déterminer cette épaisseur pour avoir la concentration.

Prenons pour exemple l'alun de chrome. Nous avons dit que, pour diverses solutions de même nature, le coefficient d'extinction est proportion-

nel à la concentration, c'est-à-dire au poids p du solide dissous dans un volume déterminé de liquide. On a donc :

$$p = c\alpha.$$

Il suffit de déterminer, une fois pour toutes, la constante c , avec une solution titrée; on n'aura ensuite qu'à mesurer le coefficient α de la solution étudiée pour en déduire le poids p de solide qu'elle contient.

Dans le cas de l'alun de chrome, une solution contenant 72 milligrammes de sel par centimètre cube réduit l'intensité de 1 à 0,05 pour l'épaisseur 1. On a donc, pour cette solution type, $\alpha = 1,3010300$: d'où

$$c = \frac{72}{1,30103} = 55.$$

Pour une solution inconnue, p sera donné, en milligrammes, par la relation

$$p = 55 \alpha.$$

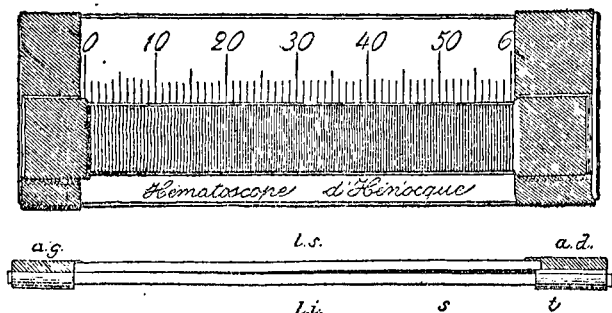
66. Apparition ou disparition de certaines bandes. — Le spectre d'absorption du sang présente dans le vert deux bandes⁽¹⁾ qui, pour une certaine concentration, se réunissent en

(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE.

une seule. On peut donc, en employant toujours la même source de lumière, savoir quand on a produit une absorption déterminée, au moins avec une approximation suffisante pour les recherches de chimie biologique.

Afin d'éviter les manipulations et les transformations qu'exigent les méthodes généralement employées pour doser l'hémoglobine, le Dr Hénoque procède toujours à l'examen sur le sang pur tel qu'il sort des vaisseaux; il se sert pour cela de l'hématoscope. Cet instrument (fig. 36)

Fig. 36



est un prisme creux, d'angle très aigu, formé par deux lames de verre de largeur inégale l_i et l_s , maintenues en contact par une de leurs extrémités et écartées, à l'autre bout, de 0,300 millimètre; cet écartement est maintenu par deux

agrafes en laiton nickelé *a. g.* et *a. d.*, fixées sur la lame inférieure. L'appareil porte une division en 60 millimètres : il suffit de multiplier chacun des chiffres de cette échelle par 5 pour avoir l'épaisseur au point correspondant.

La méthode repose sur ce fait que le sang contenant 14 % d'oxyhémoglobine, examiné à la lumière du jour sous une épaisseur de 70 millimètres, avec un spectroscope à vision directe, à une distance ne dépassant pas 1 millimètre, présente les deux bandes caractéristiques de l'hémoglobine avec une teinte presque également obscure ; de plus, ces deux bandes, mesurées en longueur d'onde, possèdent une étendue égale, car l'une couvre de

$$\lambda = 530 \text{ à } \lambda = 550$$

et l'autre de

$$\lambda = 570 \text{ à } \lambda = 590.$$

On fait passer l'hématoscope, chargé du sang à examiner, devant la fente du spectroscope, et on le déplace jusqu'à ce qu'on observe le phénomène tel que nous venons de le décrire ; l'hématoscope donne l'épaisseur de sang interposé, et une échelle jointe à l'appareil indique la proportion d'hémoglobine (1).

(1) HÉNOUQUE. — *Spectroscopie du sang.*

CHAPITRE VIII

LA SPECTROPHOTOMÉTRIE

67. Définition. — La spectrophotométrie est l'analyse quantitative des couleurs, comme la spectroscopie en est l'analyse qualitative ; elle détermine la proportion de chaque radiation simple qui se trouve dans la lumière d'une source.

68. Principe de la photométrie. — On sait que notre œil est incapable d'apprécier directement, soit le rapport des intensités propres ou des éclats de deux sources, placées l'une à côté de l'autre, soit même le rapport des éclairements de deux surfaces voisines ; on est donc obligé de ramener les mesures photométriques à la constatation de l'égalité d'éclairement de deux surfaces en contact. Pour cela, on place les deux sources, d'intensités I et I' , à des distances

D et D' de ces surfaces, qui reçoivent respectivement, par unité de surface, des éclairements $\frac{I}{D^2}$ et $\frac{I'}{D'^2}$. On règle les distances pour que ces éclairements soient égaux, et l'on a

$$\frac{I}{D^2} = \frac{I'}{D'^2},$$

relation d'où l'on tire le rapport des deux intensités.

69. Unités de lumière. — Si l'on veut avoir la valeur absolue de l'une des intensités, I par exemple, il faut employer comme seconde source, soit une source type, dont l'éclat soit pris comme unité, soit une source dont l'intensité absolue ait été déjà déterminée.

On s'est servi d'abord d'unités pratiques assez mal définies. C'est ainsi qu'on avait adopté, en France, la bougie stéarique de l'Étoile, en Allemagne, la bougie de paraffine et, en Angleterre, celle de blanc de baleine, appelée *candle*. MM. Dumas et Regnault ont proposé ensuite une unité mieux déterminée : c'est l'éclat d'une lampe Carcel de 23^{mm},5 de diamètre, disposée pour brûler 42 grammes d'huile de colza épurée par heure. Enfin, M. Violle a fait adopter, en 1881, par le Congrès des électriciens, la quantité de *lumière*

émise normalement par un centimètre carré de platine à la température de fusion. Cette dernière unité peut toujours être reproduite exactement, mais elle n'est pas d'un emploi commode. On donne actuellement le nom de *bougie décimale* à la vingtième partie de cette unité.

70. Spectrophotométrie. — Les méthodes photométriques, fondées sur le principe exposé plus haut, supposent implicitement que les deux sources comparées sont de la même couleur. En réalité, les sources de lumière blanche présentent généralement de petites différences de coloration, qui rendent souvent les mesures difficiles.

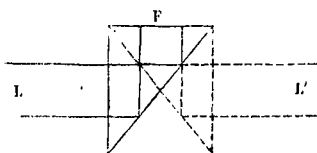
Il est évident qu'on obtient une solution beaucoup plus complète en comparant les intensités des diverses radiations simples émises par les deux sources. Un procédé grossier consiste à employer un photomètre ordinaire et à masquer les sources avec deux verres de même couleur. Il est beaucoup plus rigoureux de produire, avec un même prisme, les spectres juxtaposés des deux sources, et de comparer successivement, par l'une des méthodes photométriques, les intensités des diverses radiations. C'est le but de la spectrophotométrie. Si l'une des deux sources est l'étalon de lumière, on peut cons-

truire une courbe pour la seconde, en prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les intensités correspondantes.

71. Spectrophotomètres fondés sur la loi de Kepler. — Quelques spectrophotomètres sont fondés, comme les photomètres de Rumford, de Bouguer, de Bunsen, sur la loi du carré des distances.

Tel est le spectrophotomètre de M. Govi, qui est le plus ancien de ces appareils. Il se compose d'un spectroscopie ordinaire, dans lequel les deux moitiés de la fente F (fig. 37) sont recou-

Fig. 37



vertes par deux prismes à réflexion totale, tournés en sens contraire. Elles peuvent ainsi recevoir la lumière de deux sources différentes, placées en L et L', dont on voit dans l'instrument les deux spectres l'un exactement au-dessus de l'autre. On produit l'égalité d'éclaircissement en faisant varier la distance d'une des sources au prisme correspondant. On rend la

comparaison beaucoup plus facile en plaçant, dans le plan focal de la lunette, un diaphragme percé d'une ouverture assez petite pour ne laisser voir qu'une région du double spectre de teinte sensiblement uniforme.

On doit cependant éviter l'emploi d'une ouverture linéaire, car l'œil apprécie difficilement la différence d'intensité de deux surfaces trop petites. Pour éviter cet inconvénient et ne laisser passer cependant que des rayons d'une même couleur, il convient d'employer un spectroscope à grande dispersion. Il est vrai qu'on diminue ainsi l'éclairement, mais cette diminution ne nuit pas aux mesures, et d'ailleurs on peut ouvrir un peu plus la fente.

Au lieu de comparer directement la source étudiée avec l'étalon, il est préférable d'employer une source de comparaison, qu'on place successivement en présence des deux premières. Il suffit alors d'un seul prisme à réflexion totale. On laisse fixe la source de comparaison, qui doit être bien constante, et l'on applique aux deux autres la formule

$$\frac{I}{D^2} = \frac{I'}{D'^2},$$

I et I' étant les intensités d'une même couleur,

D et D' les distances comptées à partir de la fente.

L'emploi d'une source de comparaison supprime diverses causes d'erreur, et en particulier celle qui proviendrait d'une inégale sensibilité dans les différentes parties de la rétine.

Dans le spectrophotomètre de Vierordt, on admet que l'éclat du spectre est proportionnel à la largeur de la fente collimatrice. La fente de l'instrument est donc divisée en deux parties, dont les largeurs peuvent être modifiées séparément et mesurées au moyen de deux vis micrométriques. Pour comparer l'éclat d'une même région dans deux spectres différents, on superpose ces deux spectres, et l'on règle les largeurs des fentes de manière à amener les deux régions examinées au même éclaircissement. Les intensités sont inversement proportionnelles aux largeurs des fentes. Le principe de cet appareil est très simple ; malheureusement les phénomènes de diffraction diminuent son exactitude, car une partie seulement de la lumière transmise est employée à former l'image spectrale, et cette portion varie avec la largeur de la fente.

72. Spectrophotomètres fondés sur la polarisation. — On obtient beaucoup plus de précision en s'adressant aux phénomènes de pola-

risation. Les spectrophotomètres fondés sur ces phénomènes peuvent être divisés en deux classes : dans la première, les régions des deux spectres qu'on veut comparer sont amenées à l'égalité d'éclairement par la rotation d'un nicol ; dans la seconde, on produit dans les deux spectres, superposés et polarisés à angle droit, des franges qui disparaissent dans les deux parties comparées lorsqu'elles ont le même éclat.

72. Emploi d'un nicol. — C'est à la première classe qu'appartient l'appareil de Glan. La fente FF du spectroscopie est divisée par une lame de cuivre noirci L (*fig.* 38) en deux parties, éclairées

Fig. 38



par les deux sources. Derrière le collimateur est placé un prisme biréfringent, qui donne deux images de chaque demi-fente : l'angle de duplication du prisme est tel que l'image supérieure de la fente inférieure soit exactement tangente à l'image inférieure de la fente supérieure ; les deux autres images sont d'ailleurs cachées par un écran noirci. Le prisme donne donc deux spectres juxtaposés, correspondant aux deux sources, mais polarisés à angle droit. En tournant un nicol placé entre le prisme biréfringent

et le prisme du spectroscopé, on trouve toujours une position pour laquelle les régions comparées ont même éclaircissement. Soit α l'angle des sections principales du nicol et du prisme biréfringent, α et α' les coefficients d'extinction; les intensités sont reliées par l'équation

$$I \alpha \cos^2 \alpha = i \alpha' \sin^2 \alpha,$$

ou

$$I = \frac{\alpha'}{\alpha} i \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

Pour les mêmes raisons que plus haut, il est bon d'employer une source de comparaison, ce qui permet en outre d'éliminer le rapport $\frac{\alpha'}{\alpha}$. On a alors de même pour la seconde source :

$$I' = \frac{\alpha'}{\alpha} i \operatorname{tg}^2 \alpha'.$$

D'où

$$\frac{I}{I'} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \alpha'}.$$

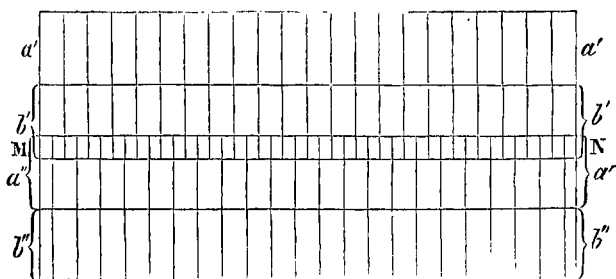
Comme l'angle de duplication du prisme biréfringent dépend de la longueur d'onde, la juxtaposition ne se produit exactement que pour une petite région des deux spectres. M. Crova a supprimé cet inconvénient en remplaçant la lame L par une sorte de triangle en cuivre noirci très allongé, qu'on fait glisser perpendiculairement à

la fente, jusqu'à ce que la juxtaposition se produise dans la partie des spectres qu'on veut étudier.

74. Emploi des spectres cannelés. —

Cette méthode est beaucoup plus sensible que la précédente. On sait que, si l'on place une lame de quartz parallèle entre un polariseur et un analyseur, la lumière qui a traversé ce système, rencontrant un prisme, donne un spectre sillonné de bandes noires parallèles aux raies de Fraun-

Fig. 39



hofer (franges de Fizeau et Foucault). Si l'analyseur est biréfringent, les bandes sombres des deux spectres alternent. L'appareil de M. Trannin renferme, après le collimateur, un prisme de Foucault, une lame de quartz et un analyseur biréfringent. On a donc deux spectres de chaque source. L'angle de duplication de l'analyseur est assez petit pour que la partie supérieure du

spectre ordinaire a'' de la demi-fente inférieure recouvre en partie le spectre extraordinaire b' de la moitié supérieure (*fig.* 39). Les bandes de ces deux spectres alternent. Par conséquent, si l'on produit l'égalité d'éclairement dans une certaine région des deux spectres, soit en faisant varier les distances des sources à la fente, soit, comme dans l'appareil précédent, par la rotation d'un nicol, on voit les franges disparaître.

M. Gouy a préféré produire des franges perpendiculaires aux raies de Fraunhofer. On projette sur la fente du spectroscopie, supposée verticale, l'image d'un compensateur de Babinet, disposé de manière à donner des franges horizontales, et on l'éclaire par deux faisceaux lumineux polarisés à angle droit et provenant des deux sources. On obtient ainsi un spectre à raies verticales, rayé de franges horizontales ; chacune des sources donne un système de franges, les franges obscures de l'un se superposant aux franges brillantes de l'autre. Si, dans une portion du spectre, l'éclat est le même pour les deux sources, cette région conservera son aspect ordinaire. On obtient cette égalité en agissant sur le compensateur.

CHAPITRE IX

SPECTROSCOPIE THÉORIQUE

75. Les spectres caractérisent les molécules. — Bunsen et Kirchhoff ont cru d'abord que le spectre fourni par un métal est indépendant de la manière dont on le produit et caractérise absolument l'atome de ce métal. Ils disent avoir « comparé les spectres fournis par les chlorures à ceux donnés par les bromures, iodures, hydrates, carbonates et sulfates correspondants, lorsqu'on les introduit dans la flamme du soufre, du sulfure de carbone, de l'alcool, du gaz d'éclairage, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du gaz tonnant, et que la nature de la combinaison dans laquelle le métal est engagé, la diversité des phénomènes chimiques qui prennent naissance dans chaque flamme, et la différence énorme des températures produites par ces flammes, n'exercent aucune influence sur la position des raies du spectre

correspondant à chaque métal ». De plus, en faisant éclater l'étincelle entre des pôles de divers métaux, sodium, lithium, calcium, strontium, ils obtinrent toutes les raies qu'on observe avec les flammes, en même temps qu'un certain nombre d'autres qui n'apparaissent qu'aux températures élevées. Ils admirent donc que les atomes métalliques émettent les mêmes raies, qu'ils soient libres ou engagés dans une combinaison quelconque ; un sel ne donnerait que le spectre du métal, parce que cet élément, dense et opaque, rayonnerait infiniment plus que les corps légers et transparents auxquels il est uni. Cependant, dans leur second mémoire, Bunsen et Kirchhoff commençaient déjà à abandonner cette opinion et regardaient comme probable qu'un composé pût donner d'autres raies que les éléments dont il est formé.

« Il semble résulter de ces considérations que les spectres des corps simples peuvent présenter des raies différentes, suivant la nature des combinaisons dans lesquelles ils sont engagés ; mais il est très possible que les sels que nous avons volatilisés dans la flamme ne persistent pas à l'état de sels, mais qu'ils se décomposent à cette température, de telle sorte que ce sont toujours les vapeurs du métal libre qui donnent naissance

aux raies du corps simple ; il serait également probable, d'après cela, qu'un composé chimique donne toujours d'autres raies que les éléments qui le constituent ».

Toutefois, ce sont les expériences de M. A. Mitscherlich et de M. Diacon qui ont établi d'une façon définitive que les molécules des composés ont des spectres particuliers, distincts de ceux de leurs composants, pourvu que ces composés puissent encore exister à la température à laquelle on les soumet, de sorte que les spectres sont caractéristiques de l'espèce chimique.

M. A. Mitscherlich a voulu comparer les spectres donnés par un même métal dans toutes les circonstances possibles ; aussi a-t-il employé huit procédés différents pour produire ces spectres : 1° flamme du gaz recevant la solution saline par une mèche de fils de platine (1) ; 2° flamme du gaz brûlant dans l'oxygène, qui arrive par un orifice annulaire autour du jet de gaz ; 3° flamme de l'hydrogène brûlant dans le chlore, au moyen du même appareil ; 4° flamme de l'hydrogène chargé de brome ou d'iode ; 5° flamme de l'hydrogène contenant des vapeurs de la substance étudiée ; 6° flamme du gaz

(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE.

étudié, brûlant seul ou mélangé de gaz combustible, dans l'air ou dans l'oxygène ; 7° étincelle d'induction entre deux pôles métalliques, dans un gaz déterminé, afin d'éliminer les raies de l'air ; 8° étincelle entre des électrodes liquides.

Grâce à la variété des procédés mis en œuvre, M. A. Mitscherlich a obtenu des changements considérables dans les spectres. Ainsi, il a constaté que le cuivre et ses divers composés, oxyde, chlorure, bromure, produisent des spectres différents. Le métal donne, avec l'étincelle électrique, des raies linéaires et non estompées. Le chlorure, chauffé dans la flamme chlorurante, fournit des bandes dégradées et comme cannelées ; mais il peut montrer aussi des traces du premier spectre, si l'on chauffe un peu trop. Il en est de même avec l'étincelle éclatant entre des électrodes liquides. Le bromure donne encore naissance à d'autres bandes et manifeste des phénomènes analogues. Avec un sel oxygéné, on voit dans l'orangé des bandes vagues, les mêmes qui accompagnent les cannelures dans les spectres du chlorure ou du bromure, lorsqu'on les produit sans précautions spéciales.

Des observations semblables ont été faites sur les composés du bismuth et sur ceux du calcium, du strontium et du baryum, bien que, dans

ce cas, il soit presque impossible d'éliminer le spectre de l'oxyde. Les composés haloïdes des métaux alcalino-terreux, et en particulier du baryum, donnent des bandes étroites, d'autant plus rapprochées du rouge que le poids moléculaire du composé est plus grand.

M. Diacon a fait sur les spectres des bromures, iodures et fluorures des observations analogues à celles de M. A. Mitscherlich. Pour les chlorures, il se servait d'une flamme d'hydrogène recevant un jet central de chlore, de sorte qu'un chlorure porté dans l'intérieur ne puisse pas s'y oxyder. Les chlorures de cuivre et de bismuth fournissent ainsi des spectres magnifiques ; le chlorure d'or se comporte de même, mais seulement pendant quelques instants. Le chlorure de plomb donne des lignes assez nombreuses ; le chlorure de manganèse possède un spectre très net. Avec le chlorure de baryum, M. Diacon a obtenu des résultats extrêmement intéressants : « Là où je croyais avoir seulement à constater l'éclat acquis par certaines lignes, j'aperçus un spectre qui ne ressemblait en rien à celui du baryum ; le grand nombre de raies qui le caractérisent avaient disparu et étaient remplacées par un petit nombre de raies très brillantes.... Avec le chlorure de strontium, je

ne fus pas moins surpris de ne voir ni la raie bleue, ni la raie orangée si brillante dans les flammes du gaz... Quant aux chlorures de potassium et de sodium, ils ne me parurent pas donner de spectres ». Les spectres attribués jusque-là au baryum et au strontium, étaient, en réalité, des spectres d'oxyde, avec quelques bandes du chlorure et du métal.

M. Lecoq de Boisbaudran a également comparé les spectres des chlorures, bromures et iodures de calcium, de baryum et de strontium. Pour les chlorures, il se servait d'un bec de Bunsen en verre, alimenté par du gaz qui avait traversé un ballon renfermant de l'acide chlorhydrique légèrement chauffé. Pour les bromures, le gaz traversait un flacon de brome. Les iodures étaient mélangés d'iode ; mais ce procédé élimine beaucoup moins bien le spectre de l'oxyde. M. Lecoq de Boisbaudran a tiré de cette étude des conclusions théoriques que nous exposerons plus loin.

76. Variabilité des spectres. — L'influence de la température et celle de la pression peuvent produire dans les spectres des changements faciles à expliquer. Ainsi, le spectre des solides acquiert un éclat plus grand, à mesure que la température s'élève, et le maximum d'intensité se

déplace graduellement. Dans les mêmes conditions, on voit apparaître, dans le spectre d'un gaz, des raies nouvelles dont l'éclat va en croissant, et, si la pression augmente, ces lignes s'étalent et finissent par former un spectre continu, semblable à ceux des liquides et des gaz incandescents. C'est ainsi que Frankland a vu, dans l'oxygène à la pression de 10 atmosphères, la flamme de l'hydrogène devenir éclatante et donner un spectre continu. M. Wüllner a obtenu le même résultat dans un tube à étincelle, sous la pression de 2 atmosphères ; le spectre était très brillant et compris entre les raies C et G, mais les intensités n'étaient pas réparties suivant la même loi que dans les spectres des solides.

D'autres variations sont moins faciles à expliquer. Ainsi, nous avons vu ailleurs ⁽¹⁾ que différents corps, tels que l'iode, le soufre, l'azote, donnent, suivant les circonstances, deux spectres différents, un spectre de lignes et un spectre de bandes. On peut admettre que cette variabilité du spectre est due seulement à un changement de température ou l'expliquer, avec Angström et Thalén, par l'existence de deux états allotropiques différents. Cette dernière hypothèse s'accor-

(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE, chap. IV.

derait avec les variations connues de la densité de vapeur de l'iode. M. Wüllner a essayé de démontrer la première en produisant le passage du spectre de bandes au spectre de lignes par une transition continue. Ainsi, dans un tube de Geissler, l'azote donne un spectre de bandes pour une pression de 1 centimètre et un spectre de lignes au-dessus de 50 centimètres. En faisant passer graduellement la pression de la première valeur à la seconde, la décharge change de caractère d'une manière continue ; les bandes s'obscurcissent progressivement et les raies se montrent peu à peu. Le changement pourrait s'expliquer aussi bien par un phénomène de dissociation.

77. Relation entre les raies d'un même spectre. — « Un problème important que doit se proposer l'analyse spectrale, disait en 1869 M. Mascart, est de savoir s'il existe une relation entre les différentes raies d'une même substance ou bien entre les spectres de substances analogues ». Il fait remarquer alors que les six raies principales du sodium, aperçues pour la première fois par MM. Wolf et Diacon, sont doubles, et que les deux raies qui constituent chacun des groupes sont à peu près à la même distance que celles de la double raie D, ce qui semble indiquer la répétition d'un même phénomène

en différents points de l'échelle spectrale. En étudiant le spectre ultra-violet, M. Mascart a observé encore des phénomènes analogues. Ainsi le magnésium, qui présente un groupe de trois raies vertes coïncidant avec les raies solaires *b*, offre, dans la région ultra-violette, deux autres groupes semblables, qui se retrouvent exactement dans le spectre solaire. « Il semble difficile que la production d'un pareil phénomène soit un effet du hasard ; n'est-il pas plus naturel d'admettre que ces groupes de raies semblables sont des harmoniques qui tiennent à la constitution moléculaire du gaz lumineux ? Il faudra sans doute un grand nombre d'observations analogues pour découvrir la loi qui régit ces harmoniques ».

M. Lecoq de Boisbaudran a fait, à la même époque, des observations analogues : les chlorures de potassium et de rubidium ont présenté, dans la flamme du bec Bunsen, des bandes ou des raies disposées régulièrement, de sorte que leurs longueurs d'onde forment une progression géométrique. Le spectre primaire du soufre présente aussi une disposition régulière, dont nous avons parlé ailleurs ⁽¹⁾.

(1) Voy. LA SPECTROSCOPIE.

M. Deslandres a étudié les raies que présente la résolution des bandes d'un certain nombre de spectres et a trouvé que : « En général, les raies qui composent une même bande peuvent être divisées en séries de raies identiques, enchevêtrées les unes dans les autres et telles que, dans chaque série, les intervalles d'une raie à la suivante forment à peu près une progression arithmétique ». Il a montré l'analogie de cette loi avec celle qui règle la succession des sons d'un corps solide. Cette relation a été vérifiée notamment pour le spectre primaire de l'iode, l'azote, les hydrocarbures et l'oxyde de carbone.

Nous avons également indiqué, ailleurs, la formule de M. Balmer pour les raies de l'hydrogène ; c'est la première relation de ce genre qui ait été établie :

Enfin, MM. Kayser et Runge ont prouvé, en 1890, que, dans les spectres des alcalis, les raies vont toujours par couples et correspondent aux longueurs d'onde données par la formule

$$\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-4},$$

dans laquelle il faut donner à m les valeurs entières successives supérieures à trois. Ils ont étendu ensuite cette relation aux triplets et aux

doublets qui caractérisent les spectres des métaux du second et du troisième groupe de Mendeleeff : pour les spectres du cuivre et de l'argent, un petit nombre seulement de lignes ont pu être rangées en séries périodiques ; enfin, on a complètement échoué pour l'or. D'après les mêmes auteurs, plus un corps est difficilement fusible, plus la proportion relative des raies spectrales qui échappent aux lois de périodicité devient importante.

78. Comparaison des spectres de substances analogues. — M. Lecoq de Boisbaudran a comparé aussi, soit sur la planche de Kirchhoff et Bunsen, soit d'après ses propres expériences, les spectres des métaux voisins et de leurs composés. Les spectres des chlorures de calcium et de strontium, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, offrent une très grande analogie : ils sont constitués chacun par cinq groupes, dont les éléments sont beaucoup plus distincts dans le premier que dans le second. Les spectres des chlorures de potassium et de rubidium sont formés tous deux :

- 1° D'une double raie rouge ;
- 2° De cinq bandes placées vers le milieu des spectres ;
- 3° D'une raie, ou double raie, violette ;

De ces observations et d'autres semblables, M. Lecoq de Boisbaudran a conclu que : *Les raies spectrales des métaux alcalins et alcalino-terreux, classés par leurs réfrangibilités, sont placées, comme les propriétés chimiques, suivant l'ordre des poids atomiques.*

Un peu plus tard, MM. Troost et Hautefeuille, ayant étudié les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium, ont également conclu que l'étude des spectres conduit à classer ces corps dans l'ordre que leur assigne déjà l'ensemble de toutes leurs autres propriétés ; ils ont observé en effet que :

1° En allant du carbone au zirconium, c'est-à-dire des métalloïdes aux métaux, l'on rencontre des rayons de plus en plus réfrangibles.

2° Les spectres présentent chacun trois maxima d'intensité lumineuse, formés par des groupes de raies brillantes.

3° En passant du carbone au zirconium, les trois maxima s'avancent de plus en plus vers le violet.

M. Ditte a obtenu des résultats analogues pour le soufre, le sélénium et le tellure, pour l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et l'étain et enfin pour le chlore, le brome et l'iode.

79. Influence des poids atomiques et des poids moléculaires. — M. Lecoq de Boisbaudran cherche d'abord à expliquer l'influence du poids atomique et du poids moléculaire, en examinant le mouvement pendulaire des molécules lumineuses. « La force qui tend à ramener la molécule vers son centre de mouvement est la réaction de l'éther sur la molécule, réaction qui est constante pour une même vitesse et une même masse de la molécule, mais qui varie lorsque le rapport des masses, éther et molécule, vient lui-même à changer.... Il en résulte que la molécule lourde sera ramenée vers son centre d'équilibre avec moins d'énergie que l'autre, et, conséquemment, elle emploiera plus de temps à accomplir une oscillation autour de ce point : sa longueur d'onde sera plus grande... Un même métal forme plusieurs raies. On peut expliquer ce fait en disant que la molécule exécute une suite de vibrations distinctes, constituant une sorte de cycle à la fin duquel elle se retrouve exactement dans la phase initiale ».

80. Théorie des spectres de M. Lecoq de Boisbaudran. — Cette théorie explique les diverses particularités des spectres en supposant les molécules animées de divers mouvements. Le plus simple de tous les mouvements, la ra-

tation autour d'un axe, ne donnerait rien, si la molécule était de révolution autour de cet axe. Mais, si la molécule présente des inégalités, celles-ci, en tournant, produiront des ondes plus ou moins espacées. « Du nombre des inégalités et de leurs positions relatives dépendra la formation d'un premier spectre, qui sera le groupe de raies *caractéristiques de la molécule*, l'unité, l'élément dont seront formées les diverses parties du spectre entier. Si la molécule ne possédait qu'un simple mouvement de rotation, son spectre serait donc réduit à un seul groupe de raies, n'ayant pas d'analogues dans les autres parties de l'échelle lumineuse » (sauf le cas des harmoniques, dont nous parlerons plus loin).

L'auteur suppose ensuite l'axe de la molécule animée d'un mouvement de translation sur une orbite elliptique, probablement très excentrique. Dans ce cas, les vitesses de la molécule sont très différentes, suivant qu'elle se trouve à l'aphélie ou au périhélie. Le maximum d'amplitude des vibrations doit donc coïncider avec le passage à ce dernier point. Les raies sont alors plus brillantes ; mais leurs longueurs d'onde pourront aussi changer, car les périodes d'émission des ondes considérées « seront réglées par

les passages des inégalités de la molécule au méridien héliocentrique, c'est-à-dire que les ondes prendront naissance lorsque les inégalités couperont la ligne de force qui relie la molécule au centre d'attraction. Les longueurs d'onde seront donc proportionnelles au temps qui s'écoule entre deux *midis* ou *minuits* d'un point de la surface de la molécule ». Si la trajectoire était un cercle, le spectre ne changerait pas ; mais il n'en est pas de même avec l'excentricité de l'ellipse.

Deux cas sont à distinguer : si la rotation est de même sens que le mouvement de translation, le passage au périhélie augmente la durée de ce que l'auteur appelle le *jour héliaque*, et par conséquent les longueurs d'onde ; mais les rapports de position des inégalités ne sont pas changés et le groupe caractéristique tout entier se transporte vers le rouge. Si les deux mouvements sont de sens contraire, le passage au périhélie produit un effet inverse et le groupe se transporte vers le violet. Si la molécule exécute plusieurs rotations dans le voisinage du périhélie, « le déplacement du groupe caractéristique ne sera pas de même grandeur pour deux rotations successives, puisque la vitesse de la molécule sur son orbite aura varié en passant

d'un point à un autre et que le rayon de courbure de l'orbite ne sera pas non plus le même ; il se formera donc un certain nombre de groupes semblables au groupe caractéristique élémentaire et placés, dans le spectre, à des distances qui seront proportionnelles aux variations de la durée du jour héliaque à la surface de la molécule, variations dont le maximum sera atteint au périhélie.... Le groupe qui se formera en ce point sera donc le plus brillant et les autres perdront de l'éclat à mesure qu'ils auront été formés à une plus grande distance du périhélie ». Dans le premier cas « le groupe formé au périhélie sera celui dont la période de vibration aura été la plus allongée ; il formera la partie la plus lumineuse et la moins réfrangible d'une bande dont les autres groupes caractéristiques formeront l'ombré décroissant, et cet ombré sera porté vers le violet ». Dans le second cas, on observera des effets analogues, mais dans le sens opposé : le groupe élémentaire, le plus brillant, sera formé des rayons les plus réfrangibles et l'ombré lumineux se portera vers le rouge.

On a ainsi « le *spectre de second degré*, composé d'une large bande formée d'un certain nombre d'éléments, ou groupes caractéristiques, tous semblables entre eux et perdant graduelle-

ment en intensité à mesure qu'ils s'éloignent d'un point fixe de l'échelle lumineuse ». Si l'on suppose ensuite que la trajectoire elliptique se déplace elle-même dans l'espace, les spectres de second degré pourront, à leur tour, être portés tout d'une pièce vers le rouge ou vers le violet, suivant le sens relatif des mouvements. Le rapport des deux vitesses de translation indiquera le nombre des répétitions du spectre de second degré, ainsi que les distances relatives de ces spectres partiels sur l'échelle lumineuse. Enfin, ce spectre compliqué, formant un vaste ensemble, peut lui-même se reproduire suivant la loi des harmoniques, car on doit admettre qu'on peut, comme en acoustique, « passer aux harmoniques supérieurs par suite d'une augmentation notable de la force vive appliquée aux molécules » ; mais, ici encore, certains harmoniques pourront se produire plus facilement que d'autres. On a ainsi la synthèse complète d'un spectre lumineux.

81. Lois générales. — Guidé par ces idées théoriques, M. Lecoq de Boisbaudran a effectué de nombreuses vérifications, notamment sur l'azote et sur les chlorures alcalins et alcalino-terreux. Il a tiré de ces expériences les conclusions suivantes :

1° Les raies d'un spectre, loin d'être placées au hasard sur l'échelle des longueurs d'onde, dérivent d'une ou plusieurs raies primitives, formant un groupe *élémentaire*, lequel, en subissant des augmentations ou diminutions successives de longueur d'onde, se répète sur l'échelle lumineuse sans changer d'aspect général.

2° De même que les ondes sonores, les vibrations lumineuses peuvent se reproduire par harmoniques, et la facilité de reproduction n'est pas la même pour tous les harmoniques.

3° Dans l'intérieur d'une famille naturelle, la longueur d'onde moyenne des groupes élémentaires est fonction des poids atomiques, de telle sorte que, pour les corps de même type chimique, la forme générale des spectres subsiste, tout en étant graduellement modifiée sous l'influence du changement de masse des molécules.

4° Dans une série de spectres analogues, les harmoniques correspondants ont des longueurs d'onde moyennes, d'autant plus grandes que les poids des molécules similaires sont plus considérables.

5° Le parallélisme de la marche des propriétés chimiques et des raies spectrales permettra,

sans aucun doute, de faire un jour l'histoire chimique d'un corps à la seule inspection de la lumière qu'il émet.

6° Enfin, l'étude des spectres vient à l'appui de la théorie des types et des substitutions, car les substitutions successives laissent chaque fois au type spectral ses traits principaux et ne le modifient que graduellement.

82. Expériences de M. Lockyer. — En examinant les spectres du phosphore, du calcium et d'un certain nombre d'autres corps simples, M. Lockyer avait cru pouvoir établir la nature composée de ces substances.

M. Lecoq de Boisbaudran a fait remarquer qu'il est impossible d'admettre la décomposition de chaque élément en autant de substances plus simples que son spectre compte de raies ; cette hypothèse paraît inadmissible lorsqu'on songe à l'énorme nombre de raies que présentent certains spectres (fer, nickel, manganèse) ; la production de vibrations harmoniques paraît beaucoup plus probable.

83. Expériences de M. Cornu. — M. Cornu fait observer que les groupes de raies qui se reproduisent avec une périodicité plus ou moins régulière n'obéissent pas réellement à la loi des harmoniques. « La simplicité des relations nu-

mériques s'évanouit toujours lorsqu'on substitue à la contemplation des images spectrales la détermination numérique précise des longueurs d'onde : la voie des spéculations théoriques semble donc fermée de ce côté... Cette loi des nombres entiers ne s'applique qu'à une forme très particulière de corps sonores dont le type est la colonne cylindrique de longueur très grande par rapport à la section : si la forme du corps vibrant s'écarte de ce type spécial, la relation entre les nombres de vibrations des sons successifs devient très complexe. Cette simple remarque suffit à montrer qu'il serait puéril de chercher comme loi générale une relation aussi simple que celle des harmoniques des instruments musicaux : ce serait supposer à la structure des molécules incandescentes une constitution mécanique que l'ensemble des phénomènes chimiques ou physiques ne pourrait guère justifier ».

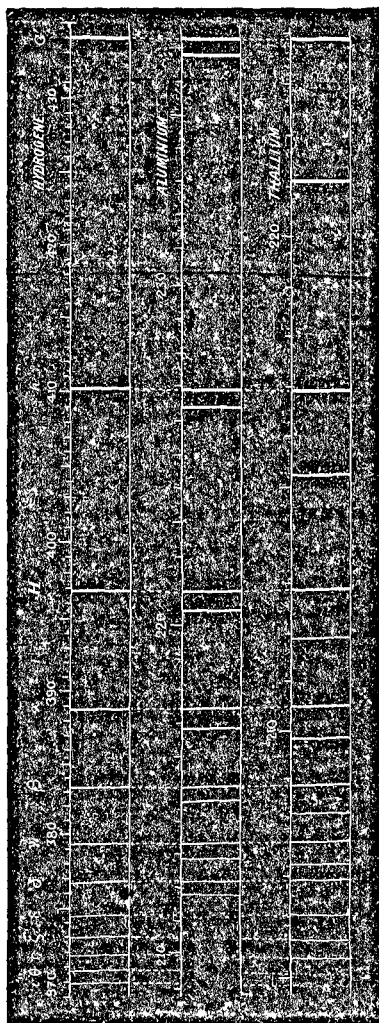
Guidé par ces idées théoriques, M. Cornu, au lieu de chercher à déterminer *a priori* une fonction susceptible de représenter la succession des raies d'un même spectre, a essayé de trouver dans tous les spectres quelques groupes de raies présentant des caractères communs, indépendants de la nature chimique de la vapeur incan-

descente, et de réunir dans une même loi ces séries, dont la régularité et l'analogie ne sont évidemment pas fortuites. Il est parvenu ainsi à établir l'analogie des raies spontanément renversables avec les raies de l'hydrogène, observées par le Dr Huggins dans le spectre des étoiles blanches. Ces spectres présentent une série de raies sombres, c'est-à-dire renversées, qui prolongent la série des raies visibles C, F, G', h de l'hydrogène et qui font partie du spectre de ce gaz, ainsi que l'ont vérifié M. Vogel et M. Cornu.

Un nombre assez considérable de métaux fournissent des groupes de raies spontanément renversables, disposées comme celles de l'hydrogène. Les plus belles séries ont été données par l'aluminium et le thallium, qui présentent chacun une série de doublets remplissant les conditions de distance et d'intensité que nous avons indiquées plus haut.

La *fig. 40* permet de comparer la disposition des raies de ces deux métaux avec celles de l'hydrogène. Pour ce dernier, la graduation est faite en longueurs d'onde ; pour les deux métaux, l'échelle a été choisie de manière à faire coïncider avec G' et δ les raies homologues de la première série (première raie de chaque

Fig. 40



doublet). On aurait pu opérer de même avec la seconde série.

Pour les quatre séries de raies fournies par les deux métaux, la longueur d'onde peut s'exprimer en fonction de celle h de la raie correspondante de l'hydrogène par la formule

$$\lambda = a + bh,$$

les constantes a et b variant d'une série à l'autre.

Pour le thallium, les formules des deux séries de raies sont :

$$\lambda_1 = 94,61 + 0,29776 h$$

$$\lambda_2 = 111,31 + 0,75294 h.$$

On a de même, pour l'aluminium,

$$\lambda_1 = 47,30 + 0,43783 h$$

$$\lambda_2 = 47,18 + 0,43678 h$$

D'où la loi suivante :

Dans les spectres métalliques, certaines séries de raies spontanément renversables présentent sensiblement les mêmes lois de répartition et d'intensité que les raies de l'hydrogène.

84. Théorie de la dispersion. — Toutes les radiations se meuvent dans le vide avec la même vitesse, quelle que soit leur longueur d'onde ; mais il n'en est plus de même dans les autres milieux transparents, puisque l'indice de réfraction varie avec la couleur. L'étude de la dispersion a pour but de chercher la relation qui existe entre la longueur d'onde d'une radiation et son indice de réfraction ou sa vitesse de propagation dans les divers milieux.

Divers savants ont essayé d'obtenir la loi de la dispersion en partant de la loi de l'élasticité de l'éther lumineux et en s'appuyant sur des hypothèses telles qu'on trouve une dispersion nulle pour l'éther libre.

Cauchy a proposé, en 1835, pour les milieux isotropes, la formule

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6} + \dots,$$

qui peut s'écrire aussi

$$n = A' + \frac{B'}{\lambda^2} + \frac{C'}{\lambda^4} + \frac{D'}{\lambda^6} + \dots$$

Briot a donné, en 1864, une théorie plus générale, dans laquelle l'action des molécules pon-

dérables sur les molécules d'éther intervient plus directement. Cette action fait apparaître dans la valeur de l'indice un terme supplémentaire, proportionnel au carré de la longueur d'onde.

On a donc

$$\frac{1}{n^2} = K\lambda^2 + A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6} + \dots$$

Enfin, M. Wüllner a indiqué la formule

$$n^2 - 1 = P\lambda^2 + \frac{Q\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

Les constantes P, Q, λ_m , dépendent de la nature du milieu et ne sont liées *a priori* par aucune relation; dans les formules précédentes au contraire, les coefficients varient suivant une loi assignée par la théorie.

M. Ketteler a modifié cette formule et adopté la valeur

$$n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2 - c} + d\lambda^2.$$

Enfin, M. Carvallo s'est servi, dans des travaux récents, de la formule

$$\frac{1}{n^2} = a + b\lambda^{-2} + c\lambda^2,$$

dans laquelle λ représente la longueur d'onde dans le milieu considéré, c'est-à-dire le quotient $\frac{\lambda}{n}$ de la longueur d'onde dans le vide par l'indice de réfraction.

85. Expériences relatives au spectre visible. — M. Kotteler a constaté que, pour les milieux parfaitement transparents, la formule de Cauchy, à deux ou trois termes, s'accorde aussi bien avec l'expérience que celle de Briot. C'est ce que montrent les tableaux suivants, calculés par M. Wüllner; les différences entre les valeurs calculées et la valeur observée sont indiquées en unités du cinquième ordre décimal.

FLINT-GLASS DE ROSETTE

Raies	Indice observé	Différences Formules de	
		Cauchy (3 termes)	Briot (4 termes)
B	1,61268	//	0
C	1,61443	0	+ 1
D	1,61929	- 1	+ 4
E	1,62569	+ 5	+ 1
F	1,63148	- 10	0
G	1,64269	+ 12	- 4
H	1,65268	0	0

EAU A 19°,5

Raies	Indice observé	Différences Formules de		
		Cauchy (2 termes)	Cauchy (3 termes)	Briot (4 termes)
B . . .	1,33048	+ 12	0	0
C . . .	1,33122	- 1	- 8	- 1
D . . .	1,33307	- 12	- 9	0
E . . .	1,33527	- 15	0	+ 1
F . . .	1,33720	- 3	+ 1	0
G . . .	1,34063	- 2	0	+ 1
H . . .	1,34350	+ 14	- 18	0

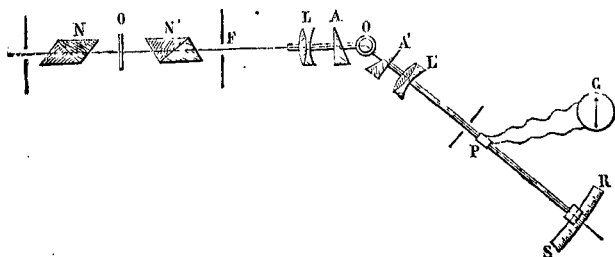
M. Wüllner a vérifié aussi que sa formule convient également bien.

86. Expériences relatives aux radiations infra-rouges. — Les expériences précédentes ne permettant pas de choisir entre les différentes formules de dispersion, il faut s'adresser, soit aux radiations invisibles, soit aux corps incomplètement transparents.

M. Mouton s'est servi des radiations infra-rouges dont il a mesuré les indices et les longueurs d'onde au moyen des franges de Fizeau et Foucault. On sait que, si l'on place entre deux nicols croisés NN' (fig. 41) une lame de quartz Q, pa-

rallèle, à 45°, en recevant la lumière émergente sur un prisme, on obtient un spectre sillonné

Fig. 41



de bandes noires. Soit e l'épaisseur de la lame, n et n' les indices ordinaire et extraordinaire du quartz et m un nombre entier ; on a, pour toutes ces bandes :

$$(n' - n)e = m\lambda$$

On peut donc calculer les longueurs d'onde λ des radiations calorifiques correspondant au milieu de chaque bande, si l'on connaît la différence $n' - n$ pour chacune de ces radiations.

A la suite de l'appareil d'interférence NQN', la lumière traverse un collimateur, formé de la fente F et de la lentille L, puis un système de deux prismes de quartz AA', et une sorte de lunette calorifique, comprenant une lentille L' et, à son foyer principal, une pile thermo-électrique

P, reliée au galvanomètre G. Ces deux dernières pièces et le prisme A' sont fixés sur un bras mobile autour du pivot O ; les déplacements sont mesurés par un vernier sur l'arc de cercle S. Grâce à cette disposition, la radiation observée est toujours normale au système de prismes AA' à l'incidence et à l'émergence ; ce système forme donc un couple, qui se trouve toujours au minimum de déviation.

Supposons qu'on vise une bande du spectre visible, et qu'on observe une déviation D ; on a, d'après l'équation (10) (p. 38), en appelant A l'angle de chacun des prismes et n , l'indice ordinaire

$$n = \frac{\sin \left(A + \frac{D}{2} \right)}{\sin A}.$$

Si l'on tourne ensuite le bras mobile d'un angle D', à partir de cette position, pour faire une observation dans le spectre infra-rouge, on a, pour cette nouvelle radiation,

$$n = \frac{\sin \left(A' + \frac{D - D'}{2} \right)}{\sin A}.$$

On mesure de même l'indice extraordinaire n' , et l'on a la différence $n' - n$. D'un autre côté, le

numéro d'ordre de chaque bande s'obtient facilement : soit h le numéro de la dernière bande visible dans le rouge ; celui de la première bande froide, dans la partie obscure, est $h - 1$, celui de la suivante $h - 2$, etc. Connaissant $n' - n$ et m , on calcule λ ; on peut alors étudier la loi de dispersion du quartz. Pour étudier ensuite celle d'une autre substance, telle que le flint, on remplace les prismes de quartz par des prismes de flint.

Dans le cas du flint, la formule de Cauchy à 3 termes, qui convenait bien pour le spectre lumineux, est absolument insuffisante pour la région infra-rouge. La formule de Briot à 4 termes concorde parfaitement.

M. Wüllner a montré que sa formule représente exactement les observations de M. Langley sur la dispersion du flint entre $\lambda = 235,6$ et $396,8$. Mais aucune des deux formules ne peut s'appliquer aux observations de ce savant sur le sel gemme, qui s'étendent jusqu'à $\lambda = 5000$.

M. G. Moreau a pu également appliquer la formule de Briot à la dispersion infra-rouge du sulfure de carbone.

87. Dispersion des corps cristallisés. — Les différentes théories de la dispersion donnent, pour les cristaux biréfringents, des formules semblables à celles des milieux isotropes, la

réfraction se faisant dans la section principale ou dans le plan perpendiculaire ; les coefficients ne sont pas les mêmes pour la réfraction ordinaire et pour la réfraction extraordinaire. La formule de Cauchy est suffisante pour les radiations visibles dans le cas du quartz, du spath, de l'arragonite et de la topaze ; mais les formules de Briot et de M. Wüllner sont seules concordantes pour le spectre obscur.

88. Expériences de M. Carvallo. — M. Carvallo a appliqué à quelques cristaux la formule que nous avons indiquée plus haut ; il a calculé les coefficients a , b , c , successivement par les méthodes de Cauchy, de Gauss et par celle des moindres carrés, et il a comparé les résultats avec ceux des expériences de M. Mouton sur les radiations calorifiques. Pour les rayons ordinaires du quartz, la formule de Gauss est celle qui concorde le mieux avec ces observations ; les deux autres s'en écartent également en sens contraire. Pour le rayon extraordinaire, les formules de Cauchy et de Gauss donnent des résultats identiques et concordants ; la troisième formule s'accorde moins bien.

Pour faire concorder la formule avec les observations de M. Sarazin, qui a mesuré, avec l'oculaire fluorescent, les indices ordinaire et

extraordinaire du quartz dans le spectre ultra-violet jusqu'à la raie 32 de l'aluminium, M. Carvalho a été obligé d'introduire un quatrième terme, ce qui donne

$$\frac{1}{n^2} = a + bl^{-2} + cl^2 + dl^{-4}$$

L'accord est ainsi rendu très satisfaisant.

Pour les observations de M. Langley sur le sel gemme, la formule à trois termes suffit parfaitement.

Enfin, pour vérifier des conséquences qui sortent de notre sujet, M. Carvalho a étudié la dispersion du spath d'Islande et l'influence du terme de Briot dans les régions visible et infra-rouge du spectre, son effet étant peu sensible dans la partie ultra-violette.

Dans le spectre visible, les observations ont été faites au moyen d'un prisme de spath et d'un goniomètre de Brünner. Pour le spectre infra-rouge, on a employé la méthode de Mouton ; les deux prismes AA' (*fig. 41*) étaient remplacés par un prisme unique à 60°.

Le spectre calorifique manquant de repères commodes pour remplacer les raies de Fraunhofer, qu'on utilise dans la région visible et dans la région ultra-violette, M. Mouton produisait un

spectre cannelé de Fizeau et Foucault et prenait comme repères les franges noires de ce spectre, dont il mesurait les longueurs d'onde et les indices. M. Carvallo, tout en employant la même méthode, a choisi d'autres repères, parce que, dans le voisinage des maxima et des minima, une fonction varie toujours lentement ; il a donc pris au contraire les points où la dérivée de l'intensité est maximum en valeur absolue ; les sections principales du polariseur et de l'analyseur étant parallèles, et celle du quartz interposé à 45° , on démontre que cette condition est remplie pour les positions de la pile thermo-électrique où l'intensité transmise par le quartz est la moitié de l'intensité incidente. La méthode, ainsi modifiée, est beaucoup plus rapide, et sa précision n'est limitée que par l'imperfection de l'appareil optique.

Les résultats peuvent être représentés par la formule à quatre termes.

Par cette méthode, M. Carvallo a déterminé les indices de la fluorine pour le spectre infra-rouge ; la même détermination a été faite par la méthode ordinaire pour le spectre visible. Les résultats ont été comparés avec ceux de M. Rubens et de M. Sarazin, et avec la formule de M. Ketteler. Cette formule, ainsi que celle de

M. Carvallo à quatre termes, représentent bien la dispersion de ce cristal. Enfin les résultats ont confirmé la nécessité du terme de dispersion de Briot, qui présente une grande importance théorique (1).

89. Théorie de M. Brillouin. — Dans un travail récent, qu'il serait impossible de résumer ici, M. Brillouin a examiné quelques questions d'élasticité destinées à fournir une image des relations possibles entre la matière et l'éther, et s'est proposé d'appliquer les résultats à la théorie des spectres d'émission et d'absorption. Il a été ainsi amené à penser que les raies des vapeurs métalliques proviennent les unes des oscillations propres de la molécule, les autres des oscillations propres de l'éther extérieur à la molécule : le nombre des premières serait limité par le nombre de déformations possibles de la molécule, les autres seraient en nombre illimité.

« Il est permis de penser qu'une partie importante des ondes lumineuses émises par les

(1) Dans son premier mémoire, M. Carvallo démontre que l'existence de ce terme ne peut s'accorder qu'avec les théories de la lumière qui placent perpendiculairement au plan de polarisation la vibration d'un rayon polarisé rectilignement.

flamme sont dues aux vibrations propres de l'espace extérieur à l'édifice moléculaire pris dans sa forme d'équilibre. On aurait ainsi une explication extrêmement simple de la position fixe des raies spectrales, quel que soit le mode de mise en mouvement des atomes.

« Le mouvement émis se compose en effet :

« 1° D'un mouvement extrêmement complexe, sans longueur d'onde définie, fournissant un spectre continu entre certaines limites, peu intense, car sa durée est extrêmement faible (spectre continu du sodium, etc.); c'est celle de l'échange des atomes entre molécules différentes.

« 2° Puis de toutes les vibrations propres à l'espace extérieur au nouvel édifice moléculaire dans sa position d'équilibre, vibrations dont l'intensité relative peut dépendre du mode d'excitation, mais dont la période et l'amortissement sont fixes.

« 3° Des vibrations propres à l'édifice moléculaire par suite des actions mutuelles des atomes, les seules considérées jusqu'à présent par tous les spectroscopistes, et regardées comme indépendantes, dans une large mesure, de la présence de l'éther ».

90. Théorie de la dispersion anormale.

— MM. O. E. Meyer, Sellmeyer, Ketteler,

Helmholtz ont essayé d'établir une théorie commune à la dispersion et à l'absorption ; Helmholtz considère la matière pondérable et l'éther comme continus et suppose que, dans les milieux transparents, certaines molécules pondérables participent aux vibrations de l'éther qui les entoure. Il admet, en outre, que le milieu pondérable oppose au mouvement des molécules covibrantes une résistance analogue au frottement, de sorte qu'une partie des vibrations transmises aux molécules pondérables se transforme en chaleur.

Chaque molécule d'éther est donc soumise : 1° à une force provenant des molécules pondérables, qu'on suppose proportionnelle au déplacement relatif d'une molécule d'éther par rapport à une molécule pondérable ; 2° à la réaction élastique de l'éther. Chaque molécule matérielle est soumise de son côté : 1° à une force égale et directement opposée à la première ; 2° à une force, proportionnelle au déplacement, produite par les molécules pondérables immobiles, s'il y en a ; 3° à une force retardatrice proportionnelle à la vitesse du déplacement et résultant de frottement intérieur dans le milieu pondérable. En écrivant ces conditions, on obtient les équations

tions différentielles du mouvement des deux sortes de molécules.

En partant de cette théorie, M. Wüllner a trouvé, pour les corps sensiblement dénués de pouvoir absorbant, la relation suivante entre l'indice et la longueur d'onde

$$n^2 - 1 = -P\lambda^2 + Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

P, Q et λ_m étant trois constantes. Cette formule se vérifie parfaitement pour le spath, le flint, l'eau, le sulfure de carbone, etc. En outre, les valeurs de P et de Q sont très voisines pour la plupart des substances.

M. G. Moreau a proposé récemment une hypothèse qui semble plus logique que celles d'Helmholtz et qui rend compte des principaux phénomènes connus pour l'absorption isotrope et cristallisée (dispersion anormale, périodicité des raies d'absorption). Il suppose que, dans un milieu absorbant traversé par une onde lumineuse, les atomes d'éther qui environnent une molécule de matière la rencontrent dans leur mouvement et lui communiquent une partie de leur force vive, ce qui produit l'absorption. En appliquant la théorie du choc simultané de plusieurs atomes élastiques sur une grosse

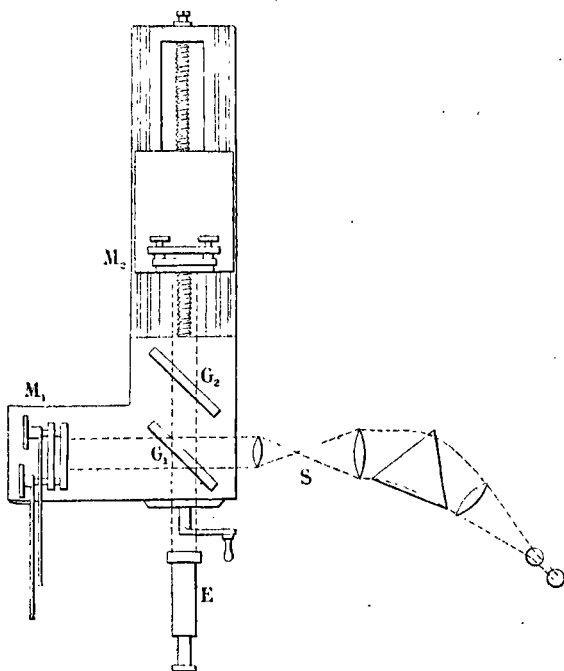
sphère élastique, on obtient les équations du mouvement de l'éther et de la matière dans tous les cas.

On voit ainsi que « dans un corps absorbant isotrope, formé d'un seul système de molécules matérielles, il doit exister deux sortes d'ondes à propagation possible. Les unes donnent des bandes à dispersion anormale (elles peuvent d'ailleurs se réduire à des raies très fines et très noires à dispersion régulière); les autres donnent des raies moins intenses, mais périodiques et plus nombreuses. Elles formeraient une sorte de double réfraction, que l'observation ne me semble pas avoir indiquée ».

91. Emploi d'une longueur d'onde comme unité absolue de longueur. — Nous dirons enfin quelques mots du récent travail de M. A. Michelson, relatif à l'établissement d'une longueur d'onde comme unité absolue de longueur. La comparaison de cette unité avec le mètre a été effectuée par les méthodes interférentielles. L'appareil employé était un réfractomètre très simple (*fig. 42*), formé d'une lame de verre G_1 , à faces optiquement planes et parallèles, et de deux miroirs plans M_1M_2 . La lumière de la source, rendue parallèle, tombe, à 45° , sur la plaque G_1 , dont la première face

est légèrement argentée, et se divise en deux faisceaux, qui pénètrent dans la lunette E après s'être réfléchis, le premier en G_1 et M_2 , le second en M_1 et G_1 . On peut considérer le second faisceau

Fig. 42



comme s'étant réfléchi, non en M_1 , mais sur le

d'onde, il faut employer une lumière monochromatique.

Cet appareil est simple et facile à régler ; il permet d'employer une source étendue et de plan symétrique de ce miroir par rapport à G , (*plan de référence*). Si la distance de ce plan virtuel au miroir M_2 est très petite, on peut obtenir des franges colorées dans la lumière blanche. Si cette distance est de plusieurs longueurs séparer les faisceaux interférents à une distance quelconque ; la différence de marche n'est pas limitée et, lorsqu'elle est réglée, la position des franges est bien déterminée. Enfin on peut arriver au contact absolu, ce qui n'est pas possible avec deux surfaces réelles.

Pour rendre pratique l'emploi de quantités aussi petites que les longueurs d'onde, il faut choisir les radiations donnant la plus grande différence de marche compatible avec une mesure exacte de la différence de phase ; on compare ensuite cette distance avec le mètre. Or, on a constaté que la lumière du cadmium présente quatre raies, dont les trois premières permettent d'aller jusqu'à 0,10 mètre ; on peut ainsi se servir d'un étalon intermédiaire de cette longueur, formé d'une pièce de bronze portant vers ses extrémités, mais à des niveaux diffé-

rents, deux glaces plan-parallèles, dont les faces antérieures sont argentées. On ajuste la distance de ces deux faces, à quelques longueurs d'onde près, au dixième de la distance qui sépare les deux traits d'un mètre auxiliaire du même métal.

Pour évaluer cet étalon en longueurs d'onde, on emploie encore plusieurs étalons intermédiaires, dont chacun est la moitié du précédent ; le plus petit de ces étalons a une longueur de 0,39 millimètre, ce qui correspond à une différence de marche de 0,78 millimètre. M. Michelson a mesuré, avec M. Benoît, le nombre de franges ou de demi-ondes de la lumière rouge du cadmium contenu dans cette distance, et l'a trouvé égal à 1212, plus une fraction que l'on a mesurée avec le plus grand soin.

Il importe de remarquer que la mesure de ces fractions pour les trois radiations suffit pour fixer aussi le nombre entier d'ondes, même si ce nombre présente une incertitude de plusieurs unités.

On connaît en effet les longueurs d'onde relatives, et, par suite, on trouve facilement les nombres d'ondes vertes et bleues qui correspondent au nombre d'ondes rouges observé.

Le tableau suivant montre les résultats :

λ	Nombres de franges		
	Observés (1)		Calculés
Rouge, 0,64388 . . .	1 212,37	34	1 212,34
Vert, 0,50863 . . .	1 534,78	79	1 534,75
Bleu, 0,48000 . . .	1 626,18	16	1 626,16
Violet, 0,46789 . . .	1 668,54	54	1 668,47

Tous les étalons intermédiaires, jusqu'au dernier, celui de 0^m,10, ont été comparés deux à deux au moyen des opérations suivantes :

1° Soient A et B les deux étalons successifs à comparer. On les place l'un à côté de l'autre dans le réfractomètre, A sur un chariot mobile et B sur un support fixe. On amène alors le plan de référence à coïncider avec la surface antérieure de B, et l'on modifie l'inclinaison de ce plan de manière à donner la largeur et l'inclinaison convenables aux franges d'interférence dans la lumière blanche, qui sont alors visibles.

(1) Les nombres entiers de cette colonne ont été calculés en partant de 1212 pour le rouge. Les premiers nombres donnent les fractions observées par M. Michelson, les seconds sont les fractions observées par M. Benoît.

On amène ensuite la surface antérieure de A à coïncider avec le plan de référence et on la règle de même ; puis on dégage des chariots toutes les pièces de réglage. Cette précaution doit être prise à chaque pas, afin de mettre à l'abri de tout dérèglement le chariot immobile pendant le mouvement de l'autre chariot.

2° On recule le plan de référence jusqu'à ce qu'il coïncide avec la surface postérieure de B, et l'on règle son inclinaison de manière à retrouver sur cette surface les franges en lumière blanche, avec le même aspect que précédemment.

3° On recule à son tour l'étalon A, jusqu'à ce que sa surface antérieure coïncide de nouveau avec le plan de référence, et l'on règle de même son inclinaison, de manière à obtenir les franges sur cette surface, avec la même disposition.

4° On recule enfin le plan de référence jusqu'à ce qu'il coïncide avec la surface postérieure de A et on le règle de nouveau. Si B a une longueur exactement double de celle de A, les franges en lumière blanche doivent apparaître en même temps sur les surfaces postérieures de ces deux étalons. Les réglages sont faits à quelques ondes près et les différences se mesurent au moyen de la glace compensatrice G_2 . On a

$$B = 2 A + \varepsilon,$$

et l'on connaît le nombre total de longueurs d'onde contenu dans B. La fraction ε peut présenter une incertitude de quelques dixièmes d'onde; on la corrige avec la glace compensatrice G_2 .

On opère de même pour comparer l'étalon de $0^m,10$ avec le mètre; seulement on fait dix pas au lieu de deux. A la première et à la dernière opération, on compare, au moyen de microscopes à micromètre, un trait que porte l'étalon avec les deux traits qui limitent le mètre. Cette dernière comparaison exige seule qu'on connaisse exactement la température et la pression, car, pour les autres, les observations sur les deux étalons sont faites dans les mêmes conditions.

Deux séries d'observations, non encore entièrement calculées, ont donné les résultats provisoires suivants, en longueurs d'onde de la lumière rouge du cadmium dans l'air à 15° et à la pression $0^m,76$.

1 ^{re} série	1 mètre	=	1 553 163,6	ondes
2 ^o	// 1 mètre	=	1 553 164,4	//
Moyenne	1 mètre	=	1 553 164,0	//

Les écarts par rapport à la moyenne ne sont donc que d'une demi-longueur d'onde.

« Nous avons ainsi un moyen de comparer la base fondamentale du système métrique à une unité naturelle, avec une approximation sensiblement du même ordre que celle que comporte aujourd'hui la comparaison de deux mètres étalons. Cette unité naturelle ne dépend que des propriétés des atomes vibrants et de l'éther universel ; c'est donc, suivant toute probabilité, une des grandeurs les plus fixes dans toute la nature ».

BIBLIOGRAPHIE

- GRIMALDI. — *Physico-Mathesis de Lumine, Coloribus et Iride*. Bononic, 1665.
- NEWTON. — *New theory of Light and Colours*. Phil. Trans., 1672.
- *Opticks*. London, 1704.
- EULER. — *Lettres à une princesse d'Allemagne*, II, 3^e partie, Pétersbourg, 1768-72.
- WOLLASTON. — *Method of examining refractive und dispersive powers*. Phil. Trans., 380, 1802.
- FRAUNHOFER. — *Bestimmung des Brechungs und des Farbenzerstreuungs-Vermögens verschiedener Glasurten*. Denkschrifte der Münchner Akad., V, 1814-15.
- *Neue Modification des Lichtes durch gegenseitige Einwirkung und Beugung der Strahlen und Gesetze derselben*. Schumacher's astron. Abhand., II; Gilbert's Ann., LXXIV, 337; Denkschrifte der Münchner Akad., VIII, 1823.
- PEARSEALL. — *Des effets que produit l'électricité sur les minéraux que la chaleur rend phosphorescents*. Ann. de chim. et de phys., (2), XLIX, 337 et 346, 1832.
- MELLONI. — *Mémoire sur la transmission libre de la*

- chaleur rayonnante par différents corps solides et liquides.* Ann. de Chim. et de phys., (2), LIII, 5, 1833.
- BREWSTER. — *Observations on the lines of the solar spectrum and on those produced by the earth's atmosphere and by the action of nitrous acid gas.* Phil. Trans. of Edinburgh, 1833; Phil. Mag., (3), VIII, 384, 1836.
- WHEATSTONE. — *On the prismatic decomposition of the electric, voltaic and electromagnetic sparks.* Chem. News, III, 198, 1835.
- CAUCHY. — *Nouveaux exercices de mathématiques.* Prague, 1835.
- SWAN. — *Experiments and observations on some cases of lines in the prismatic spectrum produced by the passage of light through coloured vapours and gases, and from certain coloured flames.* Brit. Ass., 21 juin 1845; Phil. Mag., (3), XXVII, 81; Trans. of the R. S. of Edinburgh, XXI, 414.
- J. HERSCHEL. — *Sur la diffusion épiopique de la lumière.* Phil. Trans., 143, 1845; Ann. de Chim. et de phys., (3), XXXVIII, 378, 1853.
- FIZEAU et FOUCAULT. — *Recherches sur les interférences des rayons calorifiques.* C. R., XXV, 447 et 485, 1847.
- E. BECQUEREL. — *Note sur la phosphorescence produite par insolation.* Ann. de chim. et de phys., (3), XXII, 244, 1848.
- FIZEAU. — *Déplacement des raies du spectre par le mouvement du corps lumineux ou de l'observateur.* Bulletin de la Soc. philomathique, déc. 1848; C. R., LXIX, 743, 1869; et LXX, 1062, 1870.
- BREWSTER. — *Sur un phénomène de coloration qui s'observe dans quelques échantillons de spath fluor.*

- Eight report to the B. A., et Phil. Mag., 1848; Ann. de chim. et de phys., (3), XXXVIII., 376, 1853.
- MASSON. — *Études de photométrie électrique; spectre produit par l'étincelle éclatant entre des électrodes de divers métaux.* Ann. de chim. et de phys., (3), XXXI, 295, 1851; XLV, 385, 1855.
- MATHIESEN. — *Du lentiprisme.* Cosmos, II, 497, 1852.
- STOKES. — *Sur le changement de réfrangibilité de la lumière.* Phil. Trans., 463, 1852; et 385, 1853; Ann. de chim. et de phys., (3), XXXVIII, 491, 1853; XXXIX, 253, 1853; XLVI, 380, 1856.
- SWAN. — *Mémoire sur le spectre des flammes des combinaisons hydrocarbonées.* Phil. Trans. of Edinburgh, XXI, 411, 1857; Ann. de chim. et de phys., (3), LVII, 363, 1859.
- ROBIQUET. — *Recherches sur les raies du spectre solaire et des différents spectres électriques.* C. R., XLIX, 606, 1859.
- PLÜCKER. — *Sur la constitution des spectres électriques des vapeurs et des gaz.* Pogg. Ann., CVII, 497 et 638; Ann. de chim. et de phys., (3), LVII, 497, 1859.
- E. BECQUEREL. — *Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps.* Ann. de chim. et de phys., (3), LV, 5, 1859; LVII, 40, 1859; LXII, 5, 1861.
- KIRCHHOFF. — *Note sur les raies de Fraunhofer.* Pogg. Ann., CLX, 148; Ann. de chim. et de phys., (3), LVIII, 254, 1860.
- *Sur le rapport entre le pouvoir absorbant et le pouvoir émissif des corps pour la chaleur et la lumière.* Pogg. Ann., CLX, 245; Annal. de chim. et de phys., (3), LIX, 124, 1860; LXII, 160, 1861; LXVIII, 184, 1863.

- *Recherches sur le spectre solaire et sur les spectres des corps simples.* Pogg. Ann., CXVII, 94; Mémoires de l'Académie de Berlin, 1861; Ann. de chim. et de phys., (3), LXVIII, 5, 1863; *ibid.*, (4), I, 396, 1864.
- BUNSEN et KIRCHHOFF. — *Analyse chimique fondée sur les observations du spectre.* Pogg. Ann., CX, 161; Ann. de chim. et de phys., (3), LXII, 452, 1861; et LXIV, 257, 1862.
- *Lettre à M. Erdmann au sujet de la constitution de l'atmosphère solaire et du renversement du spectre.* Ann. de chim. et de phys., (3), LXII, 482, 1861.
- *Recherches sur le spectre solaire et les spectres des corps simples.* Ann. de chim. et de phys., (3), LXVIII, 5.
- *Sur le principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants,* *ibid.*, 184, 1863.
- *Sur la préparation et les propriétés du rubidium.* Pogg. Ann., CLX, 273; Ann. de chim. et de phys., (3), LXIX, 234.
- *Faits pour servir à l'histoire du césium.* Pogg. Ann., CXIII, 337; Ann. de chim. et de phys., (3), LXIX, 235, 1863.
- STOKES. — *Note sur l'émission et l'absorption simultanées des rayons de même réfrangibilité.* Phil. Mag., (4), XIX, 196, 1860; Ann. de chim. et de phys., (3), LIX, 505, 1860.
- CROOKES. — *Recherches sur le thallium.* Chem. News., III, 193; Proceed. of the R. S., XII, 150 et 438; Répert. de chim. pure, IV, 403, 1861.
- LAMY. — *De l'existence d'un nouveau métal, le thallium.* Ann. de chim. et de phys., (3), LXVII, 385; C. R., LIV, 1255, 1862; Répert. de chim. pure, IV, 291.

- LAMY. — *Nouvelles observations sur le thallium.* C. R., LV, 836, 1862; Répert. de chim. pure, V, 81.
- FIZEAU. — *Sur la lumière émise par le sodium brûlant dans l'air.* C. R., LIV, 493, 1862.
- JANSSEN. — *Note sur trois spectroscopes.* C. R., LV, 576, 1862.
- ATTFIELD. — *On the spectrum of carbone.* Phil. Trans., CLII, 221, 1862.
- A. MITSCHERLICH. — *Sur quelques faits relatifs à l'analyse spectrale.* Pogg. Ann., CXVI, 1862; Ann. de chim. et de phys., (3), LXIX, 169, 1863.
- *Sur les spectres des corps simples et de leurs combinaisons.* Pogg. Ann., CXXI; Ann. de chim. et de phys., (4), II, 497, 1864.
- WÜLLNER. — *Ueber die Absorption des Lichtes in isotropen Mitteln.* Pogg. Ann., CXX., 158, 1863.
- GRANDEAU. — *Instruction pratique sur l'analyse spectrale.* Paris, 1863.
- ANGSTRÖM. — *Neue Bestimmung der Länge der Lichtwellen nebst einer Methode auf optischen Wege die fortschreitende Bewegung des Sonnensystems zu bestimmen.* Ofvers. af Förhandl., 41, 1863; Pogg. Ann., CXXIII, 489, 1864.
- CHRISTOFLE et BEILSTEIN. — *Sur la coloration de la flamme de l'hydrogène par le phosphore et ses composés; spectre du phosphore.* C. R., LVI, 399, 1863; Ann. de chim. et de phys., (4), III, 280, 1864.
- GASSIOT. — *Description d'un système de onze prismes à sulfure de carbone destiné à l'analyse spectrale.* Proceed. of the R. S., XII, 536, 1863; Ann. de chim. et de phys., (4), III, 507, 1864.

- MASCART. — *Sur les raies du spectre solaire ultra-violet*. C. R., LVII, 789, 1863.
- *Détermination des longueurs d'onde des rayons lumineux et des rayons ultra-violets*. C. R., LVIII, 1111, Inst., XXXII, 186, 1864.
- *Recherches sur le spectre solaire ultra-violet et sur la détermination des longueurs d'onde*. Ann. de l'éc. norm. supér., I, 219, 1864; *ibid.*, IV, 7, 1867.
- *Sur les spectres ultra-violets*. C. R., LXIX, 337, 1869.
- WÜLLNER. — *Sur les spectres de quelques gaz à de hautes pressions*. Pogg. Ann., CXX, 158, 1863; et CXXXVII, 337, 1869; Ann. de chim. et de phys., (4), XVIII, 483, 1869.
- DIBBITS. — *Sur le spectre de la flamme de quelques gaz*. Pogg. Ann., CXXII, 518; Ann. de chim. et de phys., (4), III, 449, 1864.
- DITSCHNER. — *Bestimmung der Wellenlängen der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums*. Wien. Ber., (2), L, 296, 1864.
- BRIOT. — *Essai sur la théorie mathématique de la lumière*. Paris, 1864.
- DIACON. — *Recherches sur l'influence des éléments électro-négatifs sur le spectre des métaux*. Thèse inaugurale, Montpellier, 1864; Ann. de chim. et de phys., (4), VI, 5, 1865.
- MORREN. — *De la flamme de quelques gaz carburés et en particulier de celle de l'acétylène et du cyanogène*. Ann. de chim. et de phys., (4), IV, 305, 1865.
- PLÜCKER et HITTORFF. — *Sur les spectres des gaz et des vapeurs incandescents*. Phil. Trans., CLV, 1, 1865; Ann. de chim. et de phys., (4), III, 505.

- JANSSEN. — *Sur le spectre de la vapeur d'eau*. C. R., LXIII, 289, 1866.
- E. BECQUEREL. — *La lumière, ses causes, ses effets*. Paris, 1867.
- *Sur le passage des courants électriques au travers des gaz incandescents*. C. R., LXV, 1097, 1867.
- *Sur les effets d'induction que présentent les décharges d'un appareil d'induction quand elles éclatent entre la surface supérieure d'un liquide et un conducteur en platine*. C. R., LXVI, 121, 1868.
- LOCKYER. — *Spectroscopic observations of the sun*. Proceed. of the R. S., XVII, 128, 131, 350, 415, 1868.
- PICKERING. — *Mémoire sur la dispersion du prisme*. Silliman's Journ. of Science, XLV, 301, 1868.
- ANGSTRÖM. — *Recherches sur le spectre solaire*. Upsal, 1868.
- REICH et RICHTER. — *Sur l'indium; état naturel, ex vaction, propriétés, équivalent, longueurs d'onde de ses raies brillantes*. Journ. für prakt. Chem., LXXXIX, 441; XCII, 480; Répert. de chim. pure, V, 604; Bull. de la soc. chim., (2), II, 442; Ann. de chim. et de phys., (4), XIII, 490, 1868; *ibid.*, XVIII, 244, 1869.
- THALÉN. — *Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques*. Nova Acta Reg. Soc. Upsal., (3), VI, 1868; Ann. de chim. et de phys., (4), XVIII, 202, 1869.
- JANSSEN. — *Sur l'éclipse de soleil du 18 août 1868*. C. R., LXVII, 494, 838 et 920, 1868; Ann. de chim. et de phys., (4), XV, 415, 1868; Annuaire du Bureau des longitudes pour 1869, p. 584.
- A. HERSCHEL. — *On the methods and recent progress*
- LEFÈVRE — La Spectrométrie 13

of the spectrum analysis. Chem. News, XIX, 157, 1869.

LOCKYER ET FRANKLAND. — *Recherches sur les spectres des gaz en relation avec la constitution physique du soleil, des étoiles et des nébuleuses.* Proceed. of the R. S., XVII, 351; C. R., LXIX, 264, 1869.

VIERORDT. — *Description d'une méthode photométrique pour mesurer les intensités de la lumière colorée.* Ann. de chim. et de phys., (4), XVIII, 493, 1869; Pogg. Ann., CXL, 172, 1870.

ZÖLLNER. — *Sur un spectroscopie à réversion destiné à mesurer l'aberration des raies dans les spectres stellaires.* Ann. de chim. et de phys., (4), XVIII, 475.

— *Sur l'observation des protubérances solaires,* ibid., 480, 1869.

— *Observations spectroscopiques de la rotation du soleil,* ibid., 274, 1872.

JANSSEN. — *Sur l'analyse spectrale quantitative.* C. R., LXXI, 626, 1870; LXXVI, 711, 1873.

LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *Sur la constitution des spectres lumineux.* C. R., LXIX, 445, 606 et 695, 1869; LXX, 144 et 974, 1870; LXXIII, 658, 1871; Ann. de la Soc. des Sc. nat. de la Charente-Inférieure, 1876.

— *Spectres lumineux.* Paris, 1874.

— *Caractères chimiques et spectroscopiques d'un nouveau métal, le gallium, découvert dans une blendé de la mine de Pierrefitte.* C. R., LXXXI, 493.

— *Sur quelques propriétés du gallium,* ibid., 1100, 1875.

— *Sur le spectre du gallium.* C. R., LXXXII, 168.

— *Nouvelles recherches sur le gallium,* ibid., 1036, 1876; Ann. de chim. et de phys., (5), X, 100, 1877.

- LECOQ de BOISBRAUDRAN. — *Théorie des spectres*. C. R., LXXXII, 1264, 1876.
- *Réaction spectrale du chlore et du brome*. C. R., XCI, 902, 1881.
- *Sur les spectres des métalloïdes*. C. R., LXVIII, 404, 1869; Ann. de chim. et de phys., (4), XXVIII, 5, 1873; Agenda du Chimiste, p. 116, 1879.
- SALET. — *Sur les spectres du soufre, du sélénium et du tellure, de l'étain et de ses composés, du phosphore et des composés du silicium*. C. R., LXXIII, 559, 742, 862 et 1056, 1871.
- *Sur les spectres des métalloïdes*. Ann. de chim. et de phys., (4), XXVIII, 5, 1873.
- *Sur la formation de l'acide iodique dans les flammes iodées*. Bull. de la Soc. chim., XIV, 1832; C. R., LXXX, 884, 1875.
- *Sur le spectre de l'azote et des métaux alcalins dans les tubes de Geissler*. C. R., LXXXII, 223 et 274, 1876.
- *Traité élémentaire d'analyse spectrale*. Paris, 1895.
- ANGSTRÖM. — *Sur les spectres des gaz simples*. C. R., LXXIII, 369, 1871.
- TROOST et HAUTEFEUILLE. — *Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium*. C. R., LXXIII, 620, 1871.
- DITTE. — *Sur les spectres du soufre, du sélénium et du tellure*. C. R., LXXIII, 622.
- *Sur les spectres des corps appartenant aux familles de l'azote et du chlore*. *ibid.*, 738, 1871.
- SCHULLEN. — *Die spectral Analyse*. Braunschweig, 1871.
- JANSEN. — *Études sur les raies telluriques du spectre*

- solaire*. Ann. de chim. et de phys., (4), XXIII, 274, 1871.
- JANSSEN. — *Sur le spectre de la vapeur d'eau*. *ibid.*, XXIV, 215, 1871.
- CORNU. — *Sur le renversement des raies spectrales des vapeurs métalliques*. C. R., LXXIII, 332, 1871.
- *De la réfraction à travers un prisme suivant une loi quelconque*. Ann. de l'Éc. norm. supér., (2), I, 231, 1872; et III, 1, 1874.
- LAMANSKY. — *Recherches sur la distribution de la chaleur dans le spectre solaire et dans le spectre de la chaux*. Pogg. Ann., CXLVI, 200, 1872; Journ. de phys., (1), I, 335, 1872.
- RAYET. — *Sur le spectre de l'aurore boréale*. Journ. de phys., (1), I, 363, 1872.
- GERNEZ. — *Sur les raies d'absorption produites dans le spectre par les dissolutions des acides hypoazotique, hypochlorique et chloroux*. C. R., LXXIV, 465, 1872.
- HOFMANN. — *Spektral Erscheinungen des Phosphorwasserstoffs u. d. Ammoniaks*. Pogg. Ann., CXLVII, 92, 1872.
- BERTIN. — *Sur l'histoire du spectre de l'aurore boréale*. Ann. de chim. et de phys., (4), XXVI, 269.
- *Sur l'histoire du spectre de la chlorophylle*. *ibid.*, 277, 1872.
- HUGGINS. — *Sur le spectre de la grande nébuleuse d'Orion*. Proceed. of the R. S., XX, n° 136, 6 juin; Journ. de phys., (1), I, 403, 1872.
- WÜLLNER. — *Sur les spectres des gaz carbonés*. Pogg. Ann., CXLIV, 481; Ann. de chim. et de phys., (4), XXVI, 258, 1872.

- SCHÜSTER. — *Sur le spectre de l'azote*. Proceed. of the R. S., XX, 482, 1872; Pogg. Ann., CXLVII, 106, 1872; Journ. de phys., (1), II, 34, 1873.
- WÜLLNER. — *Ueb. d. Spektren der Gase in Geissler'schen Röhren*. Pogg. Ann., CXLVII, 321, 1872; et CXLIX, 103, 1873.
- ROSCOE. — *Lectures on spectrum analysis*. London, 1873.
- CHAMPION, PELLET et GRENIER. — *De la spectrométrie; spectronatromètre*. C. R., LXXVI, 707, 1873.
- LOCKYER. — *Recherches sur l'analyse spectrale dans ses rapports avec le spectre solaire*. Ann. de chim. et de phys., (4), XXIX, 430, 1873.
- ROSCOE ET SCHUSTER. — *Note sur le spectre d'absorption du potassium et du sodium à de basses températures*. Proceed. of the R. S., XXII, 362; Journ. de phys., (1), III, 344, 1874.
- ANGSTRÖM. — *Du spectre de l'aurore boréale*. Journ. de phys., (1), III, 210, 1874.
- CORNU. — *Sur le spectre normal du soleil, partie ultra-violette*. Ann. de l'Ec. norm. supér., (2), III, 421, 1874; et IX, 21, 1880.
- *Étude du spectre solaire ultra-violet*. C. R., LXXXVI, 101, 1878; et LXXXVIII, 1101 et 1285, 1879.
- *Détermination des longueurs d'onde des radiations très réfrangibles du magnésium, du cadmium, du zinc et de l'aluminium*. Journ. de Phys., (1), X, 425, 1881.
- SORET. — *Spectroscope à oculaire fluorescent*. Arch. des Sc. phys. et natur., 2^e période. LXI, 322, 1874; et déc. 1876; Journ. de phys., (1), III, 255, 1874; VI, 161, 1876; Ann. de chim. et de phys., (5), II, 72, 1877.

- SORET. — *Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violetes par diverses substances.* Arch. des Sc. phys. et nat., 2^e période, LXIII, 89, 1878; 3^e période, IV, 261, 1880; IX, 513; X, 429, 1883; Journ. de phys., (1), VIII, 145, 1879; X, 186, 1881; (2), III, 311, 1884.
- DESHAYES. — *Sur l'emploi du spectroscopie dans le procédé Bessemer.* Assoc. franç., IV^e session, 536. Nantes, 1875.
- HELMHOLTZ. — *Théorie de la dispersion anormale.* Pogg. Ann., CLIV, 582; Journal de phys., (résumé) (1), IV, 216, 1875.
- LOCKYER et CHANDLER ROBERTS. — *Sur les spectres d'absorption des métaux volatils dans la flamme oxyhydrique.* Proceed. of the R. S., XXIII, 844; Journ. de phys., (1), IV, 344, 1875.
- ANGSTRÖM et THALÉN. — *Recherches sur les spectres des métalloïdes.* Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. (3), IX, 1875; Journal de Phys., (1), V, 125, 1876.
- DELACHANAL et MERMET. — *Nouveau tube spectro-électrique.* C. R., LXXXI, 726, 1875; Journ. de phys., (1), V, 10, 1876.
- VOGEL. — *Untersuchungen über die Spectra der Planeten.* Pogg. Ann., CLVIII, 461, 1876.
- LOCKYER. — *Sur de nouvelles raies du calcium.* C. R., LXXXII, 660, 1876.
- TRANNIN. — *Mesures photométriques dans les différentes régions du spectre.* Journ. de phys., (1), V, 297, 1876.
- GOUY. — *Recherches photométriques sur les flammes colorées.* C. R., LXXXIII, 269, 1876; Ann. de chim. et de phys., (5), XVIII, 5, 1879.
- E. BÉCQUEREL. — *Sur l'observation de la partie infra-*

- rouge du spectre solaire au moyen des effets de phosphorescence.* C. R., LXXXIII, 249, 1876; Journ. de phys., (1), VI, 137, 1877.
- HERMANN W. VOGEL. — *Praktische Spectranalyse.* Nordlingen, 1877.
- GLAN. — *Nouveau photomètre.* Wied. Ann., I, 351; Journ. de phys., (1), VI, 354, 1877.
- CHRISTIE. — *Du pouvoir grossissant du demi-prisme employé pour obtenir une grande dispersion et théorie générale du spectroscopie à demi-prisme.* Proceed. of the R. S., XXVI, 8, et XXXI, 23, 1877; Journ. de phys., (1), VI, 318, 1877.
- LOCKYER. — *Studies in spectrum analysis.* London, 1878 (Bibliothèque internationale).
- THOLLON. — *Nouveau spectroscopie à vision directe.* C. R., LXXXVI, 329 et 595, 1878; Journ. de phys., (1), VII, 141, 1878.
- *Spectroscopie à vision directe et à grande dispersion.* Journ. de Phys., (1), VIII, 73, 1879.
- *Minimum du pouvoir de résolution d'un prisme.* C. R., XCII, 128, 1881.
- LIVEING et DEVAR. — *Sur le renversement des raies des vapeurs métalliques.* Proceed. of the R. S., XXVII, 132, 350 et 494, 1878; XXVIII, 352, 367 et 471; XXIX, 398, 1879; XXX, 93, 1880; Journ. de Phys., (1), VIII, 385, 1879; (2), II, 434, 1883.
- MOUFON. — *Sur la détermination des longueurs d'onde calorifique.* C. R., LXXXVIII, 1078; Ann. de chim. et de phys., (5), XVIII, 145; Journ. de phys., (1), VIII, 393, 1879.
- *Sur les lois de la dispersion.* C. R., LXXXVIII, 1189, 1879.

- MOUTON. — *Spectre calorifique normal du soleil et de la lampe Bourbouze*. C. R., LXXXIX, 295, 1879.
- LOCKYER. — *On a new method of studying metallic vapours*. Proc. d. of the R. S., XXIX, 266, 1879.
- LAMANSKY. — *Sur la loi de Stokes*. Journ. de phys., (1), VIII, 367, 1879.
- *Un spectroscopie pour étudier les phénomènes de fluorescence*, ibid., 411, 1879.
- CROVA. — *Notes sur les spectrophotomètres*. Journ. de phys., (1), VIII, 85, 1879.
- SCHÜSTER. — *Rapport sur l'état actuel de nos connaissances sur l'analyse spectrale*. Brit. Assoc., session de 1880.
- HUGGINS. — *Sur les spectres photographiques des étoiles*. C. R., XC, 70, 1880.
- CHAPPUIS. — *Sur le spectre d'absorption de l'ozone*. C. R., XCI, 589, 1880; Journ. de phys., (2), I, 494, 1882.
- THOLLON. — *Observation faite sur un groupe de raies dans le spectre solaire*. C. R., XCI, 368, 1880.
- *Monographie du groupe D*. Journ. de Phys., (2), III, 6; du groupe B, ibid., 421, 1884.
- ZENGER. — *Sur l'emploi de prismes à liquide dans le spectroscopie à vision directe*. C. R., XCII, 1503, 1881.
- CHAPPUIS et HAUTEFEUILLE. — *De la recherche des composés gazeux et de l'étude de quelques-unes de leurs propriétés à l'aide du spectroscopie*. C. R., XCII, 80, 1881; Journ. de phys., (2), I, 498, 1882.
- ZENGER. — *Le spectroscopie à vision directe appliqué à l'astronomie physique*. C. R., XCIII, 429, 1881.
- *Sur un spectroscopie à vision directe très puissant*. C. R., XCVI, 1039, 1883.

- CROVA. — *Étude des aberrations des prismes et de leur influence sur les observations spectroscopiques.* Ann. de chim. et de phys., (5), XXII, 513, 1881.
- LANGLEY. — *La balance actinique (bolomètre).* Proceed. of the Am. Acad. of Arts and Science, XVI, 342; Amer. Journ. of Science, XXI, 1881; Journ. de phys., (2), I, 148, 1882.
- *La distribution de l'énergie dans le spectre.* Am. Journ. of Science, XXV, mars 1883, Ann. de chim. et de phys. (5), XXV, 211; Journal de phys., (2), II, 233 et 371, 1883.
- *Détermination expérimentale des longueurs d'onde dans le spectre invisible.* Phil. Mag., (5), XVII, 194, 1884; Journ. de phys., (2), III, 214, 1884.
- *Observations sur les spectres calorifiques invisibles et déterminations de longueurs d'onde non encore mesurées.* Phil. Mag. (5), XXI, 394; Journ. de phys., (2), V, 377; Ann. de chim. et de phys., (6), IX, 433, 1886.
- *Nouvelles recherches sur la région infra-rouge du spectre solaire.* C. R., CXIX, 388, 1894.
- DEWAR. — *Report of the Committee appointed for the purpose of reporting upon the present state of our knowledge of spectrum analysis.* Rep. Brit. Ass. Adv. Sc., 1881, Londres; 1882, liv. 317, (1884); 1885, liv. 295-350.
- LIVEING et DEWAR. — *De l'identité des raies spectrales de différents éléments.* Proceed. of the R. S., XXIV, 418, 1882; Ann. de chim. et de phys., (5), XXV, 190, 1882.
- PIAZZI SMYTH. — *Raies spectrales de l'oxygène aux basses températures.* Phil. Mag., (3), XIII, 330, 1882.
- FIÈVEZ. — *Spectre solaire.* Bruxelles, 1882.

- WÜLLNER. — *Sur la dispersion par les milieux transparents incolores.* Wied. Ann., XXIII, 580, 1882; Journ. de phys., (2), II, 231, 1883.
- CORNU. — *Sur l'observation comparative des raies telluriques et métalliques comme moyen d'évaluer les pouvoirs absorbants de l'atmosphère.* C. R., XCV, 801, 1882; Journ. de l'Éc. Polyt., LIII^e cahier, 175. Journ. de phys. (2), II, 58, 1883.
- *Sur un spectroscopie à grande dispersion.* Journ. de phys., (2), II, 53, 1883.
- WULLNER. — *Sur la dispersion par les milieux transparents incolores.* Wied. Ann., XVII, 580, 1882; Journ. de phys., (2), II, 231, 1883.
- ROWLAND. — *Preliminary notice of the results accomplished in the manufacture and theory of gratings for optical purposes* (Extract. from Johns Hopkins University circular, n^o 16).
- MASCART. — *Sur les réseaux métalliques de M. Rowland.* Journ. de phys., (2), II, 5, 1883.
- H. BECQUEREL. — *Mémoire sur l'étude des radiations infra-rouges au moyen des phénomènes de phosphorescence.* Ann. de chim. et de phys., (5), XXX, 5, 1883.
- DE CHARDONNET. — *Sur la pénétration des radiations actiniques dans l'œil de l'homme et des animaux vertébrés, et sur la vision des radiations ultra-violettes,* Journ. de phys., (2), II, 219, 1883.
- ABNEY et FESTING. — *Note sur le spectre d'absorption de la solution d'iode dans le sulfure de carbone.* Proceed. of the R. S., XXXIV, 480, 1883; Journ. de phys., (2), III, 145, 1884.
- *Absorption atmosphérique de la partie infra-rouge*

- du spectre solaire.* Proceed. of the R. S., XXXV, 80, 1883; Journ. de phys., (2), III, 219, 1884.
- H. BECQUEREL. — *Détermination de la longueur d'onde des raies et bandes principales du spectre solaire infra-rouge.* C. R., XCIX, 417; Journ. de phys., (2), III, 505, 1884.
- DUHEM. — *Sur le renversement des raies du spectre.* Journ. de phys., (2), IV, 221, 1885.
- BALMER. — *Note sur les lignes spectrales de l'hydrogène.* Wied. Ann., XXV, 80, 1885; Journ. de phys., (2), V, 515, 1886.
- CORNU. — *Sur les raies spectrales spontanément renversables et l'analogie de leurs lois de répartition et d'intensité avec celles des raies de l'hydrogène.* C. R., C, 1181, 1885; Journ. de phys., (2), V, 93, 1886.
- *Étude des bandes telluriques α , B et A du spectre solaire.* Ann. de chim. et de phys., (6), VII, 5, 1886.
- DESLANDRES. — *Loi générale de répartition des raies dans les spectres de bandes.* C. R., CIII, 375, 1886; CIV, 972, 1887.
- *Sur les spectres telluriques de bandes du carbone dans l'arc électrique.* Journ. de phys., (2), X, 276, 1891.
- *Recherches sur le mouvement radial des astres.* C. R., CXIII, 737, 1891.
- JAMIN et BOUTY. — *Cours de physique de l'École Polytechnique.* III, 3^e fascic., 4^e édition; Paris, 1887.
- JANSSEN. — *Sur les spectres telluriques dans les hautes stations et en particulier sur le spectre de l'oxygène.* C. R., CVII, 672, 1888.
- *Sur l'origine tellurique des raies de l'oxygène dans le spectre solaire.* C. R., CVIII, 1035, 1889.

- JANSSEN. — *Compte-rendu d'une ascension scientifique au Mont-Blanc*. C. R., CXI, 431, 1890.
- MASCART. — *Traité d'optique*. Paris, 1889-93.
- KAYSER et RUNGE. — *Sur les spectres des alcalis*. Wied. Ann., XLI, 302, 1890; Journ. de phys., (2), X, 530, 1891.
- *Sur les spectres des éléments du second groupe de Mendeleeff*. Wied. Ann., XLIII, 385, 1891; Journ. de phys., (3), I, 479, 1892.
- *Sur les spectres du cuivre, de l'argent et de l'or*. Wied. Ann., XLVI, 225, 1892; Journ. de phys., (3), II, 569, 1893.
- *Sur les spectres de l'aluminium, de l'indium et du thallium*. Wied. Ann., XLVIII, 126, 1893; Journ. de phys., (3), III, 187, 1894.
- CORNU. — *Sur la méthode Doppler-Fizeau*. Annuaire du Bureau des longitudes pour 1891.
- AYMONNET. — *Sur les maxima périodiques des spectres*. C. R., CXIII, 418, 1891; CXIV, 582, 1892; CXVII, 304 et 402, 1893; CXIX, 50 et 151, 1894.
- VIOLLE. — *Cours de physique*, II, 2^e partie (Optique géométrique). Paris, 1892.
- HARTLEY. — *Spectre d'une flamme aux températures élevées; spectres dans la flamme oxydrique*. Journ. de phys., (3), II, 414, 1893.
- BRILLOUIN. — *Déformation produite dans un milieu isotrope indéfini par le déplacement d'une sphère solide*. Ann. de Chim. et de phys. (6), XXX, 245, 1893.
- *Mouvement émis par une sphère en mouvement dans un milieu élastique indéfini: réaction du milieu sur la sphère*. Ann. de chim. et de phys., (7), II, 117.
- *Mouvements d'une sphère dans une atmosphère gazeuse. Vibrations propres de l'espace extérieur*. *ibid.*, 417, 1894.

- CARVALLO. — *Influence du terme de dispersion de Briot sur les lois de la double réfraction.* Ann. de l'École norm. supér., (3), VII, 3 (supplément); Journ. de phys., (2), IX, 1890.
- *Perfectionnement à la méthode de M. Mouton pour l'étude du spectre calorifique.* Journ. de phys., (3), II, 27; Bull. de la Soc. franc. de phys., p. 60, 1893.
- *Spectres calorifiques.* Ann. de chim. et de phys., (7), IV, 5, 1895.
- A. MICHELSON. — *Les méthodes interférentielles en métrologie et l'établissement d'une longueur d'onde comme unité absolue de longueur.* Journ. de phys., (3), III, 5, 1894.
- G. MOREAU. — *De l'absorption de la lumière dans les milieux isotropes et cristallisés.* C. R., CXIX, 327, 1894.
- *De la périodicité des raies d'absorption des corps isotropes,* *ibid.*, CXIX, 422, 1894.
- CROOKES. — *Les spectres de l'argon.* Revue générale des sciences, 6^e année, n^o 3, p. 99, 1895.
- BERTHELOT. — *Sur l'argon, nouveau constituant de l'atmosphère découvert par MM. Rayleigh et Ramsay.* C. R., CXX, 235.
- *Remarques sur les spectres de l'argon et de l'aurore boréale,* *ibid.*, 662.
- *Sur la fluorescence de l'argon et sur sa combinaison avec les éléments de la benzine,* *ibid.*, 797 et 1386, 1895.
- RAMSAY. — *Recherches sur l'argon et l'hélium.* *ibid.*, 660 et 1049, 1895.
- BOUCHARD. — *Sur la présence de l'argon et de l'hélium dans certaines eaux minérales.* C. R., CXXI, 392, 1895.

DESLANDRES. — *Recherches spectrales sur la rotation et les mouvements des planètes.* C. R., CXX, 417, 1895.

POINCARÉ. — *Observations au sujet de la communication précédente.* *ibid.*, 420, 1895.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE	5

CHAPITRE PREMIER

<i>Le prisme</i>	7
1. Formules du prisme	7
2. Minimum de déviation	8
3. Foyer du prisme	9
4. Expérience du spectre solaire	12
5. Spectres des autres sources.	14
6. Projection d'un spectre pur	14
7. Utilité du spectroscopie	19
8. Explication des raies courbes	20
9. Dispersion du prisme	23
10. Pouvoir amplifiant	27
11. Pureté au pouvoir de résolution	29
12. Étude du demi-prisme	31
13. Demi-prisme amplifiant	32
14. Demi-prisme diminuant	33
15. Théorie du couple	34
16. Pertes de lumière par réflexion	38
17. Pertes de lumière par absorption	40

CHAPITRE II

	Pages
<i>Le spectroscope</i>	42
18. Les premiers spectroscopes	42
19. Spectroscopie de Kirchhoff et Bunsen	46
20. Autres modèles du spectroscope Kirchhoff et Bunsen.	49
21. Micromètre oculaire	52
22. Spectroscopes automatiques.	53
23. Spectroscopie de Browning	53
24. Spectroscopie de Grubb.	55
25. Spectroscopie à grande dispersion de M. Cornu.	57
26. Spectroscopes à vision directe.	60
27. Spectroscopes de poche de Browning	61
28. Demi-prisme de Christie	62
29. Parallépipède de Zenger	64
30. Dispositifs de Duboscq et de A. Herschel.	65
31. Spectroscopie de Thollon.	66
32. Spectroscopie à oculaire fluorescent de Soret.	72

CHAPITRE III

<i>Graduation du spectroscope</i>	75
33. Nécessité de graduer le spectroscope	75
34. Graduation par la méthode graphique.	77
35. Construction d'une table numérique	79

	Pages
36. Comparaison de l'échelle prismatique avec l'échelle des longueurs d'onde	82
37. Formule de correction	82
38. Comparaison avec un spectre connu	84

CHAPITRE IV

<i>Le spectromètre</i>	85
39. Emploi des réseaux.	85
40. Aspect du phénomène.	87
41. Lois des réseaux.	88
42. Avantages et inconvénients des réseaux	93
43. Expériences de Mascart	93
44. Spectromètre d'Angström	95
45. Réseaux concaves de M. Rowland	97

CHAPITRE V

<i>Réglage des appareils spectroscopiques</i>	101
46. Utilité du réglage	101
47. Réglage du foyer principal de la lunette.	102
48. Réglage de l'axe optique de la lunette.	103
49. Réglage du foyer principal du collimateur	104
50. Réglage de l'axe optique du collimateur	104
51. Réglage de la direction des fils du réticule et de la fente	105
52. Réglage du réseau	106

	Pages
53. Réglage du prisme	106
54. Mise au point des différentes régions du spectre.	108

CHAPITRE VI

<i>Analyse spectrale qualitative</i>	111
55. Applications de l'analyse spectrale	111
56. Fabrication de l'acier Bessemer	111
57. Recherche spectroscopique du chlore et du brome	116
58. Analyse fondée sur les spectres d'absorption : chlorophylle.	117
59. Coloration artificielle des vins.	118
60. Recherche du seigle ergoté dans la farine	121
61. Analyse fondée sur l'absorption des rayons ultra-violets.	123

CHAPITRE VII

<i>Analyse spectrale quantitative</i>	124
62. Utilité de l'analyse spectrale quantitative	124
63. Analyse quantitative par la mesure du pouvoir absorbant	125
64. Méthode de comparaison directe.	126
65. Mesure du coefficient d'extinction	127
66. Apparition ou disparition de certaines bandes	129

CHAPITRE VIII

	Pages
<i>La spectrophotométrie</i>	132
67. Définition	132
68. Principe de la photométrie.	132
69. Unités de lumière	133
70. Spectrophotométrie	134
71. Spectrophotomètres fondés sur la loi de Kepler.	135
72. Spectrophotomètres fondés sur la polarisation	137
73. Emploi d'un nicol	138
74. Emploi des spectres cannelés	140

CHAPITRE IX

<i>Spectroscopie théorique</i>	142
75. Les spectres caractérisent les molécules	142
76. Variabilité des spectres	147
77. Relation entre les raies d'un même spectre	149
78. Comparaison des spectres de substances analogues.	152
79. Influence des poids atomiques et des poids moléculaires.	154
80. Théorie des spectres de M. Lecoq de Boisbaudran	154
81. Lois générales	158

	Pages
82. Expériences de M. Lockyer	160
83. Expériences de M. Cornu	160
84. Théorie de la dispersion	165
85. Expériences relatives au spectre visible . .	167
86. Expériences relatives aux radiations infra- rouges	168
87. Dispersion des corps cristallisés	171
88. Expériences de M. Carvalho	172
89. Théorie de M. Brillouin	175
90. Théorie de la dispersion anormale	176
91. Emploi d'une longueur d'onde comme unité absolue de longueur	179
BIBLIOGRAPHIE	187

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS.

Envoi franco contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

OUVRAGES

SUR LES

SCIENCES MATHÉMATIQUES

COURS DE GÉOMÉTRIE ANALYTIQUE

à l'usage des élèves de la classe de Mathématiques spéciales
et des Candidats aux Ecoles du Gouvernement.

Par **M. B. NIEWENGLOWSKI**,

Ancien Professeur de Mathématiques spéciales au Lycée Louis-le-Grand,
Inspecteur de l'Académie de Paris.

3 beaux volumes grand in-8, se vendant séparément.

- TOME I : Sections coniques; 1894. 10 fr.
TOME II : Construction des courbes planes. Compléments relatifs aux coniques;
1895. 8 fr.
TOME III : Géométrie dans l'espace, avec une Note sur les transformations en
Géométrie; par E. BOREL. Prix pour les Souscripteurs. 12 fr.
Un fascicule (336 p.) a paru.

TRAITÉ DE MÉCANIQUE RATIONNELLE

(Cours de la Faculté des Sciences),

Par **M. P. APPELL**,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

3 volumes grand in-8, avec figures, se vendant séparément.

- TOME I : Statique, Dynamique du point, avec 178 figures; 1893 16 fr.
TOME II : Dynamique des systèmes, Mécanique analytique, avec figures; 1895. Prix
pour les souscripteurs 14 fr.
Un premier fascicule (192 p.) a paru.
TOME III. (Sous presse.)

THÉORIE DES FONCTIONS ALGÈBRIQUES ET DE LEURS INTÉGRALES.

Étude des fonctions analytiques sur une surface de RIEMANN,
Avec une Préface de M. HERMITE,

P. APPELL,

Membre de l'Institut, Professeur
à la Faculté des Sciences,

PAR

Édouard GOURSAT,

Maître de Conférences à l'École
Normale Supérieure.

Un beau volume grand in-8, avec figures; 1895. 16 fr.

ESSAI SUR LA PHILOSOPHIE DES SCIENCES

(Analyse — Mécanique),

Par **M. Ch. DE FREYCINET**, de l'Institut.

Un beau volume in-8; 1896. 6 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LEÇONS

SUR LA

THÉORIE GÉNÉRALE DES SURFACES

ET LES

APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES DU CALCUL INFINITÉSIMAL

Par M. G. DARBOUX,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

- I^e PARTIE : Généralités. — Coordonnées curvilignes. Surfaces minima ; 1887. 15 fr.
II^e PARTIE : Les congruences et les équations linéaires aux dérivées partielles. — Des lignes tracées sur les surfaces ; 1889. 15 fr.
III^e PARTIE : Lignes géodésiques et courbure géodésique. Invariants différentiels. Déformation des surfaces ; 1894. 15 fr.
IV^e PARTIE : Déformation infiniment petite, représentation sphérique ; 1895. Prix pour les souscripteurs. 15 fr.
Un premier fascicule (352 p.) a paru.

SUR L'ORIGINE DU MONDE

Théories cosmogoniques des anciens et des modernes,

Par M. H. FAYE,

Membre de l'Institut et du Bureau des Longitudes.

3^e édition, revue et augmentée.

Un beau volume in-8, avec figures ; 1896. 6 fr.

RECUEIL

DE

PROBLÈMES DE MATHÉMATIQUES

classés par divisions scientifiques, contenant les énoncés avec renvoi aux solutions de tous les problèmes posés, depuis l'origine, dans divers journaux : Nouvelles Annales de Mathématiques. Journal de Mathématiques élémentaires et de Mathématiques spéciales. Nouvelle Correspondance mathématique. Mathesis ;

Par M. C.-A. LAISANT, Docteur ès Sciences.

7 vol. in-8, se vendant séparément.

Classes de Mathématiques élémentaires.

TOME I : Arithmétique. Algèbre élémentaire. Trigonométrie ; 1893. 2 fr. 50 c.
TOME II : Géométrie à deux dimensions. Géométrie à trois dimensions. Géométrie descriptive ; 1893. 5 fr.

Classes de Mathématiques spéciales.

TOME III : Algèbre. Théorie des nombres. Probabilités. Géométrie de situation ; 1895. 6 fr.
TOME IV : Géométrie analytique à deux dimensions (et Géométrie supérieure) ; 1893. 6 fr. 50 c.
TOME V : Géométrie analytique à trois dimensions (et Géométrie supérieure) ; 1893. 2 fr. 50 c.
TOME VI : Géométrie du triangle. (Sous presse.)

Licence ès Sciences mathématiques.

TOME VII : Calcul infinitésimal et calcul des fonctions. Mécanique. Astronomie. (En préparation.)

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

ÉLÉMENTS

DE LA

THÉORIE DES FONCTIONS ELLIPTIQUES

PAR

Jules TANNERY,

Sous-Directeur des études scientifiques
à l'École Normale Supérieure.

Jules MOLK,

Professeur à la Faculté des Sciences
de Nancy.

4 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Introduction. — Calcul différentiel (I^{re} Partie); 1892..... 7 fr. 50 c.

TOME II : Calcul différentiel (II^e Partie); 1896..... 9 fr.

TOME III : Calcul intégral..... (Sous presse.)

TOME IV : Applications..... (En préparation.)

ENSEIGNEMENT SECONDAIRE MODERNE.

LEÇONS DE GÉOMÉTRIE,

RÉDIGÉES SUIVANT LES DERNIERS PROGRAMMES OFFICIELS
ET ACCOMPAGNÉES, POUR CHAQUE LEÇON, D'EXERCICES ET DE PROBLÈMES GRADUÉS,

PAR

Eugène ROUCHÉ,

Membre de l'Institut, Examinateur de sortie
à l'École Polytechnique,
Professeur au Conservatoire des Arts
et Métiers.

Ch. DE COMBEROUSSE,

Ingénieur des Arts et Manufactures,
Professeur
à l'École Centrale et au Conservatoire
des Arts et Métiers.

QUATRE VOLUMES PETIT IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I^{re} PARTIE : La ligne droite et la circonférence de cercle, à l'usage des élèves de la classe de quatrième (moderne), avec 137 figures; 1896.

Broché..... 2 fr. 75 c. | Cartonné toile..... 3 fr. 25 c.

II^e, III^e et IV^e PARTIE, à l'usage des élèves des classes de troisième, seconde (moderne) et première (Sciences)..... (Sous presse.)

SOLUTIONS DÉTAILLÉES

DES

EXERCICES ET PROBLÈMES

énoncés dans les Leçons de Géométrie

QUATRE VOLUMES PETIT IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I^{re} PARTIE : Un volume petit in-8, avec 115 figures; 1896.

Broché..... 2 fr. 75 c. | Cartonné toile..... 3 fr. 25 c.

II^e, III^e et IV^e PARTIE..... (Sous presse.)

L'ARITHMÉTIQUE AMUSANTE

(INTRODUCTION AUX RÉCRÉATIONS MATHÉMATIQUES).

AMUSEMENTS SCIENTIFIQUES POUR L'ENSEIGNEMENT ET LA PRATIQUE DU CALCUL,

Par Édouard LUCAS.

Petit in-8 en caractères elzévir et titre en deux couleurs; 1895. 7 fr. 50 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

OUVRAGES
SUR LES
SCIENCES PHYSIQUES

COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Par M. J. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION, AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFOUNDUE

Par M. E. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et 14 planches sur acier, dont 2 en couleur; 1885-1891. (OUVRAGE COMPLET)..... 72 fr.

On vend séparément :

TOME I. — 9 fr.

(*) 1^{er} fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec 150 figures et 1 planche..... 5 fr.

2^o fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures... 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

(*) 1^{er} fascicule. — *Thermométrie, Dilatations*; avec 98 fig. 5 fr.

(*) 2^o fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches... 5 fr.

3^o fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la chaleur*; avec 47 figures..... 5 fr.

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

1^{er} fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures..... 4 fr.

(*) 2^o fascicule. — *Optique géométrique*; avec 139 figures et 3 planches..... 4 fr.

3^o fascicule. — *Étude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur..... 14 fr.

TOME IV (1^{re} Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

1^{er} fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 figures et 1 planche..... 7 fr.

2^o fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche..... 6 fr.

(*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1^{er} fascicule; Tome II, 1^{er} et 2^o fascicules; Tome III, 2^o fascicule.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

TOME IV (2^e Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

3^e fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures..... 8 fr.

4^e fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 figures et 1 planche..... 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES.

Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du Cours de Physique. In-8; 1891... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viendront compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

1^{er} SUPPLÉMENT. — *Chaleur. Acoustique. Optique*, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.

**PREMIERS PRINCIPES
D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE**

PILES, ACCUMULATEURS, DYNAMOS, TRANSFORMATEURS,

Par M. Paul JANET.

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris,
Directeur du Laboratoire central d'Électricité.

2^e ÉDITION, REVUE ET CORRIGÉE.

Un volume in-8, avec 173 figures; 1896..... 6 fr.

COURS ÉLÉMENTAIRE D'ÉLECTRICITÉ

Lois expérimentales et principes généraux. Introduction à l'Électrotechnique.
(Leçons professées à l'Institut industriel du Nord de la France).

Par M. Bernard BRUNHES,

Docteur ès Sciences, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

Un volume in-8, avec 137 figures; 1895..... 5 fr.

MESURES ÉLECTRIQUES

LEÇONS PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE
ANNEXÉ A L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE.

Par M. Eric GÉRARD,

Directeur de l'Institut Électrotechnique Montefiore, Ingénieur principal des Télégraphes,
Professeur à l'Université de Liège.

Grand in-8, 450 pages, 198 figures; cartonné toile anglaise... 12 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LEÇONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE
ANNEXÉ A L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE,

Par **M. Eric GÉRARD,**

Directeur de l'Institut Electrotechnique Montefiore.

4^e ÉDITION, REFONDUE ET COMPLÉTÉE.

TOME I : Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques, avec 260 figures; 1895..... **12 fr.**

TOME II : Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Application de l'électricité à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à la télégraphie et à la téléphonie, à l'éclairage et à la métallurgie, avec 263 fig.; 1895. **12 fr.**

LEÇONS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE

COURS PROFESSÉ A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES
ET COMPLÉTÉ SUIVANT LE PROGRAMME DE LA LICENCE ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

J. CHAPPUIS,
Agrégé Docteur ès Sciences,
Professeur de Physique générale
à l'École Centrale.

A. BERGET,
Docteur ès Sciences,
Attaché au Laboratoire des recherches
physiques à la Sorbonne.

TROIS VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I : Instruments de mesure. Chaleur. Avec 175 figures; 1891..... **13 fr.**

TOME II : Électricité et Magnétisme. Avec 305 figures; 1891..... **13 fr.**

TOME III : Acoustique. Optique; Electro-optique. Avec 193 figures; 1892... **10 fr.**

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

TÉLÉGRAPHIE ÉLECTRIQUE

SYSTÈME MORSE. MANIPULATION. NOTIONS DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE. PILES.
APPAREILS ET ACCESSOIRES. INSTALLATION DES POSTES.

PAR

L. MICHAUT,
Commis principal à la Direction technique
des Télégraphes de Paris.

M. GILLET,
Commis principal au Poste central
des Télégraphes de Paris.

2^e édition. In-18 jésus, avec 86 belles figures; 1895..... **3 fr. 75 c.**

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

TRAITÉ D'OPTIQUE

Par **M. E. MASCART**,

Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France, Directeur du Bureau Central Météorologique.

3 BEAUX VOLUMES, GRAND IN-8, AVEC ATLAS, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Systèmes optiques. Interférences. Vibrations. Diffraction. Polarisation. Double réfraction. Avec 199 figures et 2 planches; 1889..... **20 fr.**

TOME II et ATLAS : Propriété des cristaux. Polarisation rotatoire. Réflexion vitrée. Réflexion métallique. Réflexion cristalline. Polarisation chromatique. Avec 113 figures et Atlas contenant 2 belles planches sur cuivre dont une en couleur (Propriété des cristaux. Coloration des cristaux par les interférences); 1891..... **25 fr.**

TOME III : Polarisation par diffraction. Propagation de la lumière. Photométrie. Réfractions astronomiques. Un très fort volume avec 83 figures; 1893..... **20 fr.**

LEÇONS

SUR L'ÉLECTRICITÉ ET LE MAGNÉTISME

Par **M. DUHEM**,

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

3 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Conducteurs à l'état permanent, avec 112 figures; 1891..... **16 fr.**

TOME II : Les aimants et les corps diélectriques, avec 32 figures; 1892..... **14 fr.**

TOME III : Courants linéaires, avec 71 figures; 1892..... **15 fr.**

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE.

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE

MANIPULATIONS DE PHYSIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AUX ÉCOLES ET AU CERTIFICAT DES ÉTUDES
PHYSIQUES ET NATURELLES.

Par **M. Aimé WITZ**,

Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

2^e édition, revue et augmentée. In-8, avec 77 figures; 1895..... **5 fr.**

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE.

EXERCICES DE PHYSIQUE

ET APPLICATIONS.

PRÉPARATOIRES A LA LICENCE.

Par **M. Aimé WITZ**,

Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

Un volume in-8, avec 114 figures; 1889..... **12 fr.**

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE

PROBLÈMES ET CALCULS PRATIQUES D'ÉLECTRICITÉ

Par M. Aimé WITZ,

Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

Un volume in-8, avec 51 figures; 1893..... 7 fr. 50 c.

TRAITÉ

DE

L'ÉLECTRICITÉ ET DU MAGNÉTISME

Par James Clerck MAXWELL,

Professeur de Physique expérimentale à l'Université de Cambridge,

Traduit de l'anglais, sur la 2^e édition, par M. SÉLIGMANN-LUI, ancien Élève de l'École Polytechnique, Ingénieur des Télégraphes, avec *Notes et Eclaircissements* par MM. CORNU, membre de l'Institut, et POTIER, Professeurs à l'École Polytechnique, et suivi d'un *Appendice sur la Théorie des quaternions*, par M. E. SARRAU, membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique.

Deux forts volumes grand in-8, avec 122 fig. et 20 pl.: 1885-1889..... 30 fr.
Chaque volume se vend séparément..... 15 fr.

LEÇONS

SUR L'ÉLECTRICITÉ ET LE MAGNÉTISME

Par E. MASCART et J. JOUBERT,

2^e ÉDITION, ENTIÈREMENT REFOUNDUE.

Par E. MASCART,

Professeur au Collège de France, Directeur du Bureau Central Météorologique.

2 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Phénomènes généraux et théorie. Grand in-8, avec 126 fig.; 1896. 25 fr.

TOME II : (*Paraîtra en 1896*)..... (*Sous presse.*)

CONDITIONS DE PUBLICATION.

Les *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme* seront publiées en 2 Volumes.

Le Tome I est mis en vente au prix de 25 francs.

Le Tome II, dès à présent sous presse, paraîtra à la fin de l'année 1896.

Les acquéreurs du Tome I qui présenteront ou feront présenter par leur libraire habituel le **bon** contenu dans le Tome I aux éditeurs avant le **31 mars 1897**, auront le droit de retirer le Tome II au prix de 15 francs et payeront par conséquent l'Ouvrage complet 40 francs.

Dès la publication du Tome II, le prix des deux Volumes réunis sera porté, pour tous autres que les porteurs du **bon**, à 45 francs, et le prix de chaque Volume vendu séparément sera de 25 francs.

LA THÉORIE ATOMIQUE ET LA THÉORIE DUALISTIQUE,

TRANSFORMATION DES FORMULES.

DIFFÉRENCES ESSENTIELLES ENTRE LES DEUX THÉORIES,

Par M. LENOBLE,

Professeur de Chimie à l'Université libre de Lille.

In-18 jésus; 1896..... 2 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE

Fondées par M.-C. LECHALAS, Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE MACHINES A VAPEUR
DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

ALHEILIG,

Ingénieur de la Marine,
Ex-Professeur à l'École d'application
du Génie maritime.

Camille ROCHE,

Industriel,
Ancien Ingénieur de la Marine.

2 BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : Thermodynamique théorique et applications. La machine à vapeur et les métaux qui y sont employés. Puissance des machines, diagrammes indicateurs. Freins : Dynamomètres. Calcul et dispositions des organes d'une machine à vapeur. Régulation, épures de détente et de régulation. Théorie des mécanismes de distribution, détente et changement de marche. Condensation, alimentation. Pompes de service. — Volume de XI-604 pages, avec 412 figures ; 1895..... 20 fr.

TOME II : Forces d'inertie. Moments moteurs. Volants régulateurs. Description et classification des machines. Machines marines. Moteurs à gaz, à pétrole et à air chaud. Graissage, joints et presse-étoupes. Montage des machines et essais des moteurs. Passation des marchés. Prix de revient, d'exploitation et de construction. Servo-moteurs. Tables numériques. — Volume de IV-560 pages, avec 281 figures ; 1895..... 18 fr.

CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION

PAR

E. DEHARME,

Ingénieur principal du Service central
de la Compagnie du Midi.

A. PULIN,

Ingénieur, Inspecteur principal
de l'Atelier central des chemins de fer
du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche ; 1895 (E. I.). 15 fr.

VERRE ET VERRERIE

PAR

Léon APPERT et Jules HENRIVAUX,
Ingénieurs.

Grand in-8, avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches ; 1894 (E. I.).... 20 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Par **M. C. BRICKA,**

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

2 VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : Études. — Construction. — Voie et appareils de voie. — Volume de VIII-634 pages avec 326 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers. — Volume de 709 pages avec 177 figures; 1894..... 20 fr.

COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par **M. J. DENFER,**

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. 20 FR.

CHARPENTERIE MÉTALLIQUE

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

Par **M. J. DENFER,**

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

2 VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chainages, linteaux et poitrails. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer. — Grand in-8 de 584 pages avec 479 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferrements des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clôtures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas). — Grand in-8 de 626 pages avec 571 figures; 1894..... 20 fr.

ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par **M. Al. GOULLY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par Henri DE LAPPARENT,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCONOMIE, LÉGISLATION.

GRAND IN-8 DE XII-533 PAGES, AVEC 111 FIG. ET 28 CARTES DANS LE TEXTE; 1895 (E. I.)..... 12 FR.

CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par M. A. CRONEAU,

Ingénieur de la Marine,
Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

2 VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.).

TOME I : Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de navires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts. — Gr. in-8 de 379 pages avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4^e doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. 18 fr.

TOME II : Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouvertures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et salissure. — Poids et résistance des coques. — Grand in-8 de 616 pages avec 359 fig.; 1894. 15 fr.

**PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.**

FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par Ernest HENRY,

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOL. GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.).... 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le contrôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique (économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

BLANCHIMENT ET APPRÊTS
TEINTURE ET IMPRESSION

PAR

Ch.-Er. GUIGNET,

Directeur des teintures aux Manufac-
tures nationales
des Gobelins et de Beauvais.

F. DOMMER,

Professeur à l'École de Physique
et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris.

E. GRANDMOUGIN,

Chimiste, ancien préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHAN-
TILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.)..... 30 FR.

Cet important Ouvrage, avec 345 figures dans le texte et un choix d'échantillons de tissus, s'adresse surtout aux industriels; mais il sera aussi très apprécié par ceux qui désirent connaître l'état actuel des grandes industries textiles. Rien n'a été négligé par les Auteurs pour donner une idée aussi exacte que possible des merveilleuses machines récemment créées pour le traitement des fibres textiles à l'état brut ou sous la forme de fils et de tissu. L'emploi des matières colorantes nouvelles est décrit avec tous les détails nécessaires pour guider les praticiens.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par M. A. JOANNIS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

2 VOLUMES GRAND IN-8 (E. I.).

TOME I : Généralités. Carbures. Alcools. Phénols. Éthers. Aldéhydes Cétones. Quinones. Sucres. — Volume de 688 pages, avec figures; 1896..... 20 fr.

TOME II : Hydrates de carbone. Acides. Alcalis organiques. Amides. Nitrites. Composés azoïques. Radicaux organométalliques. Matières albuminoïdes. Fermentations. Matières alimentaires. (Pour paraître en 1896.)

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par M. Georges LECHALAS,

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

2 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT. (E. T. P.)

TOME I : Notions sur les trois pouvoirs. Personnel des Ponts et Chaussées. Principe d'ordre financier. Travaux intéressant plusieurs services. Expropriations. Dommages et occupations temporaires. — Volume de CXLVII-536 pages; 1889..... 20 fr.

TOME II (I^{re} PARTIE) : Participation des tiers aux dépenses des travaux publics. Adjudications. Fournitures. Régie. Entreprises. Concessions. — Volume de VIII-399 pages; 1893..... 10 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS.

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la science, de l'art et des applications pratiques.

À côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fournier, la *Photographie médicale* de M. Londé, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE PAR LES PROCÉDÉS PELLICULAIRES,

Par M. GEORGE BALAGNY, Membre de la Société française de Photographie,
Docteur en droit.

2 volumes grand in-8, avec figures; 1889-1890.

On vend séparément :

TOME I : Généralités. Plaques souples. Théorie et pratique des trois développements au fer, à l'acide pyrogallique et à l'hydroquinone. 4 fr.

TOME II : Papiers pelliculaires. Applications générales des procédés pelliculaires. Phototypie. Contretypes. Transparents. 4 fr.

MANUEL DE PHOTOCHROMIE INTERFÉRENTIELLE.

Procédés de reproduction directe des couleurs; par M. A. BERTHIER.

In-18 Jésus, avec figures; 1895. 3 fr. 50 c.

CE QU'IL FAUT SAVOIR POUR RÉUSSIR EN PHOTOGRAPHIE.

Par A. COURRÈGES, Praticien.

2^e édition, revue et augmentée. Petit in-8, avec 1 planche en photocollographie; 1896. 2 fr. 50 c.

LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE.

Par M. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens.. 32 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : Notions élémentaires. — Historique. — Épreuves négatives. — Principes communs à tous les procédés négatifs. — Épreuves sur albumine, sur collodion, sur gélatinobromure d'argent, sur pellicules, sur papier. Avec 2 planches spécimens et 120 figures; 1886. 16 fr.

II^e PARTIE : Épreuves positives : aux sels d'argent, de platine, de fer, de chrome. — Épreuves par impressions photomécaniques. — Divers : Les couleurs en Photographie. Épreuves stéréoscopiques. Projections, agrandissements, micrographie. Réductions, épreuves microscopiques. Notions élémentaires de Chimie, vocabulaire. Avec 2 planches spécimens et 114 figures; 1888. 16 fr.

Un supplément, mettant cet important Ouvrage au courant des derniers travaux, paraîtra en 1896.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE.

Théorie et pratique; par M. A.-L. DONNADIEU, Docteur ès Sciences,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Grand in-8, avec Atlas de 20 planches stéréoscopiques en photocollographie; 1892..... 9 fr.

LA PHOTOGRAPHIE SANS MAÎTRE,

Par M. Eugène DUMOULIN.

2^e édition, entièrement refondue. In-18 jésus, avec figures; 1896. 1 fr. 75 c.

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par M. C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr.

Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viendront compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1^{er} Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

Les 5 volumes se vendent ensemble..... 60 fr.

DICTIONNAIRE PRATIQUE DE CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE,

Contenant une *Étude méthodique des divers corps usités en Photographie*, précédé de *Notions usuelles de Chimie* et suivi d'une description détaillée des *Manipulations photographiques*;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec figures; 1892..... 8 fr.

LES POSITIFS SUR VERRE.

Théorie et pratique. Les Positifs pour projections. Stéréoscopes et vitraux. Méthodes opératoires. Coloriage et montage;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec figures; 1892..... 4 fr. 50 c.

LA PRATIQUE DES PROJECTIONS.

Étude méthodique des appareils. Les accessoires. Usages et applications diverses des projections. Conduite des séances;

Par M. H. FOURTIER.

2 vol. in-18 jésus.

TOME I. Les Appareils, avec 66 figures; 1892..... 2 fr. 75 c.

TOME II. Les Accessoires. La Séance de projections, avec 67 fig.; 1893. 2 fr. 75 c.

LES LUMIÈRES ARTIFICIELLES EN PHOTOGRAPHIE.

Étude méthodique et pratique des différentes sources artificielles de lumières, suivie de recherches inédites sur la puissance des photopoudres et des lampes au magnésium;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec 19 figures et 8 planches; 1895..... 4 fr. 50 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LE FORMULAIRE CLASSEUR DU PHOTO-CLUB DE PARIS.

Collection de formules sur fiches renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois Parties : *Phototypes, Photocopies et Photocalques, Notes et renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections ;

Par MM. H. FOURTIER, BOURGEOIS et BUCQUET.

Première Série ; 1892..... 4 fr.
Deuxième Série ; 1894..... 3 fr. 50 c.

LES PROJECTIONS SCIENTIFIQUES.

Étude des appareils, accessoires et manipulations diverses pour l'enseignement scientifique par les projections ;

Par MM. H. FOURTIER et A. MOLteni.

In-18 jésus de 300 pages, avec 113 figures ; 1894.

Broché..... 3 fr. 50 c. | Cartonné..... 4 fr. 50 c.

DICTIONNAIRE SYNONYMIQUE FRANÇAIS, ALLEMAND, ANGLAIS, ITALIEN ET LATIN DES MOTS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES EMPLOYÉS EN PHOTOGRAPHIE ;

Par M. ANTHONNY GUERRONNAN.

Grand in-8 ; 1895..... 5 fr.

L'ART PHOTOGRAPHIQUE DANS LE PAYSAGE.

Étude et pratique ;

Par HORSLEY-HINTON, — traduit de l'anglais par H. COLARD.

Grand in-8, avec 11 planches ; 1894..... 3 fr.

LA PHOTOGRAPHIE MÉDICALE.

Applications aux Sciences médicales et physiologiques ;

Par M. A. LONDE.

Grand in-8, avec 80 figures et 19 planches ; 1893..... 9 fr.

VIRAGES ET FIXAGES.

Traité historique, théorique et pratique ;

Par M. P. MERCIER,

Chimiste, Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

2 volumes in-18 jésus ; 1892..... 5 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : Notice historique. Virages aux sels d'or..... 2 fr. 75 c.
II^e PARTIE : Virages aux divers métaux. Fixages..... 2 fr. 75 c.

INSTRUCTIONS PRATIQUES POUR PRODUIRE DES ÉPREUVES IRRÉPROCHABLES AU POINT DE VUE TECHNIQUE ET ARTISTIQUE.

Par M. A. MULLIN,

Professeur de Physique au Lycée de Grenoble, Officier de l'Instruction publique.

In-18 jésus, avec figures ; 1895..... 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE
DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES.**

Par M. E. TRUTAT.

- 2 volumes in-18 jésus, avec 105 figures; 1891..... 5 fr.
On vend séparément :
I^{re} PARTIE : Obtention des petits clichés; avec 52 figures..... 2 fr. 75 c.
II^e PARTIE : Agrandissements; avec 53 figures..... 2 fr. 75 c.

IMPRESSIONS PHOTOGRAPHIQUES AUX ENCRE GRASSES.

Traité pratique de Photocollographie à l'usage des amateurs;

Par M. E. TRUTAT.

- In-18 jésus, av. nomb. fig. et 1 pl. en photocollographie; 1892... 2 fr. 75 c.

LA PHOTOTYPOGRAVURE A DEMI-TEINTES.

Manuel pratique des procédés de demi-teintes, sur zinc et sur cuivre;

Par M. Julius VERFASER.

Traduit de l'anglais par M. E. COUSIN, Secrétaire-agent de la Société française de Photographie.

- In-18 jésus, avec 56 figures et 3 planches; 1895..... 3 fr.

TRAITÉ PRATIQUE DE PHOTOLITHOGRAPHIE.

Photolithographie directe et par voie de transfert. Photozincographie. Photocollographie. Autographie. Photographie sur bois et sur métal à graver. Tours de main et formules diverses;

Par M. Léon VIDAL,

Officier de l'Instruction publique, Professeur à l'École nationale des Arts décoratifs.

- In-18 jésus, avec 25 fig., 2 planches et spécimens de papiers autographiques; 1893..... 6 fr. 50 c.

MANUEL DU TOURISTE PHOTOGRAPHE.

Par M. Léon VIDAL.

- 2 volumes in-18 jésus, avec nombreuses figures. Nouvelle édition, revue et augmentée; 1889..... 10 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : Couches sensibles négatives. — Objectifs. — Appareils portatifs. — Obturateurs rapides. — Pose et Photométric. — Développement et fixage. — Renforceurs et réducteurs. — Vernissage et retouche des négatifs..... 6 fr.

II^e PARTIE : Impressions positives aux sels d'argent et de platine. — Retouche et montage des épreuves. — Photographie instantanée. — Appendice indiquant les derniers perfectionnements. — Devis de la première dépense à faire pour l'achat d'un matériel photographique de campagne et prix courant des produits..... 4 fr.

MANUEL PRATIQUE D'ORTHOCHROMATISME.

Par M. Léon VIDAL.

- In-18 jésus, avec figures et 2 planches, dont une en photocollographie et un spectre en couleur; 1891..... 2 fr. 75 c.

NOUVEAU GUIDE PRATIQUE DU PHOTOGRAPHE AMATEUR.

Par M. G. VIEUILLE.

- 3^e édition, refondue et beaucoup augmentée. In-18 jésus, avec figures; 1892..... 2 fr. 75 c.

MASSON & C^{ie}, Éditeurs

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, Paris

P. n° 6*.

EXTRAIT DU CATALOGUE

Traité élémentaire

d'Analyse spectrale

PAR

GEORGES SALET

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.

*1 volume in-8° avec 180 figures et 6 planches,
relié toile, avec biseaux. 15 fr.*

Le présent ouvrage est le résumé des conférences que l'auteur, un maître dans la matière, a fait chaque année à la Faculté des Sciences depuis 1878. On y a introduit certains développements qui n'eussent pas été à leur place dans un enseignement oral, mais on a cru devoir conserver la disposition générale du cours, chaque chapitre correspondant à une leçon. On a cherché à faire ainsi un traité véritablement élémentaire, pouvant être lu par toute personne ayant une éducation scientifique générale, et en même temps un guide pratique pour ceux qui voudraient s'adonner plus spécialement à l'étude de la spectroscopie. Afin d'atteindre ce dernier but, il a paru utile de joindre au texte une reproduction fidèle de cartes et de tableaux numériques dont l'usage est indispensable aux savants comme aux commerçants et qu'on était obligé jusqu'à présent de chercher dans diverses publications séparées.

... Avec la description des instruments, des méthodes et des tours de mains que comporte cette étude, M. Salet nous donne un traité complet de l'analyse des spectres d'émission des métaux, des métalloïdes, des flammes, de l'étincelle électrique; et les nombreux spectres, reproduits avec un soin, on pourrait dire un luxe peu commun, complètent heureusement ce volume. *(Journal de Physique.)*

VIENT DE PARAÎTRE

Leçons

sur l'Électricité et le Magnétisme

De E. MASCART et J. JOUBERT

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

Par E. MASCART

Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France
Directeur du bureau central de Météorologie

TOME PREMIER. — PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX ET THÉORIE

1 volume grand in-8° avec 130 figures dans le texte, 25 fr.

L'accueil fait par le public à cet ouvrage, épuisé depuis plusieurs années, nous engageait à en donner une seconde édition, mais il a paru nécessaire d'en remanier presque entièrement la rédaction pour tenir compte des progrès accomplis dans le domaine de l'électricité. Les modifications introduites dans le texte primitif et les développements nouveaux qu'exigent l'état actuel de la science, n'ont pas modifié le plan général de cet ouvrage.

Le premier volume continuera à constituer une sorte de corps de doctrine, renfermant l'ensemble des faits et des conceptions qui ont servi à le coordonner. Le second volume sera plus spécialement consacré à l'étude des méthodes d'observations, au détail des expériences et à l'examen des principaux caractères que présentent les applications si nombreuses de l'électricité dans l'industrie,

Le tome II, dès à présent sous presse, paraîtra à la fin de 1896. Les acquéreurs du tome I trouveront dans le volume un bon qu'il leur suffira de présenter avant le 31 mars 1897 pour avoir le droit de retirer le tome II au prix de 15 francs; ils paieront par conséquent l'ouvrage complet quarante francs (au lieu de 45 à l'apparition du tome II).

 PRÉPARATION A L'ÉCOLE SPÉCIALE MILITAIRE DE SAINT-CYR

Précis de Géographie

PAR

Marcel DUBOISProfesseur de Géographie coloniale
à la Faculté des lettres de Paris.**Camille GUY**Ancien élève de la Sorbonne
Prof^r agrégé de Géographie et d'histoire.

UN TRÈS FORT VOLUME IN-8°

Avec nombreuses cartes, croquis et figures dans le texte.

Broché. . . 12 fr. 50 — Relié. . . 14 fr.

Ce nouvel ouvrage est une adaptation des connaissances géographiques à la première éducation militaire qu'on exige des candidats à Saint-Cyr et qui les prépare à la Géographie que nos officiers leur enseigneront plus tard à l'École avec une supériorité incontestée.

Le **Précis de Géographie** reste fidèle à la méthode que les Maîtres et les Elèves apprécient dans les ouvrages antérieurs de M. Marcel Dubois. C'est le livre d'une classe vraiment spéciale et orientée dans une direction déterminée faisant la part de l'éducation large et libérale du futur officier sans jamais négliger la préoccupation immédiate de l'examen.

Précis d'Histoire MODERNE ET CONTEMPORAINE

Par **F. CORRÉARD**

Professeur au lycée Charlemagne.

Un volume in-8° de 800 pages. Broché. 40 fr. 50. Relié. 12 fr.

En rédigeant cet ouvrage l'auteur a eu constamment présente à l'esprit l'indication suivante qui figure en note du programme des conditions d'admission à l'École de Saint-Cyr. « Le programme de l'examen d'histoire et de géographie a été rapproché, autant que possible, du programme d'enseignement des lycées pour éviter que les candidats ne se croient obligés à se donner une préparation trop spéciale et nuisible par là même à leur éducation intellectuelle. Les candidats doivent, avant toutes choses, faire preuve de connaissances générales et réfléchies en histoire. *L'examen ne portera pas sur les menus détails de l'histoire des guerres.* » En conséquence l'auteur, suivant la méthode employée dans les précédents ouvrages, s'est attaché d'abord à choisir et à caractériser les faits et les personnages significatifs, puis à marquer la suite et l'enchaînement des événements. Pour les opérations militaires mentionnées dans le programme, il s'est efforcé de faire comprendre le sens et le but soit des campagnes, soit des batailles, en évitant les considérations trop techniques qui supposent des connaissances que les candidats n'auront que plus tard.

VIENT DE PARAÎTRE

Traité

des

Matières colorantes

ORGANIQUES ET ARTIFICIELLES

de leur préparation industrielle et de leurs applications

PAR

Léon LEFÈVRE

Ingenieur (E. I. R.), Préparateur de chimie à l'École Polytechnique.

Préface de E. GRIMAUX, membre de l'Institut.

2 volumes grand in-8° comprenant ensemble 1650 pages, reliés toile anglaise, avec 31 gravures dans le texte et 261 échantillons.

Prix des deux volumes : 90 francs.

Le *Traité des matières colorantes* s'adresse à la fois au monde scientifique par l'étude des travaux réalisés dans cette branche si compliquée de la chimie, et au public industriel par l'exposé des méthodes rationnelles d'emploi des colorants nouveaux.

L'auteur a réuni dans des tableaux qui permettent de trouver facilement une couleur quelconque, toutes les couleurs indiquées dans les mémoires et dans les brevets. La partie technique contient, avec l'indication des brevets, les procédés employés pour la fabrication des couleurs, la description et la figure des appareils, ainsi que la description des procédés rationnels d'application des couleurs les plus récentes. Cette partie importante de l'ouvrage est illustrée par un grand nombre d'échantillons teints ou imprimés. Les échantillons, tous fabriqués spécialement pour l'ouvrage, sont sur soie, sur cuir, sur laine, sur coton et sur papier. Dans cette partie technique, l'auteur a été aidé par les plus éminents praticiens.

Un spécimen de 8 pages, contenant deux pages de tableaux (couleurs azoïques), six types d'échantillons, deux pages de texte et un extrait de la table alphabétique, est à la disposition de toute personne qui en fait la demande.

Chimie

VIENT DE PARAÎTRE

des Matières colorantes

PAR

A. SEYEWETZ

P. SISLEY

Chef des travaux
à l'École de chimie industrielle de Lyon

Chimiste - Coloriste

PREMIER FASCICULE

Considérations générales. Matières colorantes nitrées. Matières colorantes azoxyques. Matières colorantes azoïques (1^{re} partie).
1^{er} fascicule in-8° de 152 pages 6 fr.

Les auteurs, dans cette importante publication, se proposent de réunir sous la forme la plus rationnelle et la plus condensée tous les éléments pouvant contribuer à l'enseignement de la chimie des matières colorantes, qui a pris aujourd'hui une extension si considérable.

Cet ouvrage sera, par le plan sur lequel il est conçu, d'une utilité incontestable non seulement aux chimistes se destinant soit à la fabrication des matières colorantes, soit à la teinture, mais à tous ceux qui sont désireux de se tenir au courant de ces remarquables industries.

Conditions de la publication. — La Chimie des Matières colorantes artificielles sera publiée en cinq fascicules de deux mois en deux mois. On peut dès à présent souscrire à l'ouvrage complet au prix de 25 fr., payables en recevant le premier fascicule. A partir de la publication du cinquième fascicule, ce prix sera porté à 30 fr.

Pouvoir calorifique

VIENT DE PARAÎTRE

des Combustibles

SOLIDES, LIQUIDES ET GAZEUX

Par **M. SCHEURER-KESTNER**

1 volume in-16 avec figures dans le texte 5 fr.

Cet ouvrage se compose de deux parties : Dans la première, l'auteur expose les systèmes et procédés dont on a fait usage pour chercher à se rendre compte de la chaleur dégagée pendant la combustion. Dans la seconde, il indique les règles à suivre dans les expériences industrielles qui ont pour but de déterminer le pouvoir calorifique d'un combustible. On a recherché tout ce qui a été publié à ce sujet depuis vingt-cinq ans, c'est-à-dire depuis le moment où la chaleur de combustion de la houille a été déterminée pour la première fois. Des tableaux, annexés aux chapitres, donnent les résultats connus pour les différents combustibles. On y a ajouté la composition chimique des combustibles, chaque fois que cela a été possible

A. DE LAPPARENT

Traité de Géologie. *Ouvrage couronné par l'Institut. 3^e édition, entièrement refondue. 2 volumes gr. in-8^o, de 1650 pages avec 726 gravures dans le texte. 24 fr.*

Cours de Minéralogie. *Ouvrage couronné par l'Institut. 2^e édition, très augmentée. 1 vol. gr. in-8^o de 650 pages avec 598 gravures dans le texte et une planche chromolithographiée 15 fr.*

LE LIVRE DES ORCHIDÉES

Botanique, Histoire, Géographie, Culture

PAR

Le Comte OSWALD de KERCHOVE de DENTERGHEM

PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ ROYALE D'AGRICULTURE
ET DE BOTANIQUE DE GAND

1 vol. gr. in-8^o orné de 31 planches coloriées et de plus de 300 gravures.

Prix : 30 francs

Ce livre, d'une lecture facile et attachante, renferme les principales données que nous possédons actuellement sur l'organisation botanique, le lieu d'origine et le mode rationnel de traitement de ces plantes admirées et cultivées de nos jours dans toutes les serres.

VIENT DE PARAÎTRE

CAMBODGE & JAVA

Ruines Khmères et Javanaises
(1893-1894)

Texte et dessins de **M. Albert TISSANDIER**

CHARGÉ D'UNE MISSION PAR M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

*1 vol. in-4^o, avec 30 planches hors texte,
1 carte, 52 gravures et plans 25 fr.*

M. Albert Tissandier donne dans ce volume la description de son voyage exécuté en 1893-1894 aux ruines célèbres de Angkor Thom, l'antique capitale du Cambodge, d'Angkor Vat, la pagode royale et les autres édifices qui les environnaient à l'époque de la prospérité du peuple Khmer. L'auteur passe ensuite à Java et décrit les curieux monuments de Bourou Bondor, de Probanam, etc., qui excitent encore aujourd'hui l'admiration des voyageurs. Il termine son ouvrage par sa traversée rapide de l'Australie, son chemin de retour en France.

Au moment de la convention anglo-française du 15 janvier 1896, ce livre à la fois pittoresque et archéologique devient, en ce qui concerne le Cambodge, d'autant plus intéressant. Il montre avec ses nombreux plans et dessins, l'importance des édifices artistiques que la France va pouvoir rendre à Sa Majesté Norodom, dont les ancêtres ont été les glorieux rois Khmères. Elle rattachera en même temps au Cambodge, ce qui est plus appréciable encore à d'autres titres, la riche et fertile province de Battambang.

SUITES AU PRODROMUS

TOME IX

VIENT DE PARAÎTREBromeliaceæ

AUCTORE

CAROLO MEZ

1 fort volume grand in-8° de LXXXVIII-990 pages. . 34 fr.

Le nombre total des espèces décrites dans le volume que nous offrons au public ne s'élève pas à moins de 995, dont 239, soit près du quart, ont été ou sont encore cultivées dans les serres où elles portent, il est vrai, trop souvent des noms inexacts. Or, M. Mez s'est justement appliqué à réformer cette nomenclature horticole, s'efforçant en même temps d'élucider, autant que possible, la question de l'origine des espèces cultivées et en ayant toujours soin d'indiquer les serres dans lesquelles il les a étudiées. C'est dire que son ouvrage ne s'adresse pas uniquement aux botanistes de profession et qu'il sera presque indispensable aux horticulteurs sérieux ainsi qu'aux nombreux amateurs de ces végétaux si éminemment décoratifs, dont plusieurs fournissent aussi des produits utiles à l'homme, tels que le fruit de l'ananas et diverses sortes de fibres textiles.

La monographie de M. Mez commence par une remarquable introduction en langue française, donnant un résumé de tout ce que l'on sait aujourd'hui sur l'anatomie, la morphologie, la biologie et la distribution géographique des Broméliacées. Vient ensuite la partie descriptive, rédigée en latin, selon l'usage constamment suivi dans le *Prodrromus* et ses *Suites*. La classification des espèces a été entièrement refaite sur des bases nouvelles et rendue plus précise et plus rationnelle. Les tribus et les genres sont invariablement précédés de conspéctus détaillés grâce auxquels les déterminations de Broméliacées seront dorénavant rendues des plus faciles. Enfin la monographie se termine par un index des numéros de collecteurs ainsi que de tous les noms cités dans le volume.

La Photographie moderne

TRAITÉ PRATIQUE DE LA PHOTOGRAPHIE

ET DE SES

APPLICATIONS A L'INDUSTRIE ET A LA SCIENCE

Par M. Albert LONDE

Directeur du Service photographique de la Salpêtrière,
Président de la Société d'excursions des Amateurs de photographie,
Secrétaire-général adjoint de la Société française de Photographie,
Président d'honneur du Photo-Club de Lyon,
Officier de l'Instruction publique.

DEUXIÈME ÉDITION

complètement refondue et considérablement augmentée.

1 vol. in-8° relié toile avec 346 figures dans le texte et 5 planches
hors texte (dont 1 frontispice). . . . 15 fr.

Dans cette science nouvelle qui se développe tous les jours, la nécessité d'une direction se fait d'autant plus sentir que les progrès sont plus sensibles : pour discerner le bon du mauvais ou du médiocre, il faut une somme de connaissances et une expérience pratique que l'on ne saurait demander à celui qui ne fait de la photographie qu'une occupation passagère.

La plupart des auteurs n'ont pas compris la nécessité de cette direction à donner au débutant, et c'est par des compilations de recettes et de formules qu'ils prétendent initier à la photographie.

Tout en reconnaissant la valeur de ces formulaires pour ceux qui se sont spécialisés, l'auteur n'est pas tombé dans la même erreur : dans chaque hypothèse il a donné la solution la plus simple et la plus sûre, de façon à permettre au lecteur, qui voudra bien le suivre fidèlement, d'atteindre le but sans tâtonnements.

ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

DERNIERS VOLUMES PARUS :

Histoire de la compensation en droit Romain, par C. APPLETON, professeur à la Faculté de Lyon. 1 vol. in-8°. . . . 7 fr. 50

Sur la représentation des courbes algébriques, par LÉON AUTONNE, ingénieur des ponts et chaussées, maître de conférences à la Faculté de Lyon. 1 vol. in-8°. . . . 3 fr.

La République des Provinces-Unies, la France et les Pays-Bas espagnols, de 1630 à 1650, par A. WADDINGTON, professeur adjoint à la Faculté des lettres de Lyon. Tome I (1630-1642). 1 vol. in-8°. . . . 6 fr.

Phonétique historique et comparée du sanscrit et du zend, par PAUL REGNAUD, professeur de sanscrit et de grammaire comparée à la Faculté des lettres de Lyon. 1 vol. in-8°. . . 5 fr.

Recherches sur quelques dérivés surchlorés du phénol et du benzène, par ÉTIENNE BARRAL, chargé des fonctions d'agrégé à la Faculté de Lyon, pharmacien de 1^{re} classe. 1 vol. in-8°. 5 fr.

Saint Ambroise et la morale chrétienne au IV^e siècle, par RAYMOND THAMIN, professeur de philosophie au lycée Condorcet. 1 vol. in-8°. . . . 7 fr. 50

VIENT DE PARAÎTREL'Orientation nouvellede la Politique sanitairePar le **Professeur PROUST**Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu
Inspecteur général des services sanitaires

1 volume in-8° avec figures dans le texte et 1 carte en couleurs, 10 fr.

Depuis que l'inspection générale des services sanitaires lui a été confiée, la préoccupation constante de l'auteur a été de diminuer autant que possible les entraves imposées au commerce et à la navigation, en sauvegardant bien entendu d'une manière complète les intérêts supérieurs de la santé publique. Il a cherché à substituer à d'interminables quarantaines des mesures infiniment moins vexatoires, plus rationnelles, plus scientifiques et offrant pour la défense des nations des garanties au moins équivalentes. Ces réformes, d'abord acceptées en France, ont été adoptées par les autres nations et sont devenues bientôt la base des conventions internationales. C'est ce qui s'est passé à Venise en 1892, à Dresde en 1893 et à Paris en 1894. Aus-i le professeur Proust a-t-il pensé qu'il ne serait peut-être pas sans intérêt d'exposer les conditions de cette nouvelle orientation sanitaire. C'est là la raison de cet ouvrage. En ce qui concerne l'extérieur, il trace l'histoire des conférences sanitaires internationales; pour ce qui a trait à l'intérieur, il étudie le nouveau Règlement de police sanitaire maritime de 1896.

VIENT DE PARAÎTREHygiène des Animaux domestiquesdans la production du laitPar **Calixte PAGÈS**Vétérinaire sanitaire de Paris et de la Seine
Docteur en médecine, Docteur ès sciences

1 volume in-16 3 fr.

Dans un premier chapitre, l'auteur s'est proposé de démontrer l'influence de la nature des aliments sur l'organisme des animaux domestiques, et, en particulier, sur la sécrétion lactée, il étudie ensuite l'hygiène des femelles laitières en dehors de toute destination économique.

En troisième lieu, l'auteur examine les femelles laitières d'après leur destination économique qui peut être la production du lait-fermenté, du lait-fromager, du lait-beurrier, du lait-aliment et du lait-médicament.

La dernière partie de l'ouvrage est consacrée à l'étude des principales femelles domestiques utilisées ou utilisables dans l'industrie laitière. En raison de son importance, l'étude de la vache laitière a reçu ici, comme dans les autres parties, tous les développements qu'elle mérite.

On trouvera, dans cette dernière partie, les rations qui conviennent aux femelles affectées à la production du lait-aliment, particulièrement du lait destiné aux enfants du premier âge.

Traité de

Pathologie générale

PUBLIÉ PAR

Ch. BOUCHARD

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR DE PATHOLOGIE GÉNÉRALE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

G.-H. ROGER

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

CONDITIONS DE LA PUBLICATION :

Le Traité de Pathologie générale sera publié en 6 volumes grand in-8°. Chaque volume comprendra environ 900 pages, avec nombreuses figures dans le texte. Les tomes I et II sont en vente. Les autres volumes seront publiés successivement et à des intervalles rapprochés.

Prix de la Souscription, 1^{er} janvier 1896 102 fr.

DIVISIONS DU TOME I

1 vol. grand in-8° de 1018 pages avec figures dans le texte. 18 fr.

- H. ROGER. — Introduction à l'étude de la pathologie générale.
- H. ROGER et P.-J. CADIOT. Pathol. comparée de l'homme et des animaux.
- P. VUILLEMIN. Considérations générales sur les maladies des végétaux.
- MATHIAS DUVAL. — Pathogénie générale de l'embryon. Tératogénie.
- LE GENDRE. — L'hérédité et la pathologie générale.
- BOURCY. — Prédilection et immunité.
- MARFAN. — La fatigue et le surmenage.
- LEJARS. — Les Agents mécaniques.
- LE NOIR. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son.
- D'ARSONVAL. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante.
- LE NOIR. — Les Agents chimiques : les caustiques.
- H. ROGER. — Les intoxications.

DIVISIONS DU TOME II

1 vol. grand in-8° de 932 pages avec figures dans le texte. . . 18 fr.

- CHARRIN. — L'infection.
- GUIGNARD. — Notions générales de morphologie bactériologique.
- HUGOUNENQ. — Notions de chimie bactériologique.
- CHANTEMESSE. — Le sol, l'eau et l'air agents de transmission des maladies infectieuses.
- GABRIEL ROUX. — Les microbes pathogènes.
- LAYERAN. — Des maladies épidémiques.
- RUFFER. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes.
- R. BLANCHARD. — Les parasites.

Leçons de Thérapeutique

PAR LE

D^r Georges HAYEM

Membre de l'Académie de médecine,
Professeur à la Faculté de médecine de Paris

5 VOLUMES PUBLIÉS

LES MÉDICATIONS : 4 volumes grand in-8° ainsi divisés :

1^{re} Série. — Les médications. — Médication désinfectante. — Médication sthénique. — Médication antipyrétique. — Médication antiphlogistique. 8 fr.

2^e Série. — De l'action médicamenteuse. — Médication antihydropique. — Médication hémostatique. — Médication reconstituante. — Médication de l'anémie. — Médication du diabète sucré. — Médication de l'obésité. — Médication de la douleur. . . . 8 fr.

3^e Série. — Médication de la douleur (suite). — Médication hypnotique. —

Médication stupéfiante. — Médication antispasmodique. — Médication excitatrice de la sensibilité. — Médication hypercinétique. — Médication de la kinésitaraxie cardiaque. — Médication de l'asystolie. — Médication de l'ataxie et de la neurasthénie cardiaque. 8 fr.

4^e Série. — Médication antidyspeptique. — Médication antidyspnéique. — Médication de la toux. — Médication expectorante. — Médication de l'albuminurie. — Médication de l'urémie. — Médication antisudorale. . . . 12 fr.

LES AGENTS PHYSIQUES ET NATURELS :

Agents thermiques. — Électricité. — Modifications de la pression atmosphérique. Climats et eaux minérales.

1 volume grand in-8° avec nombreuses figures et 1 carte des eaux minérales et stations climatiques. 12 fr.

Traité élémentaire

de Clinique thérapeutique

Par le **D^r G. LYON**

Ancien interne des hôpitaux de Paris
Ancien chef de clinique à la Faculté de médecine

1 volume in-8°. 15 fr.

Dans cet ouvrage, très au courant de l'état actuel de la thérapeutique, les maladies sont classées par ordre alphabétique. Le traitement suit leur description, et à côté de ce traitement, on trouve l'indication des grands symptômes morbides avec un aperçu des moyens cliniques permettant de faire le diagnostic de leurs causes, de telle sorte que la clinique et la thérapeutique s'y trouvent entièrement associées.

Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

Simon DUPLAY

Professeur de clinique chirurgicale
à la Faculté de Médecine de Paris
Membre de l'Académie de Médecine.

Paul RECLUS

Professeur agrégé à la Faculté
de Médecine de Paris
Chirurgien des hôpitaux
Membre de la Société de chirurgie

PAR MM.

BERGER — BROCA — DELBET — DELENS — FORGUE
GÉRARD-MARCHANT — HARTMANN — HEYDENREICH
JALAGUIER — KIRMISSON — LAGRANGE — LEJARS
MICHAUX — NÉLATON — PEYROT — PONCET — POTHERAT
QUÉNU — RICARD — SEGOND — TUFFIER — WALTHER

8 volumes grand in-8° avec nombreuses figures. 150 fr.

Traité de Médecine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

CHARCOT

Prof. de clinique des maladies nerveuses
à la Faculté de médecine de Paris,
Membre de l'Institut.

BOUCHARD

Professeur de pathologie générale
à la Faculté de médecine de Paris
Membre de l'Institut.

BRISSAUD

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris,
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

PAR MM.

BABINSKI — BALLEZ — P. BLOCQ — BOIX — BRAULT
CHANTEMESSE — CHARRIN — CHAUFFARD — COURTOIS-SUFFIT
DUTIL — GILBERT — L. GUINON — GEORGES GUINON
HALLION — LAMY — LE GENDRE — MARFAN — MARIE — MATHIEU
NETTER — OETTINGER — ANDRÉ PETIT
RICHARDIÈRE — ROGER — RUAULT — SOUQUES — THIBIERGE
THOINOT — FERNAND WIDAL

6 volumes grand in-8° avec nombreuses figures. 125 fr.

VIENT DE PARAÎTRE

Précis de Microbie

TECHNIQUE ET MICROBES PATHOGÈNES

PAR MM.

D^r L.-H. THOINOTProfesseur agrégé à la Faculté
Médecin des hôpitaux**E.-J. MASSELIN**

Médecin-Vétérinaire

OUVRAGE COURONNÉ PAR LA FACULTÉ

(PRIX JEUNESSE)

TROISIÈME ÉDITION**revue et augmentée**

AVEC 93 FIGURES DONT 22 EN COULEURS

1 vol. in-18 diaman, cartonné à l'anglaise, tranches rouges. 7 fr.

A côté des ouvrages considérables de France ou de l'Étranger, des revues nouvelles, faisant connaître les travaux des maîtres en l'art d'étudier les infiniment petits, il fallait, pour ne pas oublier les nombreuses précautions que réclame la microbie expérimentale, un aide-mémoire, comme on disait jadis de tous ces petits livres qu'on emportait avec soi à l'amphithéâtre. Les maîtres, les habiles eux-mêmes manquent parfois une expérience, pour une omission légère; à plus forte raison les élèves, les praticiens peu expérimentés. C'est pour ceux-ci que ce livre est fait et il est conçu de façon à être, avant tout, utile...
(*Revue sanitaire de la Province.*)

Nulle science n'a marché plus vite que la microbie, c'est presque un livre nouveau qui est offert au public médical, tant sont nombreux les changements et additions qu'il a dû subir. Les auteurs ont retranché de cette seconde édition des chapitres qui figuraient dans la première et n'ont traité que deux parties, la Technique et les Microbes pathologiques pour l'homme et les animaux.