

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE  
DE  
**SPECTROSCOPIE**

PAR  
GEORGES SALET  
Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences

---

PREMIER FASCICULE  
AVEC 180 FIGURES DANS LE TEXTE ET 6 PLANCHES GRAVÉES  
Texte pages 1 à 240. Planches II à VII

---

PARIS  
G. MASSON, ÉDITEUR  
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, EN FACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

---

M DCCC LXXXVIII

---

Tous droits réservés.

---

## AVERTISSEMENT

Le présent ouvrage est le résumé des Conférences que nous faisons, 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.

Autant qu'on l'a pu, on ne s'est pas écarté, dans l'exposition des faits, de l'ordre historique de leur découverte. Aussi la complication actuelle de la science n'apparaît-elle pas tout d'abord et le lecteur, en suivant pas à pas les voies successivement ouvertes par les inventeurs, arrivera-t-il sans fatigue — du moins nous l'espérons — au point d'où il pourra avoir une vue d'ensemble des Phénomènes et des Théories.

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 commençants et qu'on était obligé jusqu'à présent de chercher dans diverses publications séparées.

Il a semblé qu'il n'y avait pas d'inconvénient à présenter à part et dès aujourd'hui tout ce qui a rapport à l'*Analyse spectrale*, telle qu'on l'entendait il y a quelques années, c'est-à-dire à la recherche des Métaux et des Métalloïdes par l'examen des flammes et des étincelles électriques. L'ouvrage sera complété par un dernier fascicule consacré aux Spectres d'absorption, aux Spectres infra-rouges et ultra-violets, à la Spectroscopie céleste et à la Spectroscopie théorique.

15 nov. 1887.

## ADDITIONS ET CORRECTIONS

- P. 4. La distinction entre la lumière et les couleurs a persisté jusqu'à nos jours. On lit en effet dans un ouvrage de Viollet-le-Duc : « Il n'y a, comme chacun sait, que trois couleurs, le jaune, le rouge et le bleu, le noir et le blanc étant deux négations, le blanc la lumière non colorée, et le noir l'absence de lumière (*Dictionnaire d'architecture*, t. VII, p. 79).
- P. 5, lignes 2 et 3. *Au lieu de* : « Rougeâtre en O, bleuâtre en Q<sup>t</sup> », *lire* : Rougeâtre en Q, bleuâtre en O.
- P. 5, ligne 6. *Au lieu de* : « Grimaldi<sup>2</sup> », *lire* : Grimaldi<sup>1</sup>.
- P. 20. Newton donne la valeur  $\frac{16}{9}$  pour la septième (a seventh above the key). Cette septième diffère seulement d'un comma de la septième mineure *ut si b* =  $\frac{9}{5}$ . Elle est intermédiaire entre cette septième et la septième naturelle  $\frac{7}{4}$  et s'écarte ainsi notablement de la septième de l'harmonie *ut si* =  $\frac{15}{8}$ . La gamme de Newton, en adoptant le *si b*, est donc du mode phrygien des Grecs. (Voir *Théorie de la musique d'Helmholtz*, édition française, p. 273). La figure 11, ainsi que toutes celles se rapportant à l'optique de Newton, est une reproduction photographique de la planche gravée originale.
- P. 54. M. Cornu a publié depuis l'impression de cette feuille le dispositif définitif de son spectroscopie (*Bull. de la Soc. de Physique*, 1882, p. 165). Le prisme, est traversé quatre fois par le faisceau lumineux, c'est-à-dire qu'après avoir été renvoyé dans la direction de la lunette collimatrice, mais à un niveau supérieur, après une double réfraction et une double réflexion, il est réfléchi par un miroir argenté sur lequel il tombe normalement; il subit donc encore deux réfractions et deux réflexions pour sortir du prisme dans la direction même du faisceau incident. Ces deux nouvelles réfractions, comme les premières, se font selon la direction du minimum.
- P. 64, ligne dernière. L'explication donnée ici de la propagation rectiligne de la lumière est bien celle de la théorie des ondulations telle qu'elle a été formulée par Fresnel d'après Huyghens; mais nous avons vu plus haut (page 8) qu'elle n'avait pas été précisée de la sorte par ce dernier savant.
- P. 70. Les réseaux opaques sont employés maintenant par de nombreux savants depuis que MM. Rutherford et Rowland, en Amérique, sont arrivés à les construire d'une grande dimension et avec toute la précision désirable. Certains réseaux sont tracés sur une surface sphérique concave de sorte qu'ils remplacent le prisme et les lentilles d'un spectroscopie; en d'autres termes, le faisceau lumineux fourni par une fente suffit pour fournir avec ces appareils un spectre réel. Nous donnerons des détails à ce sujet en traitant du spectre solaire (chap. ix).
- P. 75. La figure est une reproduction photographique de la planche d'Ångström.
- P. 75. Voir une application de ces formules d'interpolation simple dans le Mémoire de M. Cornu sur les bandes telluriques. *Annales de Chimie et de Physique* [6], t. VII, p. 57, et dans le travail de M. Deslandres, sur le spectre de l'azote.
- P. 86. La figure est une reproduction photographique de la planche de Fraunhofer.
- P. 92. Les gravures représentant les spectres de Robiquet sont celles de la *Physique de Desains*.
- P. 97, ligne 6. L'absorption de la lumière par l'oxygène est aujourd'hui regardée comme la cause de la présence de plusieurs groupes de lignes importantes dans le spectre solaire (voy. chap. vii).
- P. 108, ligne 20. *Au lieu de* : « occuper, dans la classification », *lire* : occuper dans la classification.
- P. 112, ligne 7 en remontant. *Au lieu de* : « une éolipyle », *lire* : un éolipyle.
- P. 130, 131 et 135. Les figures de M. Lockyer sont extraites de ses ouvrages; la figure 90 est une reproduction d'une albertypie obtenue sans retouches.
- P. 135, ligne 92 et 93. L'électrode positive supérieure est constituée par un gros fil de platine.
- P. 136, ligne 7. *Au lieu de* : « éléments plats et Bunsen », *lire* : éléments plats de Bunsen.
- P. 177, ligne 10. *Au lieu de* : « nous donnons plus loin », *lire* : nous avons donné page 168.
- P. 183, ligne 5 en remontant. *Au lieu de* : « Smith », *lire* : Smyth.
- P. 197, ligne 1. *Au lieu de* : « 73. L'Azote », *lire* : L'Azote.

# TRAITÉ

DE

# SPECTROSCOPIE

---

## CHAPITRE PREMIER

### LES COULEURS. — LE SPECTROSCOPE.

1. La lumière que nous envoient les corps dont nous sommes entourés, présente à nos yeux non seulement des différences d'intensité, mais encore des différences de *qualité*, c'est-à-dire de couleur. On appelle *Chromatique* la science des couleurs; elle a été fondée par Newton, dont l'*Optique* remonte à 1704. Un des principes fondamentaux de cette science, c'est que toute couleur est simple ou composée de couleurs simples, chaque couleur simple ayant son individualité propre et ses caractères constants. Il y a donc une *analyse des couleurs* qui consiste à fixer les caractères d'une couleur simple, et à reconnaître la nature et la proportion de chaque couleur simple qui entre dans la constitution d'une couleur composée. L'analyse qualitative des couleurs est la *Spectroscopie*; l'analyse quantitative correspondante, celle qui résout complètement le problème photométrique et nous permet d'évaluer l'intensité de chacun des rayons simples dont se compose un rayon de lumière quelconque, est ce qu'on appelle la spectrophotométrie.

Ces sciences, purement physiques, ont reçu dans ces dernières années des applications très remarquables, grâce à ce fait que, dans bien des cas,

le résultat de l'examen spectroscopique peut servir de *caractéristique à l'espèce chimique*. Dans un avenir plus ou moins éloigné leur importance s'accroîtra sans doute encore, quand on osera, avec leur aide, aborder les délicats problèmes de la mécanique moléculaire, chaque couleur simple représentant un mouvement périodique particulier existant dans la source lumineuse.

2. Les savants de l'antiquité n'avaient que des idées très vagues et très incorrectes sur les couleurs. Pouvaient-ils en attendre davantage de philosophes, très éminents d'ailleurs, pour lesquels c'était une question de savoir si les rayons de lumière qui nous mettent en rapport avec les objets extérieurs, vont à l'œil ou en sortent, si ce sont des images détachées des corps et traversant l'espace en emportant un certain nombre des qualités de ces corps, forme et couleur, ou des espèces d'organes faisant partie de nous-mêmes et nous permettant le *toucher à distance*?

Comme on le pense bien, l'opinion que la lumière émanait des objets lumineux prévalut, mais alors se posèrent les premiers problèmes de la chromatique. Pourquoi les corps sont-ils différemment colorés? Pourquoi changent-ils de couleur selon le genre de lumière qu'ils reçoivent? Comment la lumière blanche, après son passage au travers d'un morceau de verre irrégulier ou d'une goutte d'eau, se trouve-t-elle colorée? Sénèque savait fort bien que les objets de verre frappés par la lumière du soleil donnent les couleurs mêmes de l'arc-en-ciel<sup>1</sup>, que ce sont les *gouttes* de pluie et non les nuées qui produisent ce dernier phénomène<sup>2</sup>, qu'on peut le reproduire artificiellement avec de l'eau projetée en gouttelettes<sup>3</sup>; enfin, il admire la merveilleuse dégradation des couleurs de l'iris qui passent insensiblement des plus semblables aux plus opposées<sup>4</sup>. Pour lui la lumière

1. « *Virgula solet fieri vitrea, striata vel pluribus angulis in modum clavæ torosa; hæc si ex transverso solem accipit, colorem talem qualis in arcu videri solet, reddit.* » (*Questions naturelles*, liv. I.)

2. « *Nego ex stillicidiis constare nubem. Habet enim quædam, ex quibus fieri stillicidia possunt, non ipsa; nec aquam quidem habent nubes sed materiam futuræ aquæ.* (Ibid.)

3. « *Videmus, quum fistula aliquo loco rupta est, aquam per tenue foramen edidi; quæ sparsa contra solem oblique positum, faciem arcus repræsentat.* » (Ibid.)

4. « *Videmus in arcu aliquid flammei, aliquid lutei, aliquid cærulei, et alia in picturæ modum subtilibus lineis ducta, ut ait poeta; ut an dissimiles colores sint, scire non possis, nisi cum primis extrema contuleris.* » (Ibid.)

subissait, dans son passage au travers du milieu incolore, une altération profonde, mais de quelle nature? Pendant des siècles on n'en sut pas plus que lui.

3. Dans un temps où les sciences d'observation commencèrent à briller d'un vif éclat, Kepler et Grimaldi étudièrent de plus près ce qui se passe lorsqu'un rayon de soleil frappe obliquement un morceau de verre. Kepler choisit pour celui-ci la forme d'un prisme droit à base de triangle équilatéral. Il distingue les divers rayons émergents qui correspondent à un rayon incident unique FD. Il en signale trois, les autres étant trop faibles pour l'occuper. Le premier est blanc, DI; il est dû à la réflexion spéculaire à la surface du verre. Le second, EG, présente les couleurs de l'iris; c'est le rayon réfracté, coloré par suite de la dispersion. Le troisième, MK, est de la couleur du verre; c'est celui qui a été réfléchi à l'intérieur du prisme par la face AC, et qui, coloré dans le sein du prisme, a été reconstitué à l'état de rayon blanc par son passage à travers la face CB, symétrique à AB par rapport à la normale à AC. L'explication que nous donnons ici n'est pas de Kepler. Bien que la figure 1 soit calquée sur la sienne, il dit qu'il n'y a pas de réfraction en M<sup>1</sup>, partant pas de coloration. Il ne s'étendit pas davantage

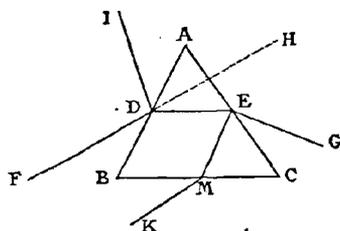


Fig. 1. — Réfraction dans un prisme, d'après Kepler.

1. *Ioannis Kepleri Dioptrice*. Augustæ Vindelicorum MDCXI, page 6. « *Sole prisma irradiante tria genera radiorum resultant, Sincerus, Vitri colore et Iridis coloribus.* »

« *Sil enim F Sol. Is radiet in D. Hic quasi dividitur radii solaris densitas, quæ minimâ sui parte repercussitur in DI..... Sincerus igitur radium sed tenuem per DI vibrat in I. Sincerus est, quia in vitro tinctus non est, cuius corpus non ingreditur.* »

« *Potior autem pars de densitate ipsius FD penetrat D et refringitur in DE. In E vero rursus dividitur, ratione densitatis. Potior enim pars transit E et, propter geminam magnam refractionem, colores Iridis jaculatur in G. Residuum ipsius DE, tenue admodum, repercussitur à superficie AC in EM. Quod si DE paulo obliquius in AE incidit, obliquius igitur in EM refringitur quam hic. Nam si minuas DEA, erit et minuendus MEC ex lege repercussus. Et sic denique EM in BC rectus incidet, itaque nihil in M refringetur. Cum autem FD hoc pacto bis transierit corpus vitri, quippe semel in DE, iterum in EM, exiens rectâ per M, radium vitri colore jaculatur in K : rectius tamen è regione ipsius A. »*

sur ces phénomènes, c'était pour lui un « axiome sensuel » que les rayons réfractés fortement prennent les belles couleurs de l'arc-en-ciel<sup>1</sup>.

4. Grimaldi se préoccupa bien davantage des couleurs produites par la réfraction, et il les expliqua par une théorie très curieuse, d'après laquelle la lumière blanche, sorte de fluide continu se mouvant avec une énorme vitesse à travers les corps diaphanes, devient colorée par les *ondulations* qui s'y développent. Pour Grimaldi, la lumière pouvait exister indépendamment des couleurs, et sa propagation ne s'expliquait pas par l'hypothèse

ondulatoire<sup>2</sup>. D'après ses vues, lorsque, par le phénomène de la réfraction, la *densité* du fluide lumineux est amenée à croître, la coloration rouge apparaît; lorsqu'elle décroît, c'est la coloration bleue. Soit en effet HI le disque solaire, et A un trou percé dans la paroi d'un vase contenant de l'eau, au-dessus du niveau du liquide. Les rayons AG, AF, AH, partis du centre de l'astre et des deux extré-

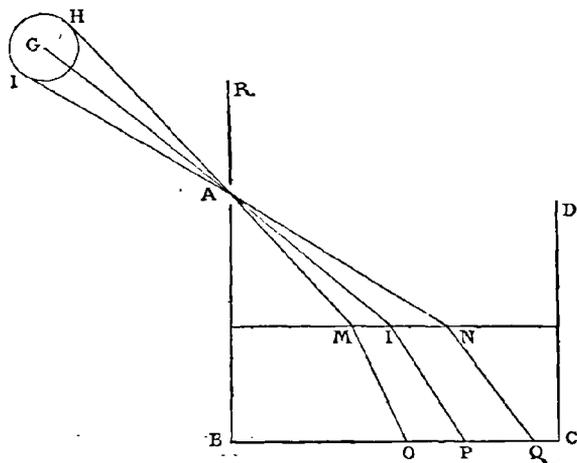


Fig. 2. — Réfraction dans un liquide, d'après Grimaldi.

mités d'un diamètre, font entre eux des angles égaux. Il en est de même des rayons AM, AI, AN. Mais l'angle que MO fait avec IP est plus grand que

1. « *Axioma sensuale : colores Iridis jucundissimi oriuntur cum refractio est tanta.* »

2. « *Lumen videtur esse quid fluidum, perquam celerrimè et saltem aliquando etiam undulatum fusum per corpora diaphana.* »

« *Lumen dum transit in colorem apparentem, plerumque mutat intensionem vel densitatem; ita ut intendatur lumen seu densetur ubi color sit magis clarus ac hilaris, et remittatur seu rareseat vel saltem non adeo densetur ubi color est magis obscurus.* » Pour ces mots : *color clarus, obscurus*, voir le passage suivant, où l'on décrit l'expérience ci-dessus : « *Color subrubeus apparet ad partes ubi radii sunt densiores, et cæruleus ubi laxiores.* » (*Physico-mathesis de Lumine. Coloribus et Iride. Prop. II..., XXXV.*)

celui que fait IP avec NQ, ce qui est exact. Le fluide lumineux est donc dilaté vers O et condensé vers Q; il y aura irisation rougeâtre en O, bleuâtre en Q<sup>1</sup>. Vient-on à faire subir au faisceau coloré une seconde réfraction qui rétablisse l'égalité de densité des diverses portions du faisceau, aussitôt la lumière blanche reparait : c'est ce qui arrive dans le cas du prisme équilatéral, cas étudié de très près par Grimaldi<sup>2</sup>.

On voit dans la figure ci-jointe, prise dans son ouvrage, que les rayons réfractés sortant des différentes faces doivent être successivement blancs ou colorés d'après la règle formulée plus haut.

Le grand progrès accompli par Grimaldi, c'est l'établissement de cette notion que la lumière se colore sans rien perdre ni rien absorber de substantiel, et que vraisemblablement les différences de coloration sont dues à des différences d'ondulations<sup>3</sup>. Mais il ne faut pas chercher dans son ouvrage une théorie géniale établie sur ces notions fondamentales. Une semblable théorie, il l'entrevoit

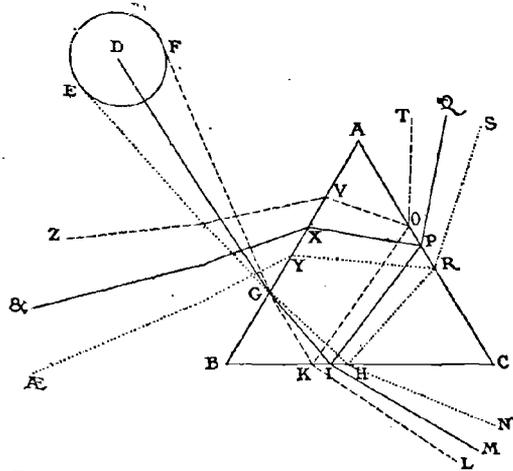


Fig. 5. — Réfraction dans un prisme, d'après Grimaldi.

1. « *Dum lumen transit per crystallinum prisma triangulare, cui ad certos angulos incidet, refringitur et statim post illud prisma ubicunque fuerit terminatum, apparet multiplici ac vivacissimo colore tinctum : esto id observetur manifestius in magnâ distantia post illud prisma et adhuc manifestius si radiatio luminis post crystallum egressi excipitur in loco obscuro super opaco, præsertim candido. Experimentum est satis notum ac tritum... sed in rem nostram aptissimum.* » (*Physico-mathesis de Lumine*, etc. Prop. XXXII.)

« ... *Lumen quod assumptâ radiorum densitate inæqualiter distributâ colorabatur, si ad uniformem radiorum densitatem redigatur, non amplius coloratur.* » (*Ibid.* Prop. XXXVI.)

2. « *Quotiescumque lumen coloratur... id fit per solam aliquam modificationem luminis intrinsicam, et nullâ aliâ re productâ vel ab eo consumptâ* »... Et ailleurs :

« *Substantia maxime fluida... non potest pati novam aliquam dissipationem, aut diffractionem, turbationve reflexionem, quin etiam novâ aliquâ fluitatione agitetur.* »

« *Luminis modificatio vi cujus illud tam permanenter quam (ut aiunt) apparenter coloratur, seu*

peut-être; mais elle lui paraissait « mener à l'atomisme », et dans plus d'un chapitre il s'attache à se laver devant son temps, devant son ordre et devant Aristote de cette terrible accusation.

5. Huyghens expliqua le premier les principaux phénomènes de l'optique à l'aide de la théorie ondulatoire dont il est sans contredit le fondateur<sup>1</sup>. Mais, chose curieuse, il ne s'occupa pas de la chromatique : c'est même dans son immortel *Traité* une lacune considérable<sup>2</sup>. La notion de périodicité du mouvement lumineux, périodicité dont Euler devait tirer sa théorie des couleurs, y fait complètement défaut; à tel point, dit Verdet, qu'on pourrait appeler le système d'Huyghens celui des ondes indépendantes. « Il n'a jamais égard dans ses raisonnements qu'à l'onde produite par une impulsion unique du corps lumineux; il la conçoit bien précédée et suivie d'ondes pareilles se propageant avec la même vitesse et douées des mêmes propriétés, mais comme il ne suppose aucune relation générale entre les mouvements de ces ondes successives<sup>3</sup>, il n'en combine jamais des effets. » Ce qui suffit à sa gloire, c'est d'avoir imaginé que les particules lumineuses vibrent, qu'elles transmettent leur mouvement à un milieu très subtil qu'il nomme éther, et que les ondulations de ce milieu reçues par l'œil y excitent la sensation de la vision; c'est surtout (car les idées que nous venons de rappeler étaient exprimées plus ou moins vaguement par

*potius fit sensibile sub ratione coloris, non improbabiler dici potest esse determinata ipsius Undulatio minutissime crispata et quidam velut tremor diffusionis, cum certâ fluctatione subtilissimâ, quâ fiat ut illud propriâ et determinatâ applicatione afficiat sensorium visionis.* » (*Physico-mathesis*, etc. Prop. XLIII.)

1. *Traité de la lumière*, par C. H. D. Z., Leyde, 1690.

2. Voici ce qu'il écrivait dans sa préface à La Haye, en 1690 (le livre lui-même fut écrit à Paris, douze ans auparavant) :

« Il s'en faut que toute cette matière ne soit épuisée. Cela paroist par les endroits que j'ay marquez, où je laisse des difficultez sans les resoudre; et encore plus par les choses que je n'ay point touchées du tout, comme sont les Corps Luisans de plusieurs sortes et tout ce qui regarde les Couleurs. »

3. Il dit même (p. 45) que « les percussions au centre de l'onde n'ont pas de suites réglées. Aussi ne faut-il pas s'imaginer que les ondes mesmes s'entre-suivent par des distances égales; et si ces distances paroissent telles dans cette figure (représentant la flamme d'une chandelle entourée d'ondes entre-croisées naissant de ses divers points) c'est plutôt pour marquer le progrès d'une mesme onde en des temps égaux, que pour en représenter plusieurs venues du mesme centre. »

plusieurs physiciens de son époque<sup>1)</sup> d'avoir donné, en s'appuyant sur ces hypothèses, une théorie de la propagation rectiligne de la lumière, de la réflexion, de la réfraction simple et de la réfraction double, théorie qui est encore acceptée aujourd'hui.

Voici à peu près en quoi elle consiste : Quand un point lumineux A ébranle l'éther qui l'environne, chaque pulsation donne naissance à une onde sphérique III sur toute la surface de laquelle l'éther se trouve au même instant dans la même phase de vibration. Cette surface s'étend avec une extrême rapidité en conservant toujours son caractère, et les rayons de cette sphère grandissante forment autant de rayons lumineux. Ces rayons peuvent-ils être considérés comme indépendants? Non, à cause de l'élasticité présumée de l'éther et de la facilité avec laquelle un ébranlement s'y propage. Le mouvement en un point de l'onde est donc produit par l'action des divers points antérieurement en mouvement, et, comme le dit Fresnel<sup>2)</sup>, « les vibrations d'une onde lumineuse, dans chacun de ses points, peuvent être regardées comme la résultante des mouvements élémentaires qu'y enverraient au même instant, en agissant isolément, toutes les parties de cette onde considérée dans l'une quelconque de ses positions antérieures. » Ainsi chaque point de III constitue un centre d'ébranlement, et au bout d'un temps  $t$  chacun a donné naissance à une onde sphérique de même rayon; l'enveloppe commune de toutes ces ondes est une surface sphérique DF ayant pour

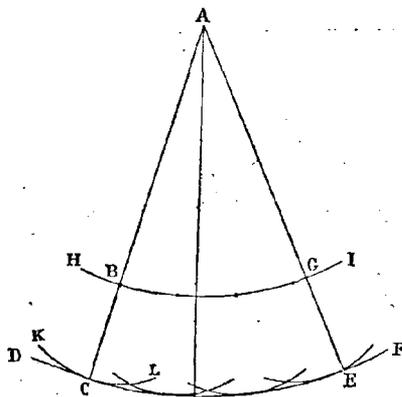


Fig. 4. — Propagation d'une onde, d'après Huyghens.

1. Le Père Pardies, dont les idées se trouvent développées dans l'*Optique* du Père Ango (Paris, 1682), avait une notion très nette du mouvement vibratoire qui constitue la lumière. Il dit expressément que celui-ci se propage par des ondulations de l'éther, comme le son par des ondulations de l'air. Les vibrations sont comparées aux oscillations du pendule.

2. *Supplément à la Traduction du Système de Chimie de Thomson*, p. 50.



A ce moment, l'onde sphérique émanée de A et se propageant dans le second milieu aura fait un certain chemin; ce chemin sera à CB dans le rapport des vitesses  $\frac{v'}{v}$ , il sera donc égal à  $\frac{CB \times v'}{v}$ . Menons par B un plan BN

tangent à l'onde sphérique ayant son centre en A, et  $AN = \frac{CB \times v'}{v}$  pour rayon; il est facile de démontrer que ce plan n'est autre que l'onde réfractée après le temps  $t$ , c'est-à-dire qu'il est tangent à toutes les ondes sphériques émanant des divers points du plan réfringent successivement atteints par le mouvement lumineux et se propageant dans le second milieu, ces ondes étant prises dans les positions qu'elles occupent au moment où l'onde incidente passe par le point B.

Soit en effet K un point quelconque du plan réfringent. Il s'agit de prouver que sa distance au plan BN, c'est-à-dire KN', est bien celle que l'onde, en se déplaçant avec la vitesse  $v'$ , aura parcourue au bout du temps  $t$ , cette onde étant partie de K non pas au commencement du temps  $t$ , c'est-à-dire quand l'onde était en AC, mais un peu après, quand elle avait atteint KC' (KC', parallèle à AC). Depuis ce dernier moment jusqu'à la fin du temps  $t$ , l'impulsion dans le premier milieu a fait le chemin CB; dans le second, elle en aura fait un autre exprimé par  $\frac{CB \times v'}{v}$ . Il

faut donc que  $KN' = \frac{CB \times v'}{v}$ ; or, cela est évident si l'on se souvient que

$\frac{v'}{v} = \frac{AN}{CB}$ , car alors on doit avoir  $\frac{KN'}{CB} = \frac{AN}{CB}$ ; or, c'est la formule à laquelle

mènent les considérations les plus élémentaires sur les similitudes des triangles ABC, KBC' d'une part, et ANB, KN'B de l'autre.

Le plan BN étant celui de l'onde réfractée, les rayons réfractés lui sont perpendiculaires. Il s'ensuit que ABN est égal à l'angle de réfraction  $r$ ; mais BAC est égal à l'angle d'incidence  $i$ ; on a dès lors :

$$CB = AB \sin i,$$

$$AN = AB \sin r;$$

d'où

$$\frac{CB}{AN} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v}{v'}$$

Pour un autre rayon incident on a aussi

$$\frac{\sin i'}{\sin r'} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v}{v'}$$

$\frac{\sin i}{\sin r} = n$  est donc constant pour deux milieux donnés, ce qui est la loi de

Descartes, et  $n = \frac{v}{v'}$ , ce qui détermine la signification physique, dans le système des ondes, du nombre  $n$  appelé *indice de réfraction*. Le jour où Foucault a pu mesurer la vitesse de la lumière en opérant sur une longueur de quelques mètres, c'est en vérifiant cette formule d'Huyghens qu'il a ruiné définitivement la théorie de l'émission<sup>1</sup>.

La théorie d'Huyghens conduit à une détermination graphique très simple de la direction d'un rayon réfracté, qui s'applique au cas de la réfraction double comme à celui de la réfraction simple. Il suffit de connaître la forme des ondes lumineuses dans les milieux considérés et leur vitesse de propagation.

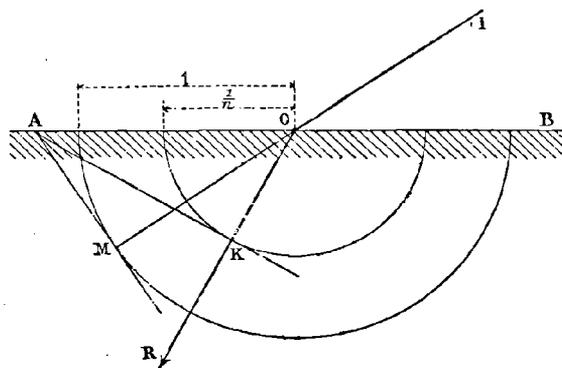


Fig. 6. — Construction du rayon réfracté, d'après Huyghens.

Si les milieux sont isotropes comme l'air, le verre et les corps que nous avons considérés jusqu'ici, c'est-à-dire si les ondes sont sphériques, on peut, d'après leur vitesse supposée connue, construire très facilement le rayon réfracté. Soit AB la surface de séparation du milieu où la vitesse est 1 (l'air

1. *Annales de Chimie et de Physique* (3), XLI, p. 129.

par exemple) et du milieu plus réfringent où la vitesse est  $\frac{1}{n}$  ( $n$  est l'indice du nouveau milieu par rapport à l'air d'après ce qu'on vient de voir), traçons autour du point d'incidence pris comme centre une circonférence de rayon 1 et une circonférence de rayon  $\frac{1}{n}$ ; prolongeons le rayon incident IO jusqu'à la première circonférence; menons la tangente au point M et prolongeons-la jusqu'à la ligne AB; par le point A, menons une tangente à la deuxième circonférence et joignons le centre au point de tangence K; cette ligne OR sera le rayon réfracté. Inutile de faire voir que cette construction revient à celle que la théorie conduirait à faire, en supposant un rayon parallèle à IO tombant en A. Il suffit de se reporter à la figure 5.

Si le point O était la section de l'arête d'un prisme dont COB serait la section droite, la direction OK du rayon réfracté servirait à construire d'une façon analogue celle du rayon OE émergent après la seconde réfraction. On prolongerait AK jusqu'à son intersection avec la trace de la face de sortie et, par le point C ainsi déterminé, on mènerait une tangente à la circonférence de rayon 1. OE serait la direction du rayon émergent.

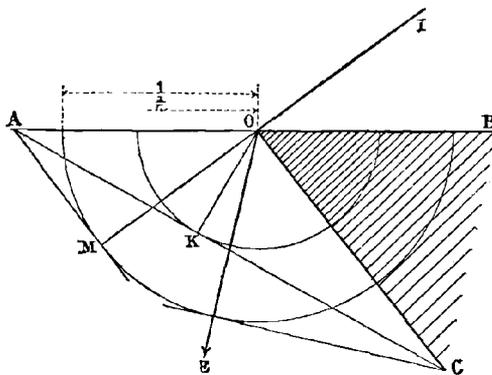


Fig. 7. — Construction du rayon réfracté à travers un prisme, d'après Huyghens (A. Cornu).

6. Euler adopta les idées de Huyghens et les précisa. Il est l'auteur d'une admirable théorie des couleurs. Bien que postérieur à Newton, dont nous parlerons tout à l'heure, il ne se laissa pas éblouir par l'éclat d'un si grand génie. Il aperçut nettement ce qui était immortel et ce qui était périssable dans son œuvre. Voici à ce sujet quelques passages caractéristiques des *Lettres à une princesse d'Allemagne*<sup>1</sup>. « Un corps nous paraît rouge, lorsque les rayons qui

1. Tome II, troisième partie, lettres I, II, III, IV.

en sont lancés sont de telle nature qu'ils excitent dans nos yeux la sensation de la couleur rouge. Tout revient donc à approfondir cette différence entre les rayons, qui fait que les uns excitent la sensation de la couleur rouge, et les autres celle des autres couleurs. Dans le système de l'émanation actuelle (celui de Newton), où les rayons sont supposés sortir des corps luisants en forme de jet d'eau, qui en sont dardés en tous sens, on veut que les particules lancées diffèrent, ou en grosseur, ou en matière, de la même manière qu'un jet d'eau pourrait lancer du vin, de l'huile, et d'autres liqueurs.... Ainsi, une certaine matière subtile lancée d'un corps lumineux serait la couleur rouge, une autre matière la couleur jaune, et ainsi des autres couleurs.

« Selon mon système, les rayons du soleil, que nous sentons ici, n'ont jamais été dans le soleil; ce ne sont que les particules de l'éther, qui se trouvent dans nos environs, mais qui sont mises dans une agitation de vibration qui leur est communiquée par une semblable agitation du soleil même, sans qu'elles changent sensiblement de place.

« Cette propagation de lumière se fait d'une manière semblable à celle dont le son provient des corps sonores. Quand Votre Altesse entend le bruit d'une cloche, ce n'est pas que la cloche lance des particules qui entrent dans les oreilles. On n'a qu'à toucher une cloche quand elle est frappée, pour s'assurer que toutes ses parties sont agitées d'un frémissement très sensible. Cette agitation se communique d'abord aux particules de l'air plus éloignées; de sorte que toutes les particules de l'air en reçoivent successivement un frémissement semblable, lequel entrant dans l'oreille y excite le sentiment d'un son....

« Toutes ces circonstances, qui accompagnent la sensation de l'ouïe, se retrouvent d'une manière tout à fait analogue dans la sensation de la vue. Il n'y a que le milieu et la rapidité des vibrations qui soient différents. A l'égard du son, c'est l'air à travers duquel les vibrations des corps sonores sont transmises; mais à l'égard de la lumière, c'est l'éther, ou ce milieu incomparablement plus subtil et plus élastique que l'air, qui se trouve répandu partout où l'air et les corps grossiers laissent des interstices.

« Donc, toutes les fois que cet éther est mis dans un frémissement ou tré-

moussissement et qu'il est transmis dans un œil, il y excite le sentiment de la vision, qui n'est alors autre chose qu'un semblable trémoussement dont les moindres fibrilles nerveuses du fond de l'œil sont agitées.

« Votre Altesse comprendra aisément que la sensation doit être différente selon que ce trémoussement est plus ou moins fréquent, ou selon que le nombre des vibrations qui se font dans une seconde est plus ou moins grand. Il doit en résulter une différence semblable à celle qui se fait dans les sons, lorsque les vibrations rendues dans une seconde sont plus ou moins fréquentes. Cette différence est très sensible à notre oreille puisque le grave et l'aigu dans les sons en dépendent.... Ainsi, une corde est dite être en C, lorsque sa tension et sa structure sont telles qu'étant frappée elle rend environ 100 vibrations par seconde; et, si elle rendait plus ou moins de vibrations dans le même temps, elle aurait le nom d'un autre son plus aigu ou plus grave.... Appliquons ceci aux corps en tant qu'ils sont des objets de notre vue. Les moindres particules qui composent le tissu de leur surface peuvent être regardées comme des cordes tendues, en tant qu'elles sont douées d'un certain degré de ressort et de masse : de sorte qu'étant convenablement frappées elles en reçoivent un mouvement de vibration, dont elles achèveront un certain nombre dans une seconde; et c'est aussi de ce nombre que dépend la couleur que nous attribuons à ce corps.

« De là un corps est rouge lorsque les particules de sa surface ont une telle tension, qu'étant ébranlées, elles rendent précisément autant de vibrations dans une seconde qu'il en faut pour exciter en nous le sentiment de la couleur rouge<sup>1</sup>. Un autre degré de tension qui produirait des vibrations plus ou moins rapides exciterait aussi le sentiment d'une autre couleur, et le corps serait alors ou jaune, ou vert, ou bleu, etc.<sup>2</sup>.

« On n'a qu'à exposer un clavecin à un grand bruit et l'on verra que non

1. Euler néglige ici d'ajouter qu'il faut que le corps rouge trouve, parmi les vibrations qui le frappent, des vibrations d'une fréquence égale; des rayons rouges, en un mot; c'est le point capital de la théorie de Newton.

2. Euler pensait alors, avec raison, que les ondulations qui donnent naissance à la sensation du rouge sont *moins* rapides que celles qui donnent la sensation du bleu. Plus tard, il changea d'idée, mais les arguments qu'il cite à l'appui de sa première manière de voir sont bien autrement forts que ceux qui la lui ont fait abandonner.

seulement ses cordes sont mises en vibration, mais on entendra aussi le son de chacune presque de la même manière que si elle était touchée effectivement... Or, de la même manière qu'une corde excite dans l'air un tel mouvement, il s'ensuit réciproquement qu'un tel mouvement dans l'air est aussi capable d'agir sur la corde et de la faire trembler... Les corps colorés sont semblables aux cordes d'un clavecin et les différentes couleurs aux sons différents par rapport au grave et à l'aigu. La lumière dont ces corps sont éclairés est analogue au bruit auquel le clavecin est exposé ; et comme ce bruit agit sur les cordes, la lumière dont un corps est éclairé agira d'une manière semblable sur les moindres particules dans la surface de ce corps ; et en leur faisant rendre des vibrations, il en naît des rayons tout de même que si ces particules étaient lumineuses, la lumière n'étant autre chose que le mouvement de vibration des moindres particules d'un corps communiquées à l'éther, qui les transmet ensuite jusque dans les yeux<sup>1</sup>. »

La plupart de ces idées d'Euler sont encore les nôtres, tout comme les *lignes de force* de Faraday se trouvent déjà dans sa théorie des aimants. Nous verrons plus tard que la théorie du renversement des raies a été déduite par Ångström des principes posés par Euler dans sa « *Theoria lucis et caloris* ». Le nom de ce grand géomètre qui fut un grand physicien, mérite donc d'être rapproché par les spectroscopistes du nom de Newton lui-même. De fait c'est « lui qui a dit le premier d'une manière expresse que les ondulations lumineuses sont périodiques comme les ondulations sonores, et que la couleur dépend de la durée de la période<sup>2</sup> ».

7. La théorie des couleurs d'Euler mène à cette notion fondamentale que les ondulations des diverses couleurs sont de diverses longueurs dans un même milieu. Il doit en être ainsi puisqu'elles sont de diverses fréquences et que d'ailleurs elles se transmettent avec la même vitesse ; c'est du moins ce qu'il était permis de supposer du temps d'Euler, bien qu'aucune mesure n'ait alors pu être faite à ce sujet. De là la faculté de définir une couleur soit par le nombre (en une seconde) des vibrations qui la pro-

1. Tout cela avait échappé à Huyghens.

2. Verdet, *Optique physique*, t. I, p. 48.

duisent ( $\nu$ ), soit par sa longueur d'ondulation ( $\lambda$ ) dans un milieu donné, dans l'air par exemple<sup>1</sup>. Le nombre de vibrations est constant pour chaque couleur, la longueur d'onde change avec le milieu, malgré cela c'est elle qu'on emploie d'ordinaire pour distinguer les diverses couleurs. On aura le nombre de vibrations  $\nu$ , connaissant la vitesse  $V$  dans le milieu par la formule d'acoustique :

$$\nu = \frac{V}{\lambda}.$$

S'il s'agit de différentes couleurs transmises dans un milieu unique, où  $V$  peut être regardé comme constant, on écrira :

$$\frac{\nu}{\nu'} = \frac{\lambda'}{\lambda}.$$

Nous verrons plus tard qu'on a pu mesurer directement la longueur d'ondulation qui correspond dans l'air à une couleur donnée, au jaune orangé par exemple, et qu'elle est de 589 millièmes de millimètre. Il s'ensuit que le nombre correspondant de vibrations exécutées dans une seconde est de 509 trillions.

Nous nous sommes écartés de l'ordre historique, pour suivre le développement de la théorie des ondes en ce qui regarde les couleurs. Il est temps de revenir en arrière et d'arriver à Newton, sans nous arrêter à l'opinion de Descartes, suivant laquelle le plus ou moins d'intensité des rayons réfléchis par les objets déterminait la sensation des différentes couleurs. Elle fut du reste réfutée par le P. de Chales, qui fit à ce sujet beaucoup d'expériences et formula quelques idées semblables à celles de Newton trente ans avant celui-ci.

8. Newton, qui répudia si malheureusement pour sa gloire la théorie des ondulations, fut le Lavoisier de la chromatique. Son *Optique*, divisée en théorèmes, en propositions et en preuves expérimentales avec une

1. La vibration en optique est une vibration complète comprenant les deux excursions inverses de la particule vibrante et deux passages successifs par la position d'équilibre. La longueur d'ondulation est celle qui sépare deux particules arrivées à la même phase de leur vibration, par exemple au passage dans le même sens par la position d'équilibre.

correction mathématique dont Goethe devait se moquer plus tard, fit faire à cette partie de la science plus de progrès que les efforts successifs de tous les physiciens antérieurs. Il fut amené à s'occuper de la dispersion de la lumière par l'étude des lentilles. Toutes les lentilles simples donnent des images irisées. Il trouva l'explication de ce fait, en ce qu'elles possèdent un foyer différent pour les diverses couleurs. Étudiant alors cette production de couleurs dans le prisme qui donne des irisations bien plus brillantes que les lentilles, il fit en 1668 la célèbre *Expérience du Spectre*

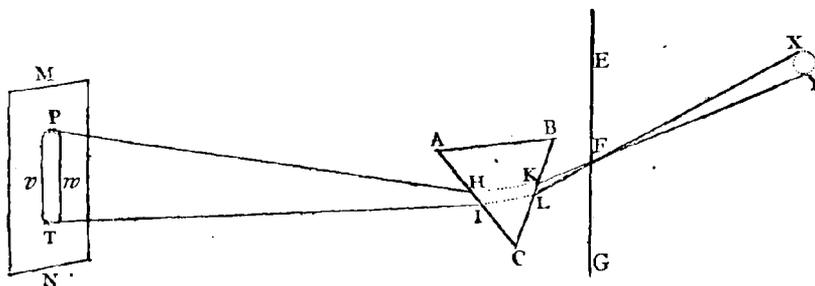


Fig. 8. — Expérience du Spectre solaire de Newton.

*solaire*, c'est-à-dire qu'il reçut sur un prisme triangulaire de cristal, dans une chambre parfaitement obscure, un mince rayon de soleil transmis par un trou percé dans le volet. Il vit que l'image du soleil, qui se projetait sur le mur, était ramenée vers la base du prisme (on appelle ainsi la face prismatique AB qui ne sert ni à l'entrée ni à la sortie des rayons lumineux) par l'effet de la réfraction et qu'elle était transformée en une bande arrondie à ses deux extrémités et teinte des couleurs les plus vives, se succédant dans cet ordre : *Rouge* (du côté de l'angle réfringent, en T), *orangé, jaune, vert, bleu, violet* (du côté de la base, en P) : c'est le spectre solaire. Se demandant alors si, en compensant la déviation à l'aide d'un prisme disposé en sens inverse, il modifierait les couleurs produites, il fit l'expérience et vit celles-ci disparaître. Dès lors la coloration n'était pas due à quelque inégalité dans la masse du prisme. Après avoir cherché à vérifier diverses hypothèses sur la cause de la dispersion, entre autres celle d'une transmis-

sion possible de la lumière en ligne courbe, il conçut et exécuta une expérience décisive — *experimentum crucis* — dans laquelle il isola successivement chacun des rayons reçus sur l'écran, en perçant celui-ci d'un petit trou. Il vit alors que chacun de ces rayons était réfracté par un second prisme sans changer de coloration et sans fournir d'image allongée du second trou (*Non variat lux fracta colorem*). De plus, chacun était dévié d'une façon très différente, depuis le rayon rouge, qui l'était le moins, jusqu'au bleu et au violet. De là cette découverte formulée en trois propositions immortelles :

Prop. I. Les lumières qui diffèrent de couleur, diffèrent aussi de réfrangibilité.

Prop. II. La lumière blanche du soleil contient des rayons de réfrangibilités diverses.

Prop. V. Ces rayons sont réfractés sans dilatation et sont indécomposables. Ce sont les rayons de lumière simple ou homogène<sup>1</sup>.

Chacune de ces propositions et d'autres encore étaient appuyées de belles expériences d'un sens précis et d'une réalisation facile. Ainsi Newton commençait par établir la proposition I à l'aide des couleurs matérielles, et non pas des couleurs produites par le prisme pour se mettre à l'abri des arguments scolastiques sur les « couleurs permanentes et apparentes. » Il regardait au travers d'un prisme deux rectangles de papier, l'un bleu, l'autre rouge, disposés côte à côte. Les deux images, suffisamment nettes, paraissaient entièrement séparées, l'image bleue était plus déviée que la rouge.

De même, il peignait une carte par moitié en bleu et en rouge, tendait sur celle-ci plusieurs fils noirs et projetait l'image de l'ensemble sur un écran à l'aide d'une lentille. Il constatait que l'on ne pouvait mettre *au point* que la moitié de la carte à la fois, le côté bleu donnant une image nette à une distance plus courte et le côté rouge à une distance plus longue. Même conclusion que pour l'expérience précédente : chaque couleur a sa réfrangibilité.

1. *New theory of Light and Colours.* (*Phil. Transactions*, 1672. *Opticks*, 1704.)

Qui ne connaît l'expérience des prismes croisés? Le faisceau dispersé par un prisme est reçu sur un instrument semblable dont l'arête réfringente est perpendiculaire à celle du premier. L'inégale réfrangibilité des rayons leur fait prendre à chacune une route différente et les éloigne plus ou moins du plan où ils se tenaient tous après l'action du premier prisme. Ils forment ainsi une nouvelle image spectrale inclinée par rapport au spectre primitif. L'expérience peut être variée d'une façon élégante, à l'aide de deux

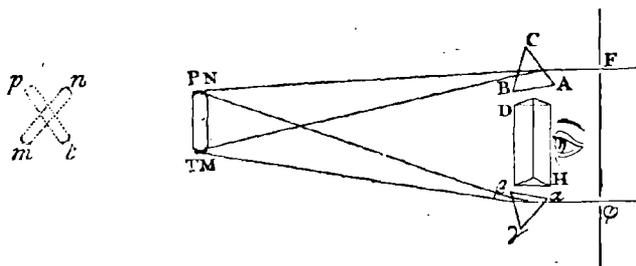


Fig. 9. — Expérience des trois prismes de Newton.

trous et de deux prismes disposés parallèlement mais inversement, et permettant de projeter au même endroit, sur un écran, deux spectres inverses, le rouge de l'un recouvrant le violet de l'autre et *vice versa*. Dans cette bande très lumineuse de couleurs pâles on ne retrouve pas facilement les spectres composants; mais vient-on à la regarder à travers un troisième prisme placé par rapport aux premiers dans une direction rectangulaire? aussitôt les deux spectres inclinés apparaissent et semblent se croiser dans leurs milieux. Ainsi un même point (TM) de l'écran, éclairé par deux lumières simples, donne deux images séparées *t* et *m* par le prisme : il en est de même d'un corps coloré en vert par un mélange de jaune et de bleu. Ce sont les premiers exemples de *spectres discontinus*.

Pour séparer convenablement les divers rayons simples d'une lumière composée, Newton donne des règles précises que nous suivons encore. D'abord il faut limiter le rayon incident à l'aide d'un trou très fin ou mieux d'une *fente*. En effet, supposons que la lumière incidente soit composée de 6 rayons de réfrangibilité distincte, on obtiendra avec un trou fin

un spectre ou les 6 images de la source *a, b, c, etc.*, seront séparées. Au contraire, avec des trous plus larges, 2 ou 3 rayons homogènes pourront être mélangés au même endroit (en QR par exemple). Une fente de la largeur du trou fin et ayant sa plus grande dimension parallèle à l'arête réfringente pourra laisser passer 10, 20 fois plus de lumière que ce trou, si elle est 10 ou 20 fois plus haute, et chacune des images sera aussi distincte, seulement elles seront toutes semblables à la fente. De là ces *raies* dont on parle si souvent en spectroscopie.

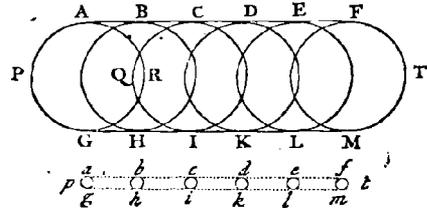


Fig. 10. — Avantage des trous fins pour la pureté des spectres, d'après Newton.

Une seconde condition pour avoir des spectres *purs* (on entend par là des spectres où les couleurs homogènes ne se mélangent pas), c'est de disposer avant le prisme (ou après) une lentille convergente à long foyer, de façon que l'image de la fente fournie par chaque couleur simple aille se projeter sur l'écran.

Si la lentille est à égale distance de la fente et de l'écran, chaque image de couleur simple aura les dimensions mêmes de la fente, un millimètre de large par exemple, tandis que la largeur de l'espace éclairé par chaque faisceau simple, sans addition de lentille, serait la section par le plan de l'écran d'un cône ayant son sommet à la fente et d'angle égal à celui sous lequel nous voyons le soleil; c'est-à-dire 4 centimètres  $1/2$  à une distance de 5 mètres.

Le système composé d'une fente, d'une lentille et d'un prisme, constitue déjà un *spectroscope* d'un bon usage. Il est singulier que Newton n'ait pas aperçu à son aide les lignes noires du spectre solaire que Wollaston découvrit avec un instrument encore plus grossier, composé d'un simple prisme et d'une fente, à la vérité très fine. Mais Newton, placé devant le problème de la composition de la lumière et porté par son génie mathématique, aussi bien que par une sorte de mysticisme pythagorien, à en chercher la solution dans les nombres, s'occupa bien plutôt d'assigner à chaque couleur une limite idéale que d'en trouver une physique, comme Fraunhofer.

Il partagea l'espace spectral comme une corde de sonomètre, et cela sans motif connu. Il y eut 7 couleurs comme il y a 7 notes :

Violet, Indigo, Bleu, Vert, Jaune, Orangé, Rouge,

et l'*indigo* dut se séparer du bleu de la façon la plus arbitraire. Haüy disait en plaisantant que Newton avait voulu faire *chanter les couleurs*. De fait, si les couleurs sont comparables aux notes de la gamme, c'est à la condition qu'on accepte la théorie des ondulations et qu'on ne divise pas, comme Newton, l'espace spectral obtenu avec un prisme de substance indéterminée en intervalles tels que le violet corresponde à l'intervalle compris entre l'*ut* grave et le *ré* ( $G\lambda$ ), le rouge à l'intervalle entre le *si* et l'*ut* aigu ( $M\alpha$ ), les autres couleurs tombant sur les autres intervalles *ré, mi, fa, sol, la, si*. Voici à ce sujet la figure qui représente la construction de Newton telle qu'elle figure dans son *Optique*.

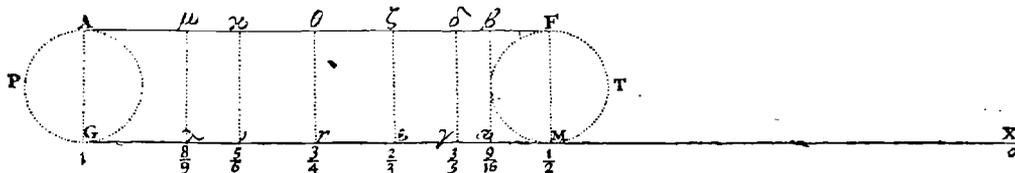


Fig. 41. — Limites des couleurs dans le spectre, d'après Newton.

Il faut dire que Newton attribuait à la longueur du spectre et à la proportion des différentes couleurs une fixité qu'elles ne possèdent pas réellement. Il niait la possibilité de l'achromatisme et croyait que toute déviation produite par réfraction, devait être accompagnée d'une dispersion correspondante, indépendamment de la nature de la substance réfringente. Dès lors, il n'est pas surprenant de le voir attacher une importance exagérée à cette longueur du spectre, que nous savons aujourd'hui ne pas représenter du tout l'intervalle d'octave, et qui ne commence et ne finit là où nous la voyons finir et commencer qu'à cause du peu de sensibilité de l'œil pour les radiations infra-rouges et ultra-violettes.

Newton se faisait de l'origine des couleurs une idée toute différente de

celle d'Euler. Il l'attribuait au phénomène lumineux dit des *lames minces* qu'il avait étudié particulièrement et qui nous semble aujourd'hui le fondement assuré de la théorie ondulatoire. De même que les bulles de savon se colorent de diverses façons selon leur épaisseur, de même, d'après lui, les dernières particules des corps, vraisemblablement transparentes, réfléchissent ou transmettent différentes couleurs <sup>1</sup>. Cette explication ne serait valable que si l'on admettait pour ces dernières particules un diamètre beaucoup plus grand que celui qu'elles possèdent réellement, d'après toutes les autres données physiques.

Quant à la manière dont les couleurs affectent nos sens, Newton professe à ce sujet une théorie qui peut s'adapter parfaitement à celle des ondu-  
lations et que voici : « Les rayons, à proprement parler, ne sont pas colorés. Chez eux, il n'y a rien d'autre qu'un certain pouvoir d'exciter la sensation de telle ou telle couleur. Le son n'est dans le corps sonore qu'un mouvement vibratoire, dans l'air que ce mouvement propagé, mais dans le sensorium c'est une sensation de ce mouvement sous forme de son. De même, les couleurs ne sont dans l'objet qu'une disposition à réfléchir tel ou tel rayon plus abondamment que le reste ; dans les rayons, elles ne sont qu'une disposition à propager tel ou tel mouvement jusqu'au sensorium ; mais dans celui-ci, elles sont la sensation de ces mouvements sous forme de couleur. (*Opticks*, livre I, 2<sup>me</sup> P. Prop. II.)

Nous n'avons pas à nous étendre ici sur la manière dont Newton se représentait un rayon de lumière ; c'était pour lui un courant de molécules isolées, lancées comme des projectiles par la source lumineuse, rebondissant sur les surfaces réfléchissantes, détournées de leur route par la réfraction, et se suivant les unes les autres à des distances très grandes et variables. Les particules qui donnent la sensation du rouge étaient d'une *matière* ou d'une *dimension* différente de celles des particules produisant la sensation du bleu, etc.

1. « *The last parts of almost all natural bodies are in some measure transparent and the opacity of those bodies ariseth from the multitude of reflexions caused in their internal parts.*

« *The transparent parts of the bodies, according to their several sizes must reflect rays of one colour and transmit those of another, on the same ground that thin plates or bubbles do reflect or transmit those rays. And this I take to be the ground of all their colours.* » (*Opticks*, liv. II, pr. II, V.)

Il n'y avait dans ce système aucune place pour la transmutation des couleurs les unes dans les autres, transmutation qui s'effectue cependant par l'intermédiaire des corps fluorescents, ou même par le simple mouvement de la source lumineuse.

De plus, il fallait admettre, pour la théorie de la réfraction, que la vitesse de la lumière était plus grande dans l'eau ou dans le verre que dans l'air, ce qui est contraire à l'expérience. En revanche, on expliquait de la façon la plus simple pourquoi les pigments colorés, éclairés par les rayons du spectre, ne peuvent présenter que les couleurs du rayon qui les frappe ou paraître tout à fait noirs, ce dont Euler ne semble pas s'être préoccupé.

Mais une étude du système de l'émission, système aujourd'hui condamné, nous mènerait trop loin, et nous devons quitter ces considérations théoriques pour reprendre l'histoire des instruments spectroscopiques, car tel est le sujet de ce premier chapitre.

9. Thomas Melvill, mort à 27 ans en 1755, observa certaines flammes avec le système d'un trou rond et d'un prisme. Il obtint quelques résultats à l'aide de cet instrument grossier, mais ne peut évidemment pas être cité parmi ceux qui contribuèrent à la découverte du spectroscopé<sup>1</sup>.

Wollaston, qui vit le premier les raies obscures du spectre solaire, ne se servit pas d'appareils beaucoup plus compliqués. Il regardait une fente mince, éclairée par le soleil, à travers un simple prisme, et remarqua un petit nombre de raies sombres parallèles à l'arête réfringente du prisme et conservant des positions fixes par rapport aux couleurs du spectre, comme si certains rayons d'une réfrangibilité particulière manquaient dans la lumière du soleil. L'image de la fente qu'ils auraient fournie faisant défaut dans le spectre, celui-ci devait en effet être marqué d'un trait noir à l'endroit correspondant. Il étudia de même quelques flammes et l'étincelle électrique<sup>2</sup>.

1. *Observations on Light and Colours.* (Edinburgh Phys. and Lit. Essays, 1752, t. II, p. 12.)

2. *Method of examining refraction and dispersive powers.* (Phil. Trans., 1802, p. 380.)

M. Broch a fait voir depuis qu'on pouvait observer le spectre avec passablement de netteté en appliquant l'œil très près d'un petit prisme de 60 degrés et en regardant sous un angle d'émer-

10. Douze ans après, et sans avoir eu connaissance de ces résultats, un opticien de Munich, Joseph Fraunhofer, voulant déterminer avec soin les indices de réfraction de différents verres pour des couleurs données, monta l'appareil suivant : il façonna un bon prisme de cristal et regarda à travers celui-ci une fente très fine et assez éloignée à l'aide d'une lunette astronomique<sup>1</sup>. Il pouvait amener l'arête réfringente du prisme à être parfaitement parallèle à la fente, et mesurer les positions relatives des rayons incidents et réfractés ; il ne lui restait plus qu'à trouver dans le spectre qui se voyait dans la lunette, des points de repère suffisamment visibles. Il plaça d'abord, derrière la fente, la flamme d'une chandelle et remarqua tout de suite la raie jaune, que nous savons aujourd'hui être due au sodium ; mais cette ligne avec les raies bleues et vertes que fournit la base bleue des flammes carbonées, ne constituaient pas des repères assez nombreux, il observa donc d'autres lumières et étudia surtout celle du soleil ; il porta ensuite ses observations sur celle des étoiles et des planètes, et enfin sur celle de l'étincelle électrique. C'est depuis ce temps que les raies noires du spectre solaire sont appelées *raies de Fraunhofer*, et que les plus grosses sont désignées par les lettres mêmes qu'il leur donna. Nous nous étendrons plus tard sur ces résultats importants ; à présent, l'instrument seulement doit nous occuper : il est excellent et un

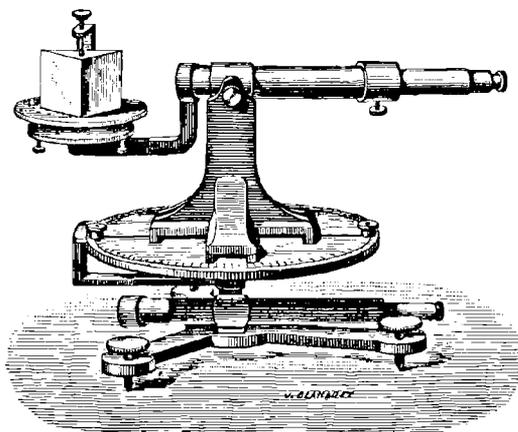


Fig. 12. — Appareil de Fraunhofer.

gence très grand une fente située à 1 mètre. On fait tourner le prisme jusqu'à ce que l'émergence soit telle que l'image virtuelle de la fente soit à la distance de vision distincte. (*Nyt. Magaz. f. Naturvidensk.*, t. IV.)

1. *Bestimmung des Brechungs und des Farbenzerstreuungs-Vermögens verschiedener Glasarten.* (Académie de Munich, 1814-1815, t. V.)

certain nombre de spectroscopes à vision directe qu'on fabrique aujourd'hui, ne possèdent comme lui qu'une fente, un prisme et une lunette.

11. Mathiessen donna, en 1844, un très beau dessin du spectre solaire ; il observait celui-ci avec un prisme et une lentille seulement. Il obtint de bons résultats grâce à la finesse de la fente, dont une des joues était montée sur une vis micrométrique, et à la longueur du foyer de la lentille (45 centimètres). Celle-ci était plan-convexe, *cylindrique*, l'axe du cylindre étant parallèle à l'arête réfringente du prisme A et à la plus grande dimension de la fente ; elle était collée sur le prisme, dans lequel la lumière entrait ainsi sous l'incidence normale ; c'est une condition qu'on a cherché souvent à réaliser depuis. L'action de ce *lentiprisme* sur un faisceau de lumière solaire transmis par une fente mince était de donner une série d'images de la fente correspondant aux différentes couleurs. Il y avait



Fig. 13. — Lentiprisme de Mathiessen.

donc production d'un spectre réel qu'on observait par derrière, à l'œil nu ou à travers un verre coloré en bleu ou en rouge. Un petit prisme B, agissant sur les rayons en sens inverse du premier, permettait une vision plus directe, il diminuait naturellement la dispersion. La simplicité de l'instrument, sa faible dispersion et l'absence d'oculaire permettaient d'avoir beaucoup de lumière et de distinguer des raies bien au delà du spectre de Fraunhofer<sup>1</sup>.

12. Enfin en 1854, dans le cours de ses recherches de Photométrie<sup>2</sup>, Mason se servit d'un véritable spectroscopie en tout semblable à ceux que nous possédons maintenant, et sauf en ce qui regarde l'échelle, à celui de Bunsen et Kirchhoff. C'est un Goniomètre de Babinet portant au foyer de la

<sup>1</sup> Voyez le *Cosmos*, 1855, t. II.

<sup>2</sup> *Annales de chimie et de physique*, t. XI, p. 385.

lunette collimatrice une fente au lieu d'un réticule. Les rayons qui traversent la fente sont rendus parallèles par une première lentille, puis, après avoir été dispersés par un prisme P, ils sont concentrés par une seconde lentille de façon à donner un spectre réel qu'on observe à la loupe (L). C'est l'instrument de Fraunhofer avec cette différence que la fente semble placée à l'infini. Lorsqu'on fait tourner le prisme et une des lunettes jusqu'à ce que l'angle compris entre celles-ci soit le plus grand possible, ou ce qui revient au même, jusqu'à ce que la *déviatiou soit minima*, la lecture de l'angle de déviation D donnera facilement, à l'aide de la formule

$$\frac{\sin \frac{1}{2} (\alpha + D)}{\sin \frac{1}{2} \alpha}$$

(dans laquelle  $\alpha$  désigne l'angle réfringent du prisme), l'indice  $n$  de la matière de celui-ci, pour la couleur qui se trouve au milieu de la partie de l'image spectrale vue dans la lunette. Si le milieu du champ est marqué par un réticule et si l'on amène l'image de chaque raie successivement

sous le réticule, on pourra déterminer et désigner chaque raie par l'angle des lunettes ou par l'indice qui lui correspond. Pourvu qu'on ait toujours un prisme de même matière et de même angle, on obtiendra toujours des résultats absolument comparables. Ces mesures de déviations angulaires constituent, encore aujourd'hui, le moyen le plus précis pour dessiner un spectre, c'est-à-dire pour enregistrer avec exactitude la position relative de ses raies. Malheureusement, pour que les mesures fussent comparables, il

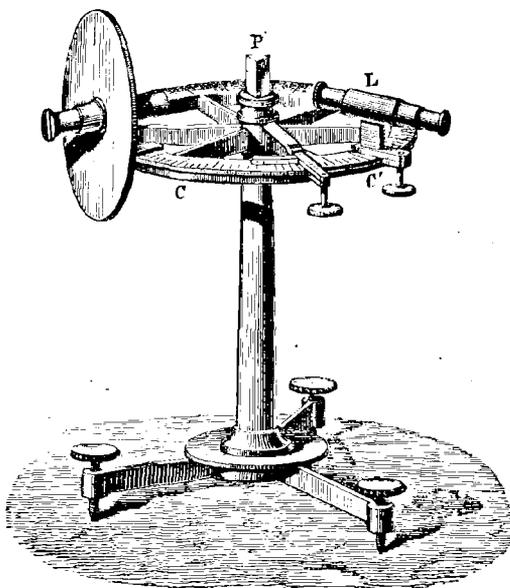


Fig. 14. — Spectroscopie de Masson.

faudrait que l'on eût affaire à des prismes identiques d'angle et de substance et même que la température ne variât pas. Or il n'est guère possible de rencontrer et encore moins de fabriquer à volonté des prismes de verre ayant exactement les mêmes indices pour les différentes couleurs.

Zantedeschi, en 1856, fit un certain nombre d'expériences sur le spectre solaire et sur les raies qu'on y voit, raies transversales (celles de Fraunhofer) et raies longitudinales — celles qui sont dues aux irrégularités de la fente. Il s'occupa beaucoup des dernières. Son appareil, qu'il appelle *Spectromètre*, n'est qu'un prisme de 50°, placé entre deux lentilles de 1<sup>m</sup>,80 de longueur focale ; au foyer de la première se trouve la fente par où pénètrent les rayons solaires. Le spectre réel est reçu derrière la seconde sur un écran<sup>1</sup>. Cette disposition ne constituait qu'un perfectionnement de l'expérience de Newton ; elle avait déjà été adoptée par l'opticien anglais Simms en 1850.

13. C'est en 1860 que Bunsen et Kirchhoff donnèrent à l'instrument qui nous occupe la forme et le nom qu'il a conservés<sup>2</sup>. Ils adoptèrent complètement le dispositif de Masson, mais ils réussirent à rendre la détermination des raies plus prompte, en faisant tomber l'image spectrale sur celle d'une échelle divisée de position invariable. Pour cela ils utilisèrent comme miroir la face du prisme tournée vers l'observateur. La même lunette qui recevait à travers le prisme les rayons formant le spectre, reçut encore par réflexion sur sa surface d'autres rayons qui fournirent l'image d'une fine division photographiée, vivement éclairée par derrière à l'aide d'une bougie, ou d'une petite flamme de pétrole ou de gaz, et placée au foyer d'une petite lentille. Il y a des inconvénients, au point de vue de l'exactitude, à employer ce procédé sans précautions spéciales, mais c'est le seul qui soit réellement applicable aux recherches chimiques ; il permet de constater rapidement la présence d'un certain nombre de raies dans des places déterminées sans être obligé de faire pour chacune d'elles une mesure d'angle particulière. Le prisme fut placé une fois pour toutes dans la position du minimum de déviation par les rayons moyens, c'est-à-dire

1. *Atti dell' Istituto Veneto*. 20 juin 1856, t. XV, p. 793.

2. *Poggendorff's Annalen*, t. CX, p. 661, et *Annales de chimie et de physique*, 1860.

pour jaune vert; il fut recouvert d'une sorte de chapeau percé de trous pour le passage des rayons, grâce auquel on peut opérer dans une pièce faiblement éclairée, au lieu de la chambre noire des physiciens : un petit prisme à réflexion totale, ou deux appareils semblables croisés comme on

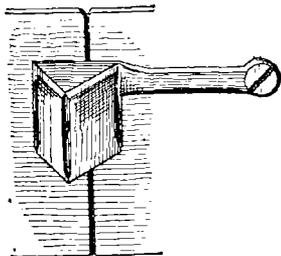


Fig. 15. — Prisme à réflexion pour éclairer la moitié de la fente.

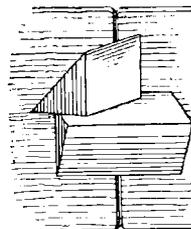


Fig. 16. — Double prisme à réflexion pour envoyer dans la fente la lumière d'une source plus ou moins écartée.

le voit dans la figure 16, celui du dessus pouvant tourner sur l'autre, permirent d'envoyer par le haut de la fente une lumière d'une autre nature que celle qui pénètre directement par le bas et de comparer ainsi facilement deux spectres juxtaposés. L'instrument primitif de Bunsen était

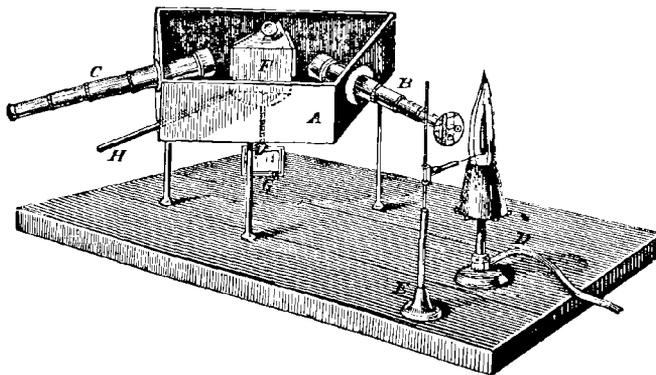


Fig. 17. — Premier Spectroscopie de Bunsen et Kirchhoff

bien plus simple et ne comportait pas d'échelle, le prisme F était creux et rempli d'un liquide réfringent tel que le sulfure de carbone; c'est avec cet instrument rudimentaire que les deux savants fondèrent l'analyse spectrale.

La figure 18 représente le spectroscopie de Bunsen et Kirchhoff tel qu'il se construit aujourd'hui, avec les perfectionnements que Steinheil, Duboscq Laurent, etc., lui ont fait subir. Chaque lunette peut recevoir, à l'aide de vis, un mouvement peu étendu autour d'un axe horizontal; le spectre ou l'image du micromètre peuvent donc être déplacés à volonté en hauteur. La lunette oculaire et celle du micromètre portent des divisions

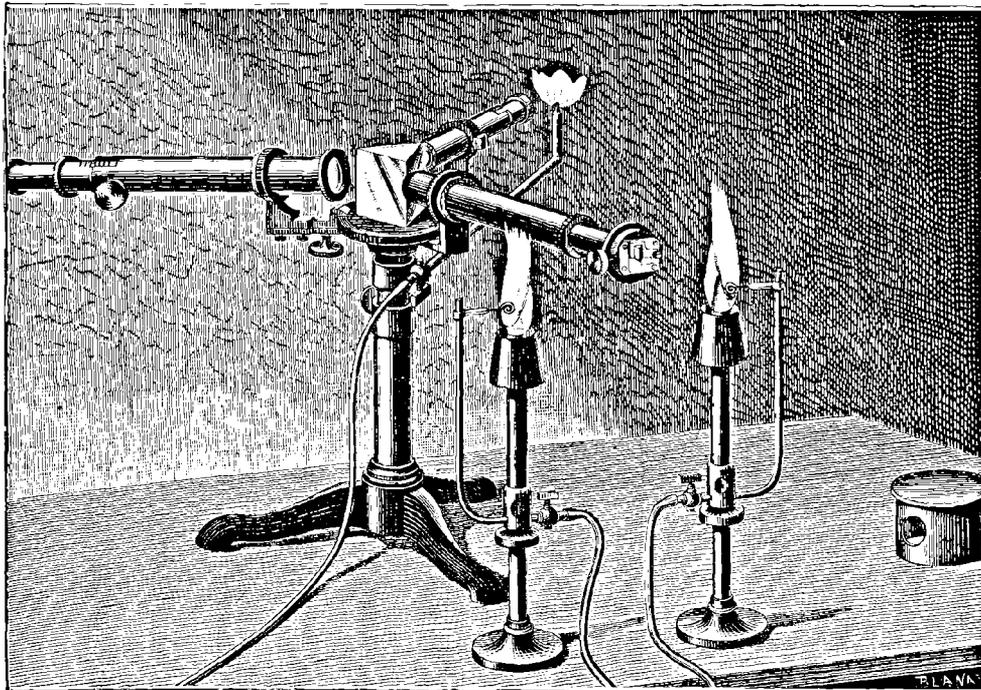


Fig. 18. — Spectroscope de Bunsen et Kirchhoff, modèle actuel.

sur le tirage. La bande photographiée qui représente l'échelle micrométrique est légèrement transparente : elle est éclairée par un bec de gaz qui n'est pas attaché à la lunette, mais au pied de l'instrument. Le prisme peut être remis en place, après qu'on l'a ôté pour le nettoyer, à l'aide d'un repère. La fente est en platine et s'ouvre plus ou moins par un mouvement de coulisse ; la vis qui la fait mouvoir agit contre un ressort antago-

niste qui tend à la fermer; la tête de cette vis porte des divisions micrométriques, qui permettent de définir et de retrouver facilement la largeur de la fente. Enfin la plate-forme peut être exhaussée, le pied de l'instrument étant creux.

Quelque temps après l'introduction en France du spectroscope de Bunsen et Kirchhoff, M. Duboscq qui le construisit le premier à Paris imagina, pour le rendre moins volumineux, de doubler l'action réfringente et dispersive du prisme par une réflexion du rayon sur une de ses faces préa-

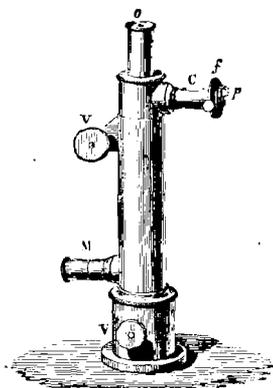


Fig. 19. — Spectroscope vertical de Duboscq.

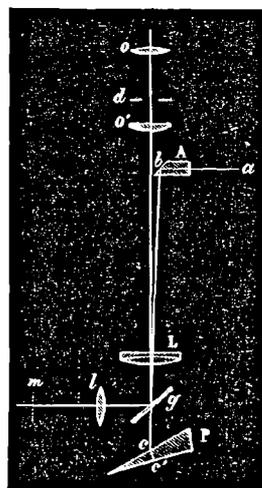


Fig. 20. — Coupe du Spectroscope vertical.

blement argentée. Le rayon dispersé fut alors renvoyé dans la direction du collimateur et il n'existait qu'une lunette. L'appareil était petit et puissant, mais il n'était pas d'un usage fort commode à cause de la position des sources de lumière.

14. Lorsqu'on veut produire un spectre très long, c'est-à-dire très dispersé, afin de voir certains détails qui échapperaient au spectroscope à un prisme, on met deux prismes en succession, la dispersion est alors doublée; on peut même en mettre un plus grand nombre comme Bunsen et Kirchhoff l'ont fait pour la première fois. Nous donnons la figure du pre-

mier spectroscopie polyprismatique construit : la lumière, traversait trois prismes de  $45^\circ$  suivis d'un prisme de  $60^\circ$ . La lunette B grossissait quarante fois environ. C'est avec cet instrument que fut exécuté le dessin du spectre solaire par Kirchhoff. Dans ces appareils il est indispensable de disposer les prismes d'une façon différente pour l'observation des diverses parties du spectre, car chacun d'eux pour être traversé d'une façon régulière par un faisceau coloré doit être dans la position de la déviation minima correspondant à cette couleur particulière. Pour cet objet les prismes peuvent

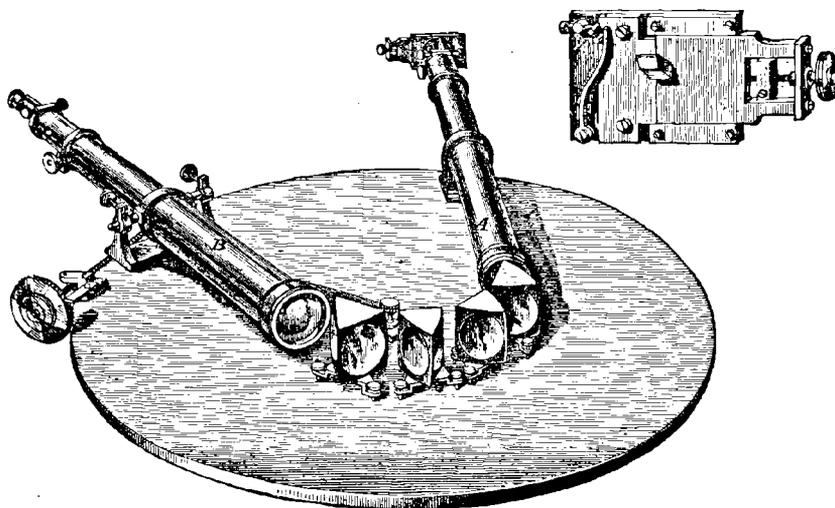


Fig. 21. — Spectroscopie à 4 prismes de Bunsen et Kirchhoff.

tourner autour d'un axe vertical; on commence par n'en placer qu'un seul, — celui qui est le plus rapproché de la lunette collimatrice. Il est facile, en observant le spectre à l'aide de la seconde lunette et en faisant tourner le prisme dans un sens ou dans l'autre, de trouver une position de celui-ci pour laquelle telle ou telle couleur, caractérisée par telle ou telle raie, s'écarte de sa position sous le réticule et se déplace du côté du violet, aussi bien dans le cas où la rotation du prisme s'opère de droite à gauche que dans celui où elle s'opère de gauche à droite. La déviation minima est alors atteinte : on fixe le premier prisme dans cette position et l'on place

le second, puis on recommence pour celui-ci une opération semblable et ainsi de suite jusqu'au dernier. Le spectroscope est alors réglé pour une couleur donnée. Il est bon de graver, sur la plate-forme qui supporte les prismes, des traits de repère permettant de retrouver facilement la position des prismes pour chaque couleur.

La lunette oculaire se meut sur un cercle divisé. Elle est conduite par une vis micrométrique. Les lectures se font en amenant chaque raie sous la croisée des fils du réticule et en notant la division du limbe et la fraction de tour de la vis qui correspond à chaque position de la lunette. Elles peuvent encore s'effectuer à l'aide de l'échelle photographiée, mais le spectre devient plus long que cette

échelle; il faut alors la changer souvent de place. On adopte souvent dans les spectroscopes à forte dispersion un micromètre *oculaire* qui, s'il ne permet pas de relever la position de toutes les lignes d'un

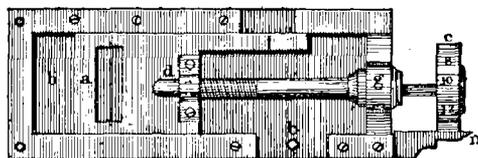


Fig. 22. — Micromètre oculaire.

spectre à la fois, donne du moins avec une grande précision la distance entre deux raies visibles en même temps dans l'instrument. C'est un fil vertical tendu sur un cadre *a* mobile horizontalement, lequel est en rapport avec une vis micrométrique *dc*. Ce fil est au foyer de l'oculaire.

15. Plusieurs constructeurs anglais ont cherché un dispositif mécanique permettant de mettre à la fois tous les prismes à la déviation minima, sans qu'il soit nécessaire de s'en préoccuper et rien qu'en dirigeant la lunette sur telle ou telle partie du spectre. Les instruments portant cette addition importante sont extrêmement commodes, mais si l'on fait des lectures à l'aide de l'échelle photographiée de Bunsen et Kirchhoff, ou autrement, on s'aperçoit que, sous l'influence du temps, les mêmes raies ne tombent pas toujours exactement aux mêmes divisions, à cause de l'imperfection nécessaire des organes mécaniques. Comme un grand nombre de questions d'analyse spectrale se décident, non par des évaluations numériques absolues, mais par de simples comparaisons, cet inconvénient a moins d'importance qu'on ne pourrait le croire. D'ailleurs la mise au minimum à la main,

employée d'abord par Bunsen et Kirchhoff, donne encore moins de précision. Voici le dispositif de M. Browning<sup>1</sup>. Chaque prisme est lié aux prismes voisins par des charnières aux extrémités de sa *base*, de plus les mouvements de cette base sont assujettis par des glissières à cette condition que la perpendiculaire élevée sur son milieu passe constamment par le centre de

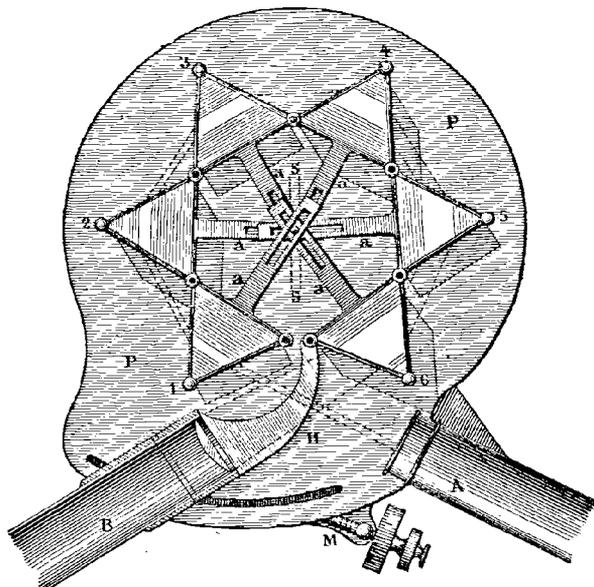


Fig. 25. — Spectroscopie automatique de M. Browning.

la plate-forme. L'ensemble des bases sur ce plan formera donc toujours ce qu'on appelle une ligne brisée régulière, ayant tous ses angles égaux, et si, pour un certain rayon, l'incidence sur le premier prisme est celle qui convient à la direction minima, on n'aura qu'à amener le second dans une position telle que le rayon sorti du premier prisme le rencontre sous le même angle, pour que tous les autres se trouvent rencontrés par ce rayon sous le même angle, et par conséquent aussi dans les positions de la déviation minima. Un ajustement particulier permet à la lunette oculaire, qui entraîne dans son mouvement toute la chaîne des prismes, de recevoir

1. *Monthly Notices of the Roy. Astron. Society*, 1870, t. XXX, p. 198.

toujours dans la direction de son axe le rayon émergent. Cette lunette est

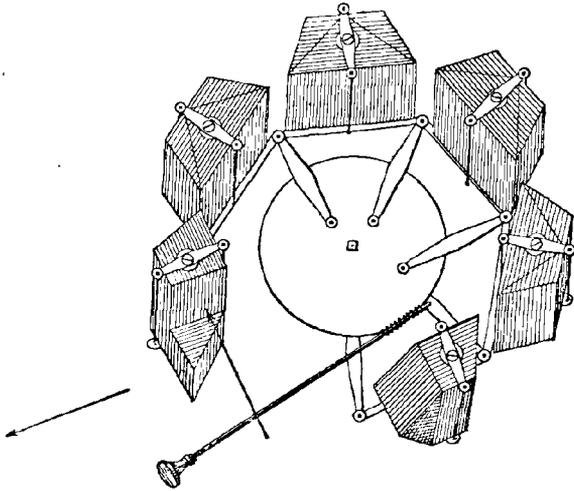


Fig. 24. — Série des prismes composés de M. Grubb avec mise au minimum automatique.

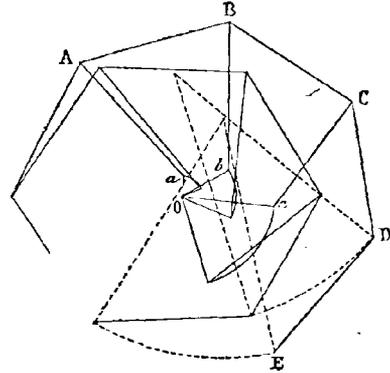


Fig. 25. — Mouvement des prismes dans la mise au minimum automatique (Grubb).

conduite dans ses déplacements par une vis micrométrique : les lectures se font à l'aide de celle-ci.

16. M. Grubb a résolu le problème qui nous occupe d'une façon un peu différente<sup>1</sup>. Les deux lunettes restent fixes et les prismes sont *composés*, expression dont nous verrons bientôt la signification. La lumière les traverse deux fois, la première dans leur partie supérieure, la seconde au-dessous : un prisme à double réflexion totale amène le rayon dans le nouveau plan horizontal comme on le voit dans la figure 26, qui se rapporte aussi au dispositif de M. Cornu que nous décrirons dans un instant. Les sommets de la ligne bri-

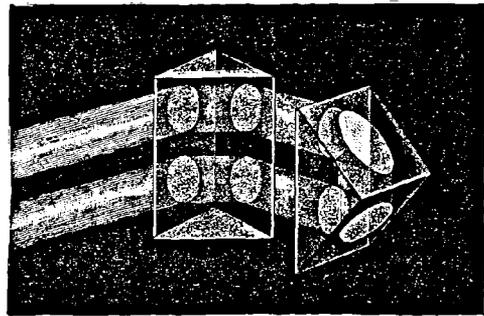


Fig. 26. — Retour des rayons.

1. *Monthly Notices of Roy. Astron. Society*, t. XXX, p. 36.

sée ABCDE, formée par les bases des prismes, sont liés par des tiges de métal à des pivots fixés à différents endroits *abc*, sur une platine circulaire à laquelle on peut donner un mouvement de rotation autour de O, à l'aide d'un pignon à tête divisée. Lorsqu'on fait tourner celui-ci, les divers pivots décrivent des arcs plus ou moins grands et déplacent de quantités à *peu près* proportionnelles les sommets de la ligne brisée ; les deux derniers,

devant décrire à *peu près* un arc de cercle, sont simplement attachés à des tiges reliées à deux pivots fixes. Comme on le voit, le mouvement des prismes n'est pas rigoureusement celui qu'on cherche à produire, mais on n'emploie que des tiges articulées et les articulations sont peu nombreuses : de là une précision qu'on attendrait en vain des glissières.

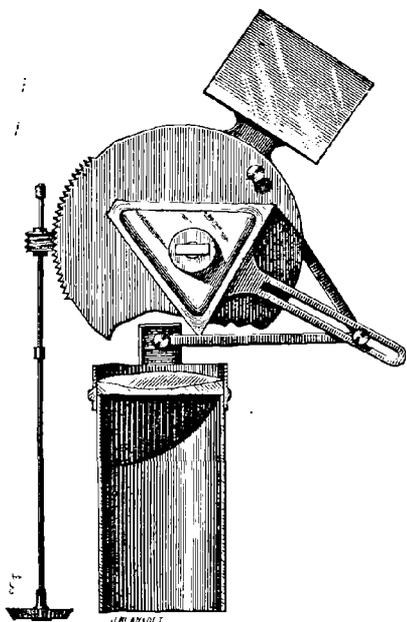


Fig. 27. — Prisme et miroir double du spectroscope de M. Cornu.

M. Cornu a employé avec succès une disposition analogue. La lunette collimatrice est à foyer très long, et assez grosse pour recevoir le faisceau de retour, et fonctionner aussi comme lunette oculaire ; un petit prisme à réflexion totale permet à l'observateur de n'être pas gêné par le faisceau incident qui, grâce à lui, entre dans la lunette par le côté. Quant au prisme à double réflexion totale, il est remplacé par deux glaces argentées ; l'un

ou l'autre de ces organes se meut autour de l'axe de rotation du prisme en décrivant des arcs doubles de ceux décrits par le prisme lui-même.

M. Thollon a imaginé dans ces derniers temps un instrument polyprismatique très puissant dans lequel les rayons traversent tous les prismes dans la position de la déviation minima ; comme cet appareil a aussi pour but de rendre le rayon réfracté parallèle au rayon incident, nous en parlerons dans un instant, en même temps que de spectroscopes à *vision directe*.

17. Le premier de ceux-ci a été employé par M. Janssen, qui, mettant à profit un dispositif d'Amici, accola 3 prismes de *crown* et 2 de *flint* dans l'ordre représenté par la figure 28, c'est-à-dire les flints agissant en sens inverse des crowns. Il obtint de la sorte un prisme *compensé* au point de vue de la déviation des rayons moyens, mais non pas au point de vue de celle des autres rayons. L'appareil disperse donc encore ; il est facile de s'en convaincre, d'après la comparaison des valeurs relatives des indices

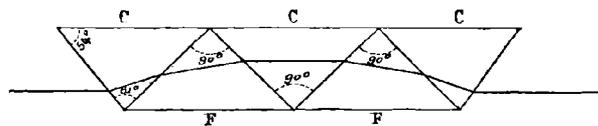


Fig. 28. — Prisme compensé ou à vision directe (Janssen).

des diverses couleurs, pour le flint et le crown. Mais le spectroscopie qu'on forme avec lui peut être dirigé vers la source de lumière comme une lunette ordinaire. C'est la solution d'un problème inverse de celui de l'achromatisme <sup>1</sup>.

La possibilité d'employer, entre les crowns, des flints excessivement lourds, qui s'altéreraient à l'air, a même permis de construire des prismes

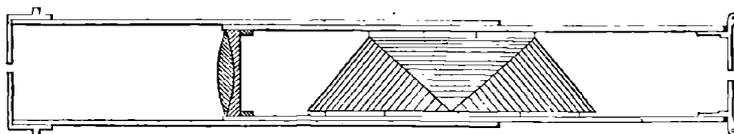


Fig. 29. — Spectroscopie de poche à vision directe (Browning).

à un seul flint. Telle est la disposition adoptée dans ces petits instruments où il n'existe qu'une lentille, comme dans le lentiprisme, et qui sont excellents pour observer rapidement des spectres très caractérisés et peu compliqués comme les spectres d'absorption. Nous donnons ici le dessin d'un de ces spectroscopes de poche.

Par une simple raison de symétrie, l'on voit que la direction des rayons doit être, dans l'intérieur du prisme central, parallèle à sa direction d'en-

1. *Comptes rendus*, 1862, t. LV, p. 575.

trée et de sortie. Un prisme compensé, coupé dans son milieu par un plan bissecteur de l'angle réfringent, sera donc encore à vision directe. Il aura

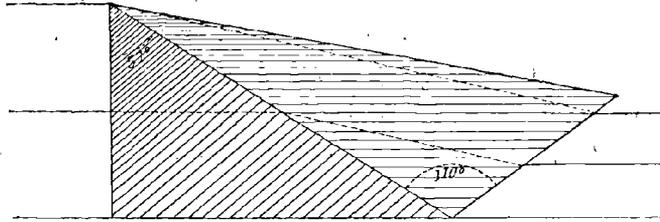


Fig. 50. — Demi-prisme amplifiant de M. Christie.

en outre certains avantages qui l'ont fait préférer par M. Christie <sup>1</sup>. L'on verra plus loin la discussion qui a amené ce savant à adopter cet appa-

reil dispersif. Voici la figure d'un *demi-prisme* à vision directe, dans lequel la lumière entre normalement du côté du flint et d'où elle sort dispersée, mais ramenée dans le voisinage de la direction d'incidence, par l'action compensatrice du crown; le flint est excessivement dispersif (sa densité est de 5); les angles sont de 57° pour le flint et de 110° pour le crown; on n'a pas jugé nécessaire de donner à celui-ci une

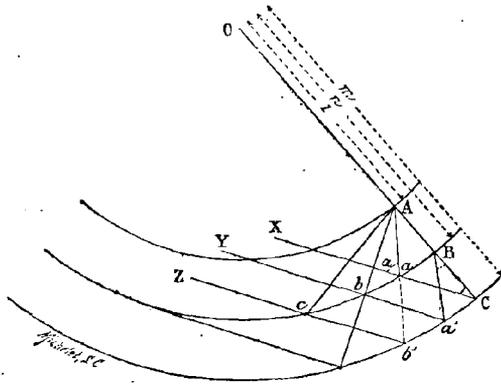


Fig. 51. — Construction de M. Radau pour déterminer l'angle des crowns extrêmes d'un système de prismes à vision directe.

section égale à celle du flint, le faisceau, rejeté du côté de la base du flint, ne remplit même pas le prisme de crown tout entier. Le faisceau est condensé, et l'appareil dit *amplifiant*, car il agit comme une lentille cylindrique; un semblable demi-prisme disperse d'une façon tout à fait exceptionnelle, et permet de construire sur le modèle des spectroscopes

1. *Proceedings of the Royal Society*, 1877, t. XXVI, p. 23.

de poche dont nous venons de parler des appareils-*fort* portatifs et *fort* puissants. L'inclinaison des rayons par rapport aux surfaces exige, il est vrai, pour celles-ci une perfection de taille assez difficile à atteindre. On peut, en faisant tourner le demi-prisme autour d'un axe parallèle à l'arête réfringente, faire passer toutes les parties du spectre devant le regard.

M. Radau<sup>1</sup> a donné une règle intéressante pour trouver, dans un système de prismes à vision directe et par une simple construction graphique, l'angle réfringent  $\alpha$  des prismes extrêmes de crown, les autres prismes, flint et crown, ayant des angles égaux à  $\beta$ . Traçons trois circonférences concentriques de rayons  $OA = 1$ ,  $OB = n$  (indice du crown)  $OC = m$  (indice du flint). Par les points B et C menons des droites  $Ba'$  et  $Ca$  qui fassent avec OC des angles égaux à la moitié de l'angle réfringent  $\beta$ , du prisme ou des prismes intermédiaires. Prolongeons  $Ca$ , l'angle  $AaX$  sera l'angle  $\alpha$  cherché, si la combinaison n'a que 5 prismes. En a-t-elle 5, menons  $a'b$  parallèle à  $Ca$  et prolongeons  $a'b$ . L'angle  $AbY$  est l'angle demandé.  $AcZ$  serait celui correspondant à l'emploi de 7 prismes. Quand il n'y a pas de solution physique, on en est averti par ce fait, que la ligne tracée ne rencontre plus la circonférence<sup>2</sup>.

1. *Les Mondes*, 1863, t. III.

2. Voici l'explication de cette construction. Donnons d'abord, d'après M. Radau, la manière de construire la direction d'un rayon après une réfraction à travers une surface, ou deux réfractions à travers un prisme d'indice  $n$ . Décrivons autour du point d'incidence deux cercles de rayons 1 et  $n$ ; prolongeons le rayon incident. Il coupe la circonférence de rayon 1 au point A. Par ce point, menons une perpendiculaire à la surface d'incidence MN. Cette ligne rencontrera la circonférence de rayon  $n$  en B, et OB sera la direction du rayon dans le milieu réfringent.

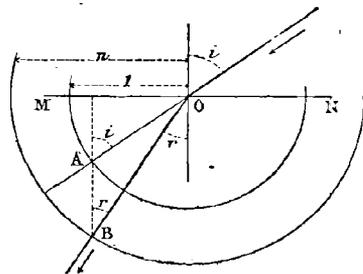


Fig. 32. — Construction d'un rayon réfracté.

En effet, on a dans le triangle AOB, en vertu de la proportionnalité des côtés aux sinus des angles opposés,

$$\frac{\sin OBA}{OA} = \frac{\sin OAB}{OB},$$

c'est-à-dire

$$\frac{\sin r}{1} = \frac{\sin i}{n}, \quad \text{ou} \quad \sin i = n \sin r.$$

Voulons-nous déterminer la direction du rayon qui sortirait par une face inclinée, PQ par exemple

## 18. Tout récemment, la vision directe a été obtenue au moyen d'un ap-

(le rayon véritable lui serait parallèle et sortirait du prisme par le point d'émergence déjà déterminé); par le point B menons une perpendiculaire à PQ, elle rencontrera la circonférence de rayon 1 en C, et OC sera la direction cherchée. En effet, en vertu de considérations semblables aux précédentes :

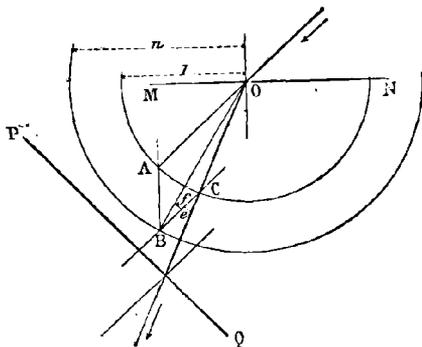


Fig. 55. — Construction de la direction du rayon réfracté à travers un prisme.

$$\frac{\sin \angle OCB}{OB} = \frac{\sin \angle OBC}{OC}, \quad \text{et} \quad \frac{\sin e}{n} = \frac{\sin f}{1}.$$

d'où

$$\sin e = n \sin f.$$

Inutile de faire remarquer que si le milieu où se fait l'émergence avait un indice  $m$  différent de 1, on aurait la nouvelle direction par une construction analogue, en se servant d'une circonférence de rayon  $= m$ .

Considérons maintenant un système de prismes de flint et de crown, tous de 90 degrés, sauf les extrêmes dont l'angle  $\alpha$  est à trouver. Le problème qui nous occupe étant résolu, le rayon moyen du spectre entrera dans le prisme compensé sous un certain angle et en sortira parallèlement à sa

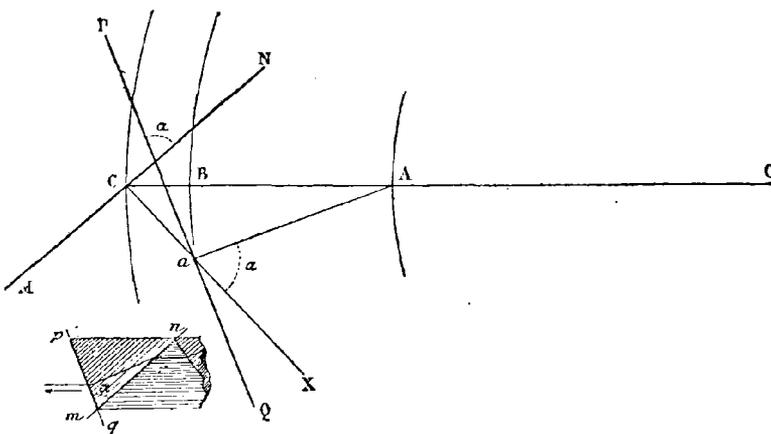


Fig. 54. — Construction de la direction du rayon réfracté à travers un demi-prisme compensé (Radau).

direction primitive. De plus, il franchira le prisme du milieu, selon la même direction, car, comme on l'a dit, tout doit être symétrique à droite et à gauche de ce prisme : il se présentera donc à la face d'émergence de ce prisme sous l'angle de 45 degrés. Nous pouvons ainsi ne nous occuper que de la

pareil très simple, qu'on appelle le *parallépipède* de Zenger<sup>1</sup>. Ce physicien s'est proposé de trouver des mélanges liquides qui aient le même indice de réfraction *moyen* que le verre ou le quartz et des indices très différents pour le rouge ou le violet. Il a opposé deux prismes égaux l'un de verre ou de quartz, l'autre creux et rempli soit d'huile de cassia, soit d'anéthol, dissous dans la benzine et l'alcool absolu dans les proportions de 7 : 2 : 1. Il a formé ainsi un prisme rectangulaire que les rayons jaunes traversent sans déviation, sous l'incidence normale; les rayons rouges et violets peuvent être au contraire très séparés, surtout si l'angle du prisme est très grand; or, rien n'empêche d'employer ces incidences très fortes, à cause de l'indice voisin des deux milieux; la netteté seule peut y perdre quelque chose. Voici quelques résultats obtenus,  $\varphi$  étant l'angle que font à la sortie les rayons rouges (A) avec les rayons violets (II) et  $u$  l'angle des prismes.

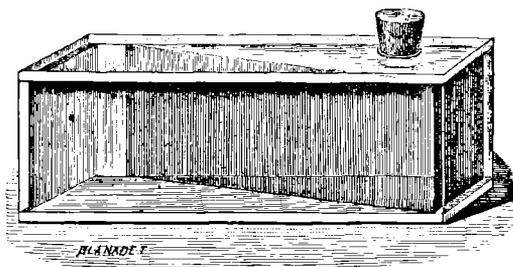


Fig. 55. — Parallépipède de M. Zenger.

moitié du système, et supposant qu'un rayon vienne à se présenter à l'émergence du prisme central sous l'angle de 45 degrés, déterminer sa direction dans le prisme voisin, dans le second, etc., et enfin l'angle  $\alpha$  du dernier prisme par lequel la direction d'émergence devra être parallèle au rayon primitif.

Soit donc un système de trois prismes seulement; celui du milieu est en flint d'indice  $m$ . Le rayon  $OC$  en en sortant par une surface qui se présente sous l'angle de 45 degrés ( $MN$ , par exemple) prendra, dans le crown, la direction  $Oa$  déterminée par la construction précédente; en effet, on a :  $OA = 1$ ,  $OB = n$ ,  $OC = m$ . Il rencontrera alors une surface  $PQ$  et sortira dans l'air dans une certaine direction. Pour que celle-ci soit précisément  $OC$ , il faut que la perpendiculaire que nous élèverons en  $a$  sur  $PQ$  tombe au point  $A$  sur la circonférence de rayon 1. On aura donc la direction de  $PQ$  en joignant  $Aa$  et élevant une perpendiculaire au point  $a$ . L'angle entre  $PQ$  et  $MN$ , c'est-à-dire l'angle  $\alpha$  du prisme, sera aussi celui des normales à ces lignes, c'est-à-dire  $AaX$ .

Pour cinq prismes, le prisme central sera en crown; on partira donc du point  $B$  et on fera la construction indiquée dans le texte. Nous n'insisterons pas.

Si les angles des prismes intermédiaires n'étaient pas de 90 degrés, la construction serait modifiée comme il est dit dans le texte.

1. *Comptes rendus de l'Académie*, t. XCH, p. 1503; it., t. XCH. p. 429.

*Quartz.* — *Anéthol, benzine, alcool dans le rapport : 7 : 2 : 1.*

$u$	$\varphi$
60°	4° 51'
70°	7° 41'
75°	10° 28'
80°	19° 54'

*Crown (de Bontemps).* — *Huile de cassia, benzine.*

60°	6° 48'
80°	24° 54'

*Crown.* — *Anéthol, benzine, alcool, huile de cassia.*

60°	7° 20'
70°	11° 12'
75°	14° 57'
80°	21° 28'

Avec des incidences encore plus fortes, le rouge, puis l'orangé, le jaune, etc., peuvent être rejetés par réflexion totale, et, si l'on considère le soleil à travers l'instrument, les rayons bleus seuls arrivent à l'œil. En plaçant le parallélépipède dans une lunette, on voit donc une image monochromatique de l'astre, et en supprimant dans celle-ci, à l'aide d'un écran circulaire, la partie due au globe solaire, on aperçoit directement et à la fois toutes les protubérances. (Voir Chapitre IX.)

19. Dans la note même où il décrivait le premier spectroscopie à vision directe, M. Janssen donnait les détails de construction d'un autre appareil imaginé pour atteindre le même but et dans lequel il mettait à profit le phénomène de la réflexion totale. Après la lunette collimatrice, et après un prisme de flint ordinaire, il avait fait disposer un prisme de crown à réflexion totale, taillé sous un angle tel que les rayons dispersés par le premier prisme y pénétraient normalement à la face d'entrée, s'y réfléchissaient et étaient transmis normalement à la face de sortie, dans une direction parallèle à l'axe du collimateur. Un second système de deux prismes, crown et flint, parfaitement semblable au premier et disposé d'une façon symétrique, avait pour effet de doubler la dispersion du faisceau et de le faire sortir dans le prolongement même de l'axe du collimateur. Chaque

prisme de flint était solidaire avec son prisme de crown et une vis de rappel réglait les mouvements des deux systèmes de prismes, de telle sorte que les prismes actifs se présentassent toujours dans la position du minimum de déviation. Voici la figure d'un appareil à peu près semblable construit par M. Duboseq sous le nom de lunette-spectre.

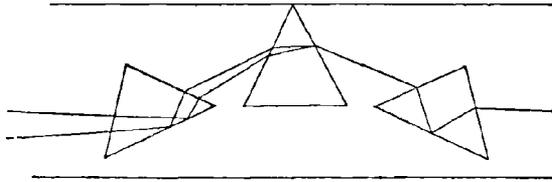


Fig. 56. — Prismes de la lunette-spectre de Duboseq.

M. A. Herschel a trouvé, dans l'emploi du même principe de la réflexion totale, un autre moyen de produire la vision directe. Un prisme rectangulaire de flint, de  $20^{\circ} 5'$ , possède la propriété de réfléchir deux fois dans son intérieur et de réfracter finalement, dans une direction parallèle à sa direction primitive, un faisceau qui le frappe sous l'incidence de  $45^{\circ}$ . Un couple de semblables prismes F, F permet même d'amener le rayon émergent dans le prolongement du rayon incident<sup>1</sup>.

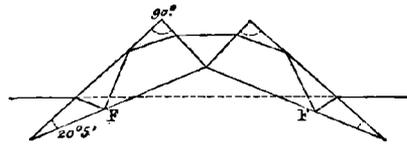


Fig. 57. — Couple de prismes permettant d'obtenir, par des réflexions intérieures, la vision directe. (A. Herschel.)

20. La vision directe est obtenue aujourd'hui d'une façon absolue dans l'instrument de M. Thollon, qui est vraisemblablement le plus parfait qu'on ait construit. Tous les prismes sont *composés*, et leurs angles choisis de telle sorte que la perte de lumière soit réduite au minimum.

Nous avons vu déjà que M. Grubb employait une association de prismes de flint et de crown, très différente de celle qui produit la vision directe, l'angle réfringent du prisme total étant du même côté que l'angle réfringent du flint au lieu d'être tourné du côté opposé<sup>2</sup>. L'avantage qu'on trouve à cette disposition est de pouvoir employer pour le flint un angle très considérable, sans craindre une perte trop grande par réflexion à la face

1. *Les Mondes*, janvier 1865, t. VII, p. 152.

2. M. Rutherford a aussi construit des prismes qui sont à la fois composés et seulement partiellement composés.

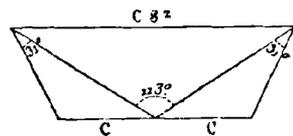


Fig. 58. — Prisme composé, crown et sulfure de carbone. (Thollon.)

d'entrée. M. Thollon a cherché par le calcul la valeur des angles les plus avantageux, et il est arrivé à faire construire des appareils d'une puissance extraordinaire, surtout en remplaçant le flint par le sulfure de carbone<sup>1</sup>.

L'angle réfringent du prisme interne est de 90 degrés pour le flint, et de 113 degrés pour le sulfure de carbone; l'angle opposé du prisme de crown est de 18 degrés dans le premier cas et de 51 degrés dans le second.

Outre ces perfectionnements, dus au pouvoir dispersif considérable des prismes, l'instrument de M. Thollon en présente encore de très importants. Il est à vision directe. Le faisceau lumineux, à sa sortie du collimateur, pénètre dans un prisme composé (A), à sa partie supérieure;

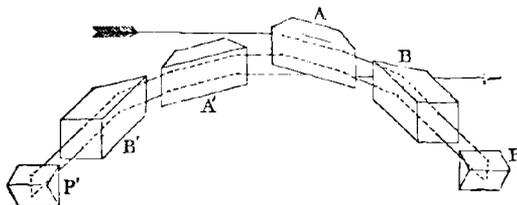


Fig. 59. — Marche d'un rayon de lumière dans le spectroscopie de M. Thollon.

il traverse ensuite un demi-prisme (B) et est amené à un niveau plus bas par une double réflexion comme dans l'appareil de Grubb; il repasse alors dans les mêmes prismes et dans une autre série symétrique à la

première, d'où il sort définitivement dans la direction du rayon incident, mais un peu plus bas. Certains instruments possèdent deux prismes à réflexion, pour obtenir la vision absolument directe. Les rayons incidents et émergents sont alors dans le prolongement l'un de l'autre, mais l'absorption est un peu plus considérable. Un système de lames métalliques permet par un jeu de pivots et de coulisses de donner aux bases des prismes la forme d'une ligne brisée régulière comme dans les appareils

1. M. Gassiot, en 1864, enfermait un prisme de sulfure de carbone de 50 degrés entre deux prismes de crown de 6 degrés, disposés comme dans la figure 58; mais la valeur de ces angles montre qu'il était loin de réaliser une dispersion aussi forte, avec autant de lumière, que M. Thollon.

précédemment décrits. Le mouvement de la vis qui dirige les prismes entraîne aussi une bande de papier analogue à celle du télégraphe de Morse. Un trait y est marqué chaque fois qu'on déplace un levier situé à droite de la lunette, dispositif qui permet d'enregistrer facilement les raies.

Un mot maintenant sur la raison d'être des *demi-prismes* que traverse le faisceau au commencement et à la fin de chacune de ses excursions. Dans chacun de ces demi-prismes, le rayon entre, ou sort, normalement à la grande face opposée à l'hypoténuse, de sorte que la direction du rayon

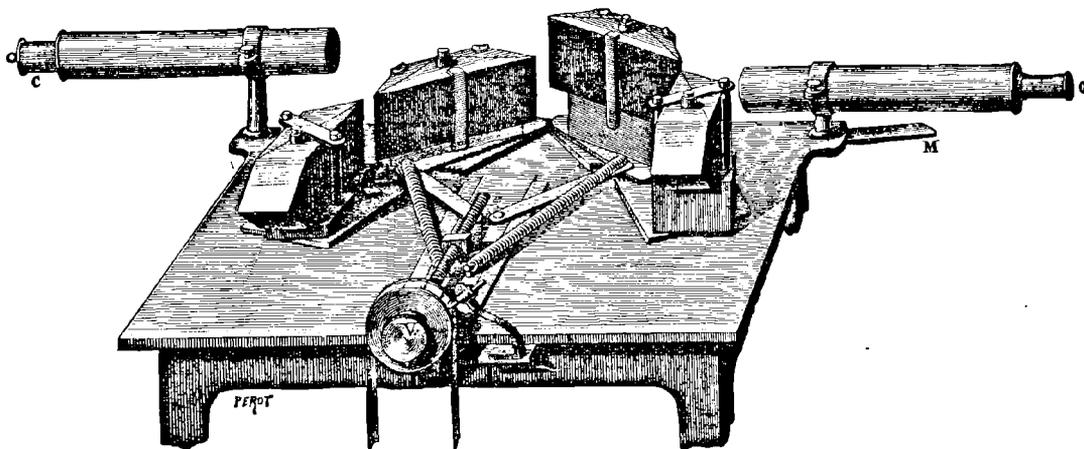


Fig. 40. — Spectroscopie de M. Thollon.

incident ou émergent est absolument celle qu'il aurait si le prisme était complet, c'est-à-dire d'angle double, et si ce prisme était traversé dans la position du minimum de déviation. On sait en effet qu'alors le rayon est, dans le prisme, perpendiculaire au plan bissecteur de l'angle réfringent. Si l'on coupe par un pareil plan le prisme entier, chaque moitié constituera avec le demi-prisme placé en regard ce que M. Thollon appelle un *couple*, et cette espèce particulière de couple dans laquelle l'incidence primitive et l'émergence définitive étant normales, les raies dont l'indice de réfraction diffère de quantités égales sont également séparées : on obtient ainsi un

spectre *normal par rapport à l'indice*. L'instrument de M. Thollon ne contient que des couples semblables.

Voici à ce sujet quelques remarques théoriques sur le mode d'action des prismes dans les spectroscopes. Les unes sont dues à M. Pickering <sup>1</sup>, d'autres, à M. Christie <sup>2</sup> et à M. Thollon <sup>3</sup>.

21. La dispersion prismatique pour une région déterminée du spectre peut être définie par le rapport de la variation infinitésimale de la déviation à la variation correspondante de l'indice de réfraction : elle est proportionnelle à l'intervalle angulaire compris entre deux raies de réfrangibilité extrêmement voisines, comme les deux éléments d'une raie double.

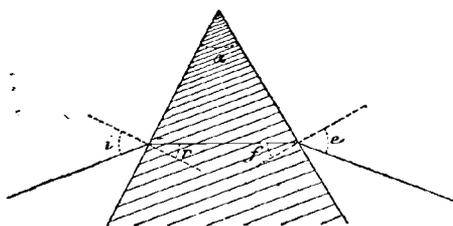


Fig. 41. — Réfraction d'un rayon par un prisme.

Mais on peut mesurer l'angle des deux rayons réfractés, soit en laissant le prisme immobile, soit en le faisant tourner de façon à ce que les deux rayons le traversent successivement

dans la position de la division minima ; de là deux expressions un peu différentes de leur dispersion.

Supposons le prisme d'angle  $\alpha$  et d'indice  $n$ , si  $dn$  est la différence des indices de deux raies infiniment voisines,  $de$  sera leur divergence au sortir du prisme. Soit le cas où celui-ci est traversé par chacun des rayons dans la direction correspondant à la déviation minima. On aura alors

(puisque dans ce cas  $i = e$  et  $r = f = \frac{1}{2} \alpha$ ) :

$$\sin e = n \sin \frac{1}{2} \alpha,$$

et en différentiant cette équation :

$$de = \frac{\sin \frac{1}{2} \alpha}{\cos e} dn = \frac{\tan e}{n} dn,$$

1. *Silliman's Journal of science*, 1868, t. XLV, p. 304.

2. *Proceedings of the Royal Society*, 1877, t. XXVI, p. 9.

3. *Journal de physique de d'Almeida*, 1878, t. VII, p. 141.

d'où

$$\frac{de}{dn} = \frac{\text{tang } e}{n},$$

quotient différentiel qu'on peut appeler la *dispersion* dans le cas examiné et pour une seule réfraction.

Nous n'avons considéré en effet que les variations de la valeur de  $e$ ; comme celles de  $i$  sont forcément égales, on a, pour l'expression de la variation de l'angle  $i + e - \alpha = D$ , compris entre les rayons incident et émergent, variation rapportée aux variations correspondantes de l'indice, c'est-à-dire en définitive pour la *dispersion par le prisme*,

$$2 \frac{de}{dn} = \frac{2 \text{ tang } e}{n}.$$

Voici un tableau dressé par M. Pickering et qui fait voir comment la déviation et la dispersion varient selon l'incidence dans un prisme d'indice = 1,5 :

Angle d'incidence ( $i$ ou $e$ ) . . . . .	0°	15°	30°	45°	56° 19'	60°	75°	80°	90°
$\frac{\text{tang } i}{n}$ (dispersion <sup>1</sup> ).	0	0,179	0,385	0,667	1	1,156	2,488	3,781	∞
$i - r$ (déviation <sup>2</sup> ). .	0°	5° 4'	10° 52'	16° 53'	22° 38'	24° 44'	34° 55'	58° 58'	48° 11'
Déviation réduite à la même unité que la dispersion. . . . .	0	0,231	0,465	0,746	1	1,095	1,542	1,720	2,121

On voit que la dispersion croît bien plus vite que la déviation, à mesure que l'incidence augmente, mais la lumière perdue par réflexion, dans le cas de fortes incidences, ne permet pas de dépasser pour celles-ci une certaine limite, comme nous le verrons tout à l'heure.

22. On peut, avec M. Thollon, se proposer de trouver l'expression de la dispersion dans un prisme d'indice connu, en fonction de l'angle  $\alpha$ , l'incidence, cette fois, demeurant constante. On part de l'équation suivante,

1. Rapportée au seul rayon émergent.
2. Par rapport à la direction du rayon dans le prisme.

qui lie la valeur de  $e$  à celle de  $i$  dans un prisme traversé par la lumière d'une façon indéterminée (dans la section droite) :

$$\sin e = \sin \alpha \sqrt{n^2 - \sin^2 i} - \cos \alpha \sin i.$$

Considérant l'incidence  $i$  comme constante, on a, en différentiant par rapport à  $n$  :

$$\frac{de}{dn} = \frac{\sin \alpha}{\cos e \cos r},$$

quotient différentiel qui est l'expression générale de la *dispersion élémentaire par un prisme* pour une incidence constante<sup>1</sup>. Dans le cas du minimum de déviation ( $r = \frac{1}{2} \alpha$ ), cette équation devient :

$$\frac{de}{dn} = \frac{2 \sin \frac{1}{2} \alpha}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{1}{2} \alpha}}.$$

23. Mais on ne se sert pas uniquement en spectroscopie de prismes au minimum de déviation. Matthiessen, comme nous l'avons vu, employait un

1. Si l'on différentiait l'expression qui donne la valeur de  $\sin e$ , non plus par rapport à  $n$ , mais par rapport à  $i$ , on aurait pour le nouvel accroissement de  $e$

$$\delta e = \frac{\cos i \cos f}{\cos e \cos r} di,$$

et, tandis que  $de$  donnait la distance angulaire de deux raies de réfrangibilité très voisines,  $\delta e$  donnerait leur largeur. En effet,  $di$  représente la largeur angulaire de la fente vue à travers le collimateur, et  $\delta e$  la largeur angulaire de la même fente vue à travers le prisme.

On peut donc appeler *pouvoir de résolution* du prisme le rapport entre la distance et la largeur de deux raies voisines, et ce rapport sera

$$\frac{de}{\delta e} = - \frac{\sin \alpha}{\cos i \cos f} \frac{dn}{di}.$$

Cette expression étant rapprochée d'une des précédentes, c'est-à-dire de

$$de = \frac{\sin \alpha}{\cos e \cos r} dn,$$

on voit que si  $\alpha$ ,  $dn$ ,  $di$  conservent des valeurs constantes, les seules quantités variables sont les produits  $\cos i \cos f$  et  $\cos e \cos r$ ; ce sont des fonctions symétriques qui varient en sens inverse

prisme assez aigu dans lequel le rayon incident entrait normalement. Gibbs et Silliman jeune adoptèrent la même disposition et ils écrivirent à ce sujet « qu'avec un prisme de  $37^\circ$ , une lunette de six pouces et un pouvoir grossissant égal à 6, le spectre obtenu soutenait la comparaison avec celui fourni par un instrument ordinaire pourvu d'un prisme de  $60^\circ$ , de lunettes de 18 pouces de foyer et de 1 pouce et demi d'ouverture. » Ces *demi-prismes* sont aussi employés dans le spectroscope de M. Thollon dont nous avons dit quelques mots. Il importe de se faire une idée nette de leur mode d'action.

M. Christie assimile tout prisme qui n'est pas traversé dans la position

entre les mêmes limites et passent par un maximum identique. Ces maxima sont approximativement  $r = n^2 f$  pour l'une, et  $f = n^2 r$  pour l'autre. Il y a donc, de part et d'autre du minimum de déviation et dans des positions symétriques, un *minimum de résolution* et un *minimum de dispersion*.

Si nous faisons  $di = 1$  et si nous appelons *Pdisp.* le pouvoir dispersif et *Prés.* le pouvoir de résolution, nous aurons :

$$Pdisp = \frac{\sin \alpha}{\cos e \cos r} dn,$$

et

$$Prés = \frac{\sin \alpha}{\cos i \cos f} dn;$$

et en prenant  $\alpha = 50^\circ$ ,  $n = 1,6$ , ce qui représente les conditions expérimentales communes, on aura, pour diverses incidences, les valeurs ci-dessous de *Pdisp.* et *Prés.*

	<i>Pdisp.</i>	<i>Prés.</i>
$i = 90^\circ$	1,054	$\infty$
$r = n^2 f$	1,027	2,501
$i = e$	1,147	1,147
$f = n^2 r$	2,501	1,027
$e = 90^\circ$	$\infty$	1,054

D'où, si l'on passe graduellement de l'incidence rasante à l'émergence rasante, le *Pdisp.* décroît d'abord, passe par un minimum, puis croît jusqu'à l'infini. Le *Prés.* suit une marche précisément inverse, et on remarque qu'il varie très peu depuis le minimum de déviation. On ne gagne donc rien au point de vue de la résolution en diminuant les incidences. On peut faire à ce sujet une expérience démonstrative : on dispose un bon prisme de flint sur la platine d'un spectroscope dans la position du minimum de déviation pour D. La fente est éclairée par la lumière de la soude et juste assez large pour que les deux raies se touchent. Si l'on fait tourner le prisme de façon que l'incidence croisse, on verra les deux raies se séparer, bien que la distance angulaire de leurs milieux diminue. Les raies se confondront en une bande, et la bande s'élargira si l'on fait tourner le prisme en sens inverse. (Thollon, *Comptes rendus*, 1881, t. XCII, p. 128.)

de la déviation minima, c'est-à-dire tout prisme qui n'est pas *isocèle* pour employer son expression, à un appareil dispersif suivi d'une lentille cylindrique qui ferait subir une déviation plus ou moins forte, non seulement aux rayons déjà dispersés, mais encore aux rayons homogènes partis d'un bord ou de l'autre de la fente.

Si l'incidence est plus faible que l'émergence, si elle est normale par exemple ou égale à zéro, à la dispersion proprement dite vient ainsi s'ajouter une dilatation du spectre, accompagnée d'un élargissement proportionnel des raies, qui peut être utilisée de différentes manières, en permettant, soit d'employer un oculaire plus faible, soit même de supprimer tout à fait celui-ci.

Tout le monde sait en effet qu'un prisme a un foyer et qu'il peut agir comme une lentille divergente, en donnant une image virtuelle des corps éclairés par la lumière homogène. Il suffit de regarder une ligne de lumière monochromatique à travers un prisme qu'on tient près de l'œil et qu'on fait tourner plus ou moins, pour trouver une position selon laquelle la ligne paraît parfaitement nette et ramenée à la distance de la vision distincte. Le spectroscopie de Broch, dans lequel on n'emploie pas la lumière parallèle et où il n'y a pas production de spectre réel, est fondé sur ce principe.

Mais en dehors de ce cas exceptionnel, et en considérant seulement les expériences où le faisceau qui vient frapper le prisme est composé de rayons parallèles, on est amené, par la discussion des formules aussi bien que par l'observation des faits, à distinguer la *dispersion*, dans le sens vulgaire du mot, c'est-à-dire la longueur (angulaire) du spectre entre deux raies données<sup>1</sup>, de la *pureté*, qui est le rapport de cette longueur à la largeur (angulaire) des lignes et correspond au pouvoir de résolution de M. Thollon; enfin à introduire la notion du *pouvoir amplifiant* qui représente le rapport de l'épaisseur d'un pinceau monochromatique incident à celle du pinceau émergent.

Dans le cas de prismes au minimum de déviation le pouvoir amplifiant

1. Cette définition diffère un peu de celle de M. Pickering.

est égal à l'unité, et, si on regarde la fente sans paralléliser les rayons avec une lentille, cette fente est vue sans grossissement et à une distance égale à sa distance réelle. Comme un prisme ne peut être au minimum de déviation que pour une seule couleur, on comprend pourquoi, même avec des lentilles absolument achromatiques, on ne peut projeter un spectre un peu long dont toutes les raies soient également *au point*.

Étudions d'abord avec M. Christie la dispersion dans les prismes simples. On a, comme nous avons vu déjà :

$$\sin i = n \sin r, \quad (I)$$

$$\sin e = n \sin f, \quad (II)$$

$$r + f = \alpha. \quad (III)$$

La déviation a pour valeur  $D = i + e - \alpha$ .

Soit  $di$  l'angle de deux pinceaux voisins incidents, et  $de$  l'angle des deux pinceaux émergents correspondants; ces pinceaux ont le même indice :

1° Le *pouvoir amplifiant* sera égal à :

$$m = - \frac{de}{di}$$

On a, d'autre part,  $n$  étant constant, et d'après (I) et (II) :

$$\cot i \, di = \cot r \, dr, \quad \text{et} \quad \cot e \, de = \cot f \, df,$$

et d'après (III),

$$dr = - df,$$

d'où l'on peut écrire

$$m = \frac{de}{di} = - \frac{dr}{di} \cdot \frac{de}{df},$$

ou enfin

$$m = \frac{\cot i}{\cot r} \times \frac{\cot f}{\cot e} = \frac{\cos i}{\cos r} \times \frac{\cos f}{\cos e} = \frac{\text{épaisseur du pinc. incident}}{\text{épaisseur du pinc. émergent}}$$

comme on peut le voir tout de suite en menant les perpendiculaires aux faisceaux incident, réfracté et émergent.

Si l'on appelle

$$m' = \frac{\cot r}{\cot i} \quad \text{et} \quad m'' = \frac{\cot f}{\cot e}$$

les pouvoirs amplifiants de la première et de la seconde surface, on aura :

$$m = \frac{m''}{m'},$$

ou

$$\text{Pouvoir amplifiant du prisme} = \frac{\text{Pouvoir amplifiant de la seconde surface}}{\text{Pouvoir amplifiant de la première surface}}.$$

2° Prenons maintenant  $n$  comme variable, nous aurons d'abord

$$di = \frac{dn}{n} \tan i + \frac{\cot r}{\cot i} dr,$$

et

$$de = \frac{dn}{n} \tan e + \frac{\cot f}{\cot e} df.$$

Si nous appelons

$$\frac{dn}{n} \tan i = \Delta', \text{ la dispersion à la première surface,}$$

et

$$\frac{dn}{n} \tan e = \Delta'', \text{ la dispersion à la seconde surface,}$$

nous pouvons écrire

$$di = \Delta' + m' dr \quad \text{et} \quad de = \Delta'' + m'' df.$$

Mais on a aussi

$$dr + df = 0 \quad \text{et} \quad dD = di + de,$$

d'où, en éliminant  $df$  et  $dr$ ,

$$m'' di + m' de = m'' \Delta' + m' \Delta''.$$

3° La *pureté* à la première surface est égale à :

$$\pi' = \frac{\Delta'}{m'},$$

la *pureté* à la seconde est égale à :

$$\pi'' = \frac{\Delta''}{m''},$$

d'où

$$\pi' = \frac{dn}{n} \text{ tang } r \quad \text{et} \quad \pi'' = \frac{dn}{n} \text{ tang } f,$$

et enfin,

$$m'' di + m' de = m' m'' (\pi' + \pi'').$$

Voyons maintenant quelles seront les relations entre les quantités précédentes pour trois cas fréquemment employés en spectroscopie :

1°  $di = 0$ , ou le collimateur est fixe par rapport au prisme. On a :

$$\Delta = m\Delta' + \Delta'' \quad \text{et} \quad \pi = m'(\pi' + \pi'').$$

2°  $dr = -df = 0$ , ou la lunette et le prisme sont mobiles et un dispositif met constamment le prisme au minimum de déviation. On a :

$$di = \Delta' = m'\pi', \\ de = \Delta'' = m''\pi'' \quad \text{et} \quad dD = \Delta' + \Delta'' = m'\pi' + m''\pi''.$$

3°  $dD = 0$ . La lunette et le collimateur sont fixes, mais le prisme peut tourner. On a :

$$di = -de = \text{angle dont on fait tourner le prisme} = \theta,$$

d'où

$$\theta = \frac{m''\Delta' + m'\Delta''}{m'' - m'} = \frac{m\Delta' + \Delta''}{m - 1} = \frac{\Delta}{m - 1} = \frac{m}{m - 1} \pi.$$

Dans les deux derniers cas, la dispersion et la pureté varient selon la partie considérée du spectre ; elles sont données par la relation du cas premier, en substituant à  $i$ ,  $e$ ,  $r$ ,  $f$ , leur valeur particulière dans l'expression de  $m'$ ,  $m''$ ,  $D'$  et  $D''$ .

Les *demi-prismes*, comme on l'a vu, sont des prismes rencontrés normalement par le faisceau incident, ou bien encore dont le faisceau émerge normalement ; la première de ces deux dispositions augmente encore la divergence des rayons, la seconde la diminue ; de là trois genres de prismes :

les prismes *isocèles*, ou au minimum de déviation, les *demi-prismes amplifiants* et les *demi-prismes diminuants*. L'appareil de Matthiessen et celui de Gibbs étaient des demi-prismes amplifiants.

Pour de tels prismes on a :

$$i = r = 0 \quad \text{et} \quad m' = n,$$

d'où

$$1^{\circ} \text{ Pouvoir amplifiant} = m_1 = \frac{m''}{n} = \frac{\cos f}{\cos e},$$

$$2^{\circ} \text{ Dispersion} \dots \dots = \Delta_1 = \Delta''.$$

et, puisque  $\Delta = 0$ ,

$$\Delta_1 = \frac{dn}{n} \text{ tang } e = m_1 dn \text{ tang } f.$$

$$3^{\circ} \text{ Pureté} \dots \dots = \pi_1 = dn \text{ tang } f.$$

Nous ne parlerons pas ici du demi-prisme diminuant.

Dans les prismes *isocèles*, les relations sont modifiées : on peut les obtenir facilement en considérant le prisme comme formé par deux demi-prismes juxtaposés, le premier diminuant, le deuxième amplifiant.

On a :

$$i = e \quad \text{et} \quad r = f,$$

d'où

$$m' = m''.$$

Il s'ensuit que l'on peut écrire :

$$1^{\circ} \text{ Pouvoir amplifiant} = m_{11} = 1.$$

$$2^{\circ} \text{ Dispersion} \dots \dots = \Delta_{11} = \Delta' + \Delta'' = 2 \frac{dn}{n} \text{ tang } e = 2 m' dn \text{ tang } f.$$

$$3^{\circ} \text{ Pureté} \dots \dots = \pi_{11} = \Delta_{11} = 2\Delta_1.$$

Cette formule de la dispersion diffère de celle de M. Pickering en ce que celui-ci compare l'accroissement de longueur du spectre à la différence des indices : ce qui revient à diviser l'expression de M. Christie par  $dn$ .

Dans le cas du prisme isocèle mis au minimum pour chacune des radiations ( $f = \text{const.}$ ), l'*irrégularité* de la dispersion par rapport à l'indice, c'est-à-

dire, par exemple, le rapport entre le nombre des divisions de l'échelle ( $\Delta_A$  et  $\Delta_H$ ) correspondant à une même variation proportionnelle de l'indice  $\left(\frac{dn_A}{n_A} = \frac{dn_H}{n_H}\right)$  aux environs de la ligne A et de la ligne H, sera donné par la formule :

$$\frac{\Delta_H}{\Delta_A} = \frac{m_H}{m_A} \cdot \frac{dn_H}{dn_A}.$$

Pour les demi-prismes à vision directe, tels que celui décrit à la page 36, le calcul fait voir que ce rapport peut être assez voisin de l'unité.

Dans un cas étudié par M. Christie, on avait, par exemple,  $\frac{\Delta_H}{\Delta_A} = \frac{191}{185}$ , alors que dans un prisme ordinaire de  $60^\circ$ ,

$$\frac{\Delta_H}{\Delta_A} = \frac{153}{135}.$$

24. Nous considérerons maintenant, avec M. Thollon, deux prismes d'angles égaux  $\alpha$  dont les faces, qui se font vis-à-vis, sont inclinées l'une sur l'autre d'un angle égal à  $\delta$ ; on a évidemment

$$\delta = e + i',$$

les lettres accentuées se rapportant au deuxième prisme.

La déviation totale sera

$$D = i + e' + e + i' - 2\alpha,$$

ou, à cause de la relation précédente :

$$D = i + e' + \delta - 2\alpha.$$

Si l'on attribue à  $\delta$  une valeur fixe et déterminée et qu'on fasse varier la position du couple sur le trajet d'un rayon d'une certaine réfrangibilité, il y aura en général deux positions produisant la même déviation, comme dans un prisme. Mais si  $i = e'$ , c'est-à-dire si le rayon traverse l'angle  $\delta$  normalement à son plan bissecteur, on aura atteint la position du *minimum* de déviation relatif au couple. Si par

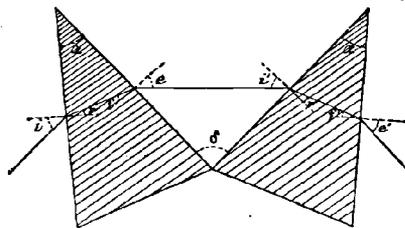


Fig. 42. — Marche d'un rayon dans un couple de prismes.

hasard dans ce cas  $i = e$ , on aurait également  $i' = e' = i = e$ ; ce serait le *minimum minimorum*.

Le couple étant à la déviation minima, le quotient différentiel qui exprime sa dispersion élémentaire et qui était, d'après la définition de M. Thollon,

$$\frac{de}{dn} = \frac{2 \sin \frac{1}{2} \alpha}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{1}{2} \alpha}} \text{ pour le prisme,}$$

deviendra :

$$\frac{de'}{dn} = \frac{2 \sin \alpha}{\cos e' \cos r'} \text{ pour le couple.}$$

L'incidence et l'émergence sont-elles normales, ce qui revient au cas de deux demi-prismes ( $i$  étant  $= e' = 0$ )? on a :

$$\frac{de'}{dn} = 2 \operatorname{tang} \alpha.$$

La dispersion élémentaire est alors indépendante de l'indice, et le spectre est normal par rapport à celui-ci.

Après avoir envisagé ainsi, aussi brièvement que possible, les questions de dispersion et de pouvoir amplifiant des prismes, il nous reste à considérer les pertes de lumière par réflexion ou par absorption qui empêchent de se servir de prismes excessivement obtus ou très nombreux, lesquels donneraient une séparation angulaire des rayons aussi grande qu'on voudrait.

25. On calcule les *pertes par réflexion* d'après les formules bien connues de Fresnel, en supposant que la lumière naturelle incidente peut être regardée comme composée de deux faisceaux d'égale intensité, polarisés à angle droit.

Pour un faisceau d'intensité  $= 1$ , polarisé dans le plan d'incidence, la proportion réfléchi sur la première surface sera :

$$R' = \frac{\operatorname{tang}^2 (i - r)}{\operatorname{tang}^2 (i + r)};$$

la perte par réflexion d'un faisceau semblable polarisé dans un plan perpendiculaire sera :

$$A' = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)},$$

la lumière réfléchiée dans le cas de deux faisceaux d'intensité moitié moindre, c'est-à-dire dans celui d'un faisceau naturel d'intensité = 1, sera

$$\frac{1}{2}A' + \frac{1}{2}B',$$

et la lumière transmise,

$$\frac{1}{2}[(1-A') + (1-B')].$$

Chaque réflexion interne ou externe fera perdre au faisceau la même quantité de lumière; au bout de  $m$  surfaces, la lumière sera réduite à :

$$\frac{1}{2}[(1-A')^m + (1-B')^m].$$

Voici une table dressée par M. Christie, pour un demi-prisme de flint, dans laquelle on trouvera les pertes de lumière à la sortie, pour le rayon rouge A en fonction de l'angle  $f$ .

LUMIÈRE RÉFLÉCHIE A L'ÉMERGENCE (RAYON A)

VALEURS DE	FAISCEAU POLARISÉ DANS LE PLAN		TOTAL
	D'INCIDENCE	PERPENDICULAIRE	
50°	22,4 0/0	0,0 0/0	11,2 0/0
52°	28,9 —	0,5 —	14,7 —
54°	40,5 —	4,8 —	22,7 —
54° $\frac{1}{2}$	45,9 —	8,5 —	27,1 —
55°	52,2 —	12,3 —	32,8 —
55° $\frac{1}{2}$	62,6 —	24,8 —	45,7 —
56°	94,4 —	71,6 —	83,0 —

Pour un autre rayon, plus réfringible par exemple, ces nombres seraient

sensiblement modifiés, et l'on arriverait beaucoup plus tôt au voisinage de la réflexion totale, comme on le voit d'après le tableau suivant :

LUMIÈRE RÉFLÉCHIE A L'ÉMERGENCE (RAYON H)

VALEURS DE $f$	FAISCEAU POLARISÉ DANS LES PLANS		TOTAL
	D'INCIDENCE	PERPENDICULAIRE	
30°	28,5 0/0	0,0 0/0	14,5 0/0
32°	59,1 —	2,5 —	20,8 —
34°	67,1 —	27,7 —	47,4 —

Pour l'angle de 34°, les rayons violets (H) seraient plus de deux fois plus affaiblis que les rayons rouges (A) ; on ne peut donc pas employer, pour les premiers, certaines incidences qui seraient encore très pratiques pour les autres.

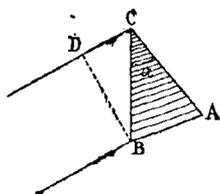


Fig. 45. — Calcul de l'absorption par un prisme.

26. L'absorption par la matière des prismes peut jusqu'à un certain point se calculer ainsi : la longueur totale de verre traversé étant égale à la moitié de la base de chaque prisme multipliée par le nombre  $\nu$  de ceux-ci, la quantité de lumière qui échappe à l'absorption est identique pour des assemblages de prismes où cette longueur est la même. Mais la longueur de la base AB est égale à

$$BC \times 2 \sin \frac{1}{2} \alpha$$

et BC lui-même est égal à  $\frac{BD}{\cos i}$ .

Donc la longueur totale moyenne de verre traversé sera

$$BD \nu \frac{\sin \frac{1}{2} \alpha}{\cos i},$$

et, pour des prismes admettant la même quantité de lumière, c'est-à-dire

où BD est le même, cette longueur est proportionnelle à  $\frac{\nu \sin \frac{1}{2} \alpha}{\cos i}$ .

Mais on a vu plus haut que la dispersion  $de = di$  est proportionnelle à

$$\frac{\nu \sin \frac{1}{2} \alpha}{\cos e} = \frac{\nu \sin \frac{1}{2} \alpha}{\cos i}.$$

D'où, dans des spectroscopes dispersant également et composés de prismes de même matière, quels que soient leur nombre et leur angle, la perte par absorption sera la même.

En somme, toute cette discussion semble amener à cette opinion, que les prismes doivent être d'un angle assez grand pour qu'on puisse en employer le plus petit nombre possible, sans dépasser toutefois 65°, par exemple, pour les prismes isocèles de flint.

Voici un tableau instructif à cet égard ; il est dû à M. Pickering, et donne la déviation, la dispersion et la lumière non réfléchie pour un grand nombre de cas différents, les prismes étant toujours au minimum de déviation.

<b>1° Prismes de 45°</b>				
		1 prisme	2 prismes	10 prismes
Déviation :	{	$n = 1,5$	25° 4'	50° 8'
$D = i - \frac{\alpha}{2}$		$n = 1,6$	30° 30'	61°
		$n = 1,7$	36° 10'	72° 20'
Dispersion :	{	$n = 1,5$	0,935	1,870
$\frac{\sin \frac{1}{2} \alpha}{\cos e}$		$n = 1,6$	0,968	1,936
		$n = 1,7$	1,008	2,016
Lumière transmise :	{	$n = 1,5$	0,916	0,841
$\frac{1}{2} [(1 - A)^m + (1 - B)^m]$		$n = 1,6$	0,862	0,799
		$n = 1,7$	0,859	0,745

<b>2° Prismes de 60°</b>				
		1 prisme	2 prismes	10 prismes
Déviation . . . . .	{	$n = 1,5$	37° 10'	74° 20'
		$n = 1,6$	46° 16'	92° 32'
		$n = 1,7$	56° 26'	112° 52'
Dispersion . . . . .	{	$n = 1,5$	1,512	3,023
		$n = 1,6$	1,667	3,334
		$n = 1,7$	1,899	3,797
Lumière transmise . . . . .	{	$n = 1,5$	0,895	0,811
		$n = 1,6$	0,853	0,748
		$n = 1,7$	0,801	0,681

L'éclat intrinsèque d'une portion du spectre est proportionnel à la lumière transmise et inversement proportionnel à la dispersion. Les nombres donnés comme lumière transmise doivent donc être divisés par la dispersion pour donner l'éclat du spectre. Ces derniers sont donc beaucoup plus petits que les premiers. De là vient qu'on ne peut pas pratiquement dépasser une certaine dispersion, 20 par exemple, lorsqu'il s'agit de la lumière solaire et une dispersion beaucoup moindre quand il s'agit de sources terrestres.

27. Lorsqu'on produit un spectre réel à l'aide d'une lentille de projection ou qu'on l'observe dans un véritable spectroscopé, on remarque le plus souvent que les raies, c'est-à-dire les diverses images de la fente, ne sont pas absolument nettes ni droites; elles sont plus ou moins courbes et tournent leur concavité du côté du violet, leur portion médiane est d'ailleurs plus nette que leurs extrémités; une fente rectiligne, examinée à l'aide d'un prisme tenu près de l'œil, paraît également courbe. Toutes ces aberrations disparaissent si l'on n'utilise que des rayons ayant traversé le prisme selon sa section droite, si l'on opère par exemple avec la lumière absolument parallèle, ou même si la fente est très peu haute et l'objet lumineux très peu étendu. M. Crova a discuté récemment l'origine de ces aberrations en s'appuyant sur les résultats analytiques obtenus par M. Cornu dans son étude sur la réfraction à travers un prisme suivant une direction quelconque<sup>1</sup>.

Considérons avec lui un prisme éclairé par une fente lumineuse monochromatique, et immédiatement suivi d'une lentille de projection. Parmi les rayons transmis par la fente, on peut considérer ceux qui, partis de ses

1. Cornu, *Annales de l'École normale supérieure* [2], 1872, t. I, p. 231. — Crova, *Annales de chimie et de physique* [5], 1881, t. XXII, p. 513. (Nous avons modifié quelques-uns des raisonnements de M. Crova.)

Voici à ce sujet la façon élégante dont M. Cornu représente la déviation, par un prisme, de rayons obliques à la section droite :

« Pour définir la position des ondes de direction quelconque [et ici les rayons lumineux sont perpendiculaires à ces ondes], il suffit de se donner leurs traces sur la section droite du prisme et leur angle avec son arête. Les traces de ces ondes jouissent des deux propriétés géométriques suivantes : 1° L'onde émergente fait avec l'arête du prisme le même angle que l'onde incidente; 2° La loi des sinus s'applique aux traces des ondes sur la section droite, à condition de prendre

deux extrémités se croisent au centre optique de la lentille. Ils font entre eux un angle  $2\theta$  qui sera le double de celui fait par chacun d'eux avec le

pour indice de réfraction (inverse de la vitesse normale), non pas la valeur véritable  $n$ , mais la valeur  $m$  définie par l'équation

$$m = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1) \tan^2 \theta},$$

$\theta$  étant l'angle que fait l'onde incidente et l'onde émergente avec l'arête du prisme. »

La démonstration de la première proposition est fort simple si l'on emploie la construction d'Huyghens, en se bornant à considérer les rayons réfractés par l'arête même du prisme. Construisons en un point de cette arête la sphère du rayon 1 (1 est la vitesse de l'onde dans l'air); menons à

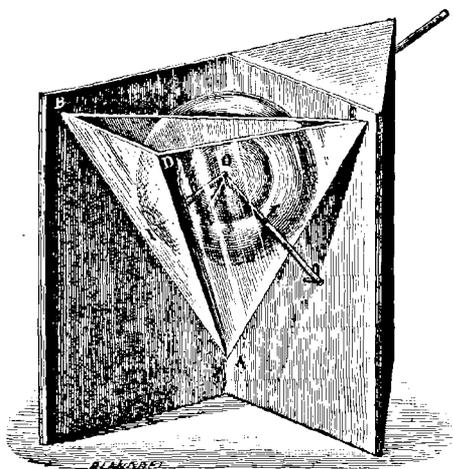


Fig. 44. — Construction du rayon réfracté par un prisme en dehors de la section droite (Cornu).

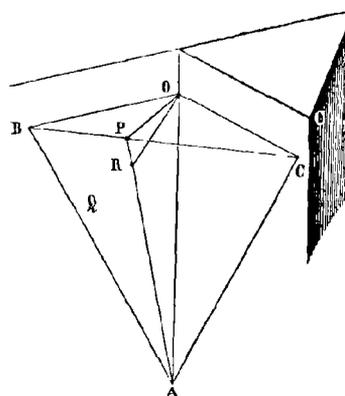


Fig. 45. — Construction du rayon réfracté obliquement par un prisme.

l'extrémité I du rayon lumineux qui la perce, un plan tangent BDA; ce sera l'onde incidente dont nous ne considérons que la trace sur la section droite à la page 10 de ce chapitre, elle coupera l'arête à une certaine distance OA à partir du centre. Cette distance sera  $\frac{1}{\sin \theta}$  si l'on appelle  $\theta$  l'angle de l'onde et de l'arête. Elle coupera le plan de la face d'entrée selon une droite passant évidemment par A, par exemple AB. Par AB menons un plan tangent à la surface d'onde concentrique à la 1<sup>re</sup> sphère, à celle qui correspond au milieu dont est formé le prisme et dont le rayon sera  $\frac{1}{n}$ . Ce sera l'onde réfractée ABC, et le rayon correspondant OR sera la droite qui joint O au point de tangence. Cette onde réfractée coupera elle-même la face de sortie selon une ligne passant aussi au point A, soit AC. Menons un plan tangent à la sphère du rayon 1 et passant par AC, ce sera l'onde émergente et la ligne OE le rayon émergent. L'onde émergente et l'onde incidente passant par le

rayon *médian*, celui qui, parti du milieu de la fente, traverse le prisme dans le plan de sa section droite. Le rayon médian sera dévié par le prisme d'après la formule connue

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} D + \alpha}{\sin \frac{1}{2} \alpha};$$

même point A et tangentes à la même sphère, sont évidemment également inclinées sur la ligne qui joint le point A au point O, c'est-à-dire sur l'arête du prisme.

La deuxième proposition se démontre en calculant le rapport des vitesses normales des traces des trois ondes sur la section droite, rapport qui est celui des perpendiculaires abaissées du point origine O sur ces droites. Soit  $n$  l'indice de réfraction de l'onde plane réfractée ABC, mesuré par l'inverse de la distance OR de ce plan au centre O de la surface d'onde (ici le rayon de la sphère intérieure). On a :  $OR = 1/n$ . On mène la section droite par le point O et il s'agit de déterminer la distance de ce même point O à la trace du plan ABC sur la section droite (fig. 45). D'après le théorème des trois perpendiculaires, il suffit d'abaisser du point R une perpendiculaire sur cette trace et de joindre le point P ainsi déterminé au centre O; la ligne OP est la distance V' demandée.

L'angle POR est évidemment égal à RAO, c'est-à-dire à l'angle que fait le plan d'onde avec l'arête; désignons-le par  $\theta'$ . On a :

$$OP \cos \theta' = OR,$$

ou, ce qui est la même chose :

$$V' \cos \theta' = \frac{1}{n}.$$

Répétant la même construction sur les traces des ondes incidentes et émergentes sur la section droite, on aurait de même, en désignant leur distance au point O par V :

$$V \cos \theta = 1;$$

mais ces trois ondes se coupent au même point A de l'arête, d'où

$$\frac{1}{\sin \theta} = \frac{1/n}{\sin \theta'},$$

d'où

$$\sin \theta' = \frac{1}{n} \sin \theta;$$

donc le rapport

$$\frac{V}{V'} = m = \frac{n \cos \theta'}{\cos \theta},$$

qui joue ici le même rôle que l'indice de réfraction, est égal à

$$\frac{n}{\cos \theta} \sqrt{1 - \frac{1}{n^2} \sin^2 \theta}$$

et finalement

$$m = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1) \tan^2 \theta}.$$

C. Q. F. D.

mais les deux autres rayons considérés subiront une autre déviation. Leur projection sur la section droite serait donnée, pour le cas du minimum, par la formule précédente, dans laquelle, cette fois,  $n$  sera remplacé par  $n_b$ , ce nouvel indice étant fourni par la formule de M. Cornu :

$$n_b = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1) \tan^2 \theta}.$$

L'angle  $\theta$  augmentant, la valeur de  $n_b$  et celle de  $D$  iront croissant. L'image des deux extrémités de la fente sera donc plus déviée que celle de son milieu, et les raies présenteront une courbure dont la concavité sera dirigée vers le côté le plus réfracté du spectre, c'est-à-dire le violet.

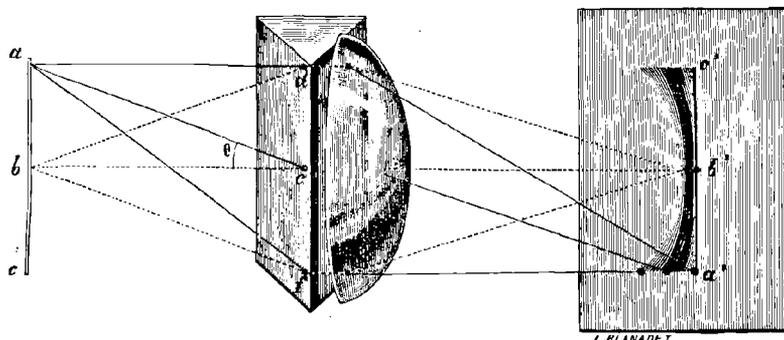


Fig. 46. — Explication des raies courbes (Grova).

Mais il est certain que les deux extrémités de la fente n'enverront pas seulement sur le prisme les rayons dont nous venons de parler. D'autres rayons, qui ne passeront plus cette fois par le centre de la lentille, entreront plus ou moins obliquement dans le prisme, en sortiront déviés, et, s'ils peuvent atteindre la lentille, seront projetés aussi. Ils donneront une infinité d'autres images des extrémités de la fente, images comprises entre celle qui correspond à la réfraction selon la section principale du prisme, et celle qui est formée par ces rayons les plus obliques possibles — les rayons qui, partis du haut de la fente, atteindront le bas du prisme.

Si l'on répète le raisonnement pour les autres points de la fente, on voit que l'image totale sera formée par la superposition de la raie rectiligne

$a'b'c'$ , provenant de rayons parallèles  $ad$ ,  $be$ ,  $cf$ , et de raies courbes produites par des rayons plus ou moins obliques émis par les divers points.

Si la lumière transmise par chaque point de la fente n'atteint pas la surface tout entière du prisme, si la fente reçoit par exemple les rayons émanés d'une source lumineuse de diamètre apparent  $\alpha$ , chacun de ses points enverra sur le prisme des rayons dont l'incidence, dans le plan contenant la fente, varie de zéro à  $\frac{\alpha}{2}$ . Le raisonnement fait tout à l'heure au sujet

de l'angle  $\theta$  s'appliquera à l'angle  $\alpha$ , et les raies seront d'autant plus larges et diffuses que  $\alpha$  sera plus grand. Avec le soleil on a  $\alpha = 32'$  seulement; les raies sont alors rectilignes et très nettes. On peut en effet calculer la flèche de la courbe qui représentera l'image d'une fente de 26 millimètres pour le cas d'une lentille de 25 centimètres de foyer située à 50 centimètres de la fente et de l'écran, le prisme étant de  $60^\circ$ , en flint d'indice  $n = 1,58$ . Cette flèche est de  $0^{\text{mm}},06077$ ; elle est donc tout à fait négligeable.

Il n'en serait pas de même si chaque point de la fente émettait de la lumière vers tous les points du prisme; toutes choses égales d'ailleurs, l'écart ne serait pas de  $0^{\text{mm}},007$ , mais de  $1^{\text{mm}},74$ .

## CHAPITRE II

### LE SPECTROMÈTRE. — COMPARABILITÉ DES MESURES

28. Fraunhofer, qui le premier a fait des observations spectroscopiques, et cela avec les sources de lumière les plus diverses, est aussi le premier qui ait obtenu des spectres avec des appareils tout à fait différents des prismes, je veux dire avec des réseaux<sup>1</sup>. Il les construisit d'abord au moyen de deux vis égales à pas très fin, qu'il fixait parallèlement l'une à l'autre, et entre lesquelles il tendait un grand nombre de fois un fil métallique très ténu. Il employa ensuite une feuille d'or collée sur une lame de verre et sur laquelle il traçait des raies équidistantes très fines et très nombreuses : celles-ci devenaient autant de fentes transparentes, agissant comme les intervalles entre les fils du dispositif précédent. Puis il pratiqua au diamant sur une lame de verre des traits relativement opaques qui laissaient encore entre eux des intervalles fort étroits et transparents. C'est presque toujours ainsi qu'on forme aujourd'hui les réseaux, à moins qu'on ne se contente de photographier un réseau de grande dimension tracé à l'encre sur du papier blanc.

Quand on regarde un trait de lumière solaire à travers un quelconque de ces appareils (pourvu qu'il y ait au moins une quarantaine de divisions au millimètre, et que les stries soient parallèles au trait lumineux), on aperçoit d'abord celui-ci avec un éclat un peu affaibli, puis, à gauche et à droite, deux espaces obscurs, suivis chacun d'un spectre commençant par le violet et assez pur pour qu'on y distingue les raies de Fraunhofer ; si, au lieu de

1. *Gilbert's Annalen*, tome LXXIV, p. 337, 1823.

regarder la fente à l'œil nu, on place celle-ci au foyer d'une lunette collimatrice et si on examine le spectre avec une lunette, on trouve à ces raies une netteté comparable à celle donnée par les meilleurs spectroscopes ; on reconnaît tout de suite que le côté violet y est plus rétréci et le côté rouge plus dilaté que dans les spectres prismatiques. En effet, le jaune, qui est la couleur la plus vive, en occupe le milieu, au lieu d'être voisin de l'extrémité rouge. Ce sont là les deux spectres *de 1<sup>er</sup> ordre*. Ils sont suivis de part et d'autre de spectres de plus en plus pâles, et empiétant les uns sur les autres ; ce sont les spectres de 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup> ordre..., etc. ; leur longueur augmente comme les nombres 2, 3, 4... (celle des premiers étant égale à 1) et les milieux de tous ces spectres (ou telle raie correspondante que l'on voudra) sont situés de part et d'autre de l'image de la fente à des distances qui sont entre elles comme 1, 2, 3, 4..., etc.

La dispersion ou la longueur des spectres dépend du nombre des traits lumineux par millimètre et nullement de leur largeur relativement aux traits opaques. Le rapport qui existe entre la largeur de l'élément opaque et celle de l'élément transparent, influe sur le plus ou moins grand éclat de tel ou tel spectre, ainsi que nous le verrons dans un instant. La théorie des réseaux, fondée, comme toute celle de la Diffraction, sur l'hypothèse ondulatoire, rend compte de tous ces faits avec une merveilleuse simplicité. Elle a d'abord été formulée par Schwerd, en 1855<sup>1</sup>, dans toute sa généralité et d'après les idées introduites par Fresnel à la suite de ses immortels travaux sur la Diffraction. Babinet la présenta sous une forme élémentaire qui est restée dans l'enseignement et que voici<sup>2</sup> :

Soit un rayon de lumière homogène tombant normalement sur le plan de verre où le réseau est gravé. Nous supposerons pour plus de simplicité la source à l'infini, les ondes qui viennent frapper le verre sont donc planes et parallèles à la surface de celui-ci. Pourquoi la lumière se propage-t-elle selon AN et non pas selon toute autre direction, AB par exemple ? C'est ce que Huyghens a expliqué. Concevons le plan perpendicu-

1. *Die Beugungerscheinungen*. Manheim, 1855.

2. *Annales de Chimie et de Phys.* [2], XL, 166.

laire à AB et soient, sur ce plan, les points  $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ , situés à des distances du plan du réseau, comptées suivant la direction AB, égales à  $\frac{1}{2}$  fois, 1 fois à 1 fois  $\frac{1}{2}$ , 2 fois la longueur d'ondulation de la lumière considérée. Si

celle-ci se transmettait selon AB, des molécules situées en A,  $\beta, \gamma$ , seraient soumises de la part des ondes lumineuses à des ébranlements, qui en A,  $\gamma, \varepsilon$  seraient concordants, mais en  $\beta, \delta$ , etc., absolument inverses. C'est ce qu'on a voulu signifier par la courbe sinusoïde dont les excursions d'un côté et de l'autre de A  $\varepsilon$  figurent l'action alternativement directe et inverse des éléments interférents.

A chaque point compris entre

A et  $\beta$  correspondrait un point entre  $\beta$  et  $\gamma$  vibrant inversement. La distance entre ces points, qui émettraient dans le sens de AB des ondes précisément inverses, est égale à  $A\beta$ , c'est-à-dire  $\frac{\lambda}{2 \operatorname{tg} D}$ . L'élément A $\beta$ , envoyant dans la

direction AB des ébranlements contraires aux ébranlements fournis par l'élément  $\beta\gamma$ , et les autres éléments agissant de même pour entre-détruire leur action, il n'y aura pas de lumière transmise selon AB. Il n'y en aura que dans la direction MN, parce qu'alors,  $\operatorname{tg} D$  étant égale à zéro, le point qui pourrait interférer avec A serait à l'infini, c'est-à-dire n'existerait pas.

Cette explication de la transmission de la lumière en ligne droite paraît bien moins simple que celle donnée par la théorie de l'émission. Mais combien est-elle plus féconde ! Supposons, en effet, que nous rendions opaques les espaces  $bc, de$ , etc., nous aurons un *réseau* qui interceptera précisément la moitié des éléments interférents. Il devra donc y avoir de

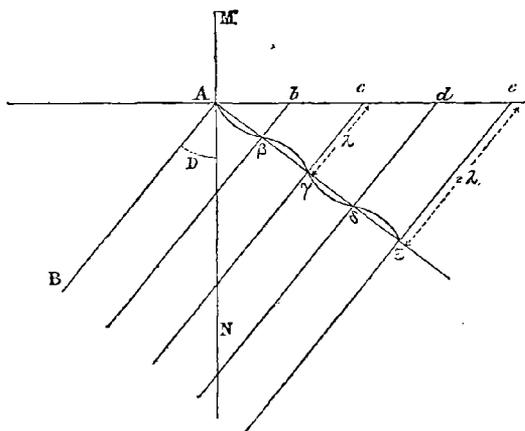


Fig. 47. — Transmission de la lumière en ligne droite, d'après la théorie d'Huyghens.

la lumière transmise selon AB, puisque  $A\beta, \gamma\delta$  reçoivent maintenant des impulsions concordantes qui ne sont pas détruites par des impulsions inverses. C'est ce qui a lieu en effet.

Ainsi, si nous faisons un réseau à intervalles transparents et opaques égaux (nous verrons tout à l'heure que cette condition n'est pas nécessaire), et tels que la largeur totale d'un élément de réseau ( $Ac =$  un vide plus un plein  $= l$ ) soit avec la longueur d'ondulation  $\lambda$  d'une lumière donnée dans le rapport  $\frac{\lambda}{l}$ , il y aura de la lumière de cette couleur transmise selon AB, AB faisant avec la direction primitive un angle D dont le sinus sera égal à  $\frac{\lambda}{l}$ . Il suffit de considérer le triangle  $Ac\gamma$ , où l'angle en A est égal à D et où l'on a  $\lambda = l \sin D$ , pour s'en convaincre. Dans une direction voisine de AB, il n'y aura généralement pas de lumière transmise, pas plus qu'il n'y en aurait dans la direction AB si les éléments du réseau étaient un peu plus ou un peu moins larges. En effet, près de A ceux-ci intercepteraient d'abord des éléments d'interférence d'ordre impair comme  $A\beta, \gamma\delta$ , etc., mais un peu plus loin ils en intercepteraient d'ordre pair et ainsi de suite. Il resterait donc en somme des éléments d'interférence impairs et pairs en même nombre. Ces éléments ne pourraient fournir aucune lumière.

Pour les autres couleurs, l'angle de déviation ne sera plus le même, puisque sa valeur devra satisfaire à l'équation  $\lambda' = l \sin D'$ , dans laquelle  $\lambda'$  n'est plus égal à  $\lambda$ . Il y aura donc *dispersion*, production d'un spectre, mais d'un spectre tel que les sinus des angles de déviation des divers rayons colorés (ou bien encore avec une approximation permise, ces angles eux-mêmes) seront proportionnels aux longueurs d'ondulation. Un tel spectre est dit *normal*. Si l'on opérait dans l'eau, au lieu d'opérer dans l'air, les longueurs d'ondulation  $\lambda, \lambda' \dots$  de toutes les couleurs seraient modifiées et les déviations aussi, puisqu'elles seraient proportionnelles aux nouvelles longueurs d'onde  $\lambda_e, \lambda'_e$ . Le rapport  $\frac{D}{D_e}$  des déviations dans l'air et dans l'eau serait égal à celui  $\frac{\lambda}{\lambda_e}$  des longueurs d'onde d'une même couleur dans les deux

cas, c'est-à-dire à l'indice de réfraction de l'eau par rapport à l'air. C'est ce que Fraunhofer a vérifié expérimentalement.

Pour en revenir à la formule  $\lambda = l \sin D$ , elle nous donne un moyen d'évaluer les longueurs d'ondulation, longueurs extraordinairement petites, par une lecture d'angle et une numération des éléments d'un réseau de largeur donnée, opérations relativement aisées : de fait les longueurs d'ondulation ne sont guère mesurées que par cette méthode.

Il importe de remarquer que, dans cette formule, la largeur  $l$  d'un élément du réseau (un intervalle opaque suivi d'un intervalle transparent) intervient seule à l'exclusion du rapport de ces deux intervalles. C'est qu'en effet la dispersion produite par des réseaux dans lesquels les traits sont plus ou moins fins est la même, pourvu que ceux-ci soient également distants. Reprenons notre figure et donnons à notre élément de réseau  $Ac = l$  une disposition telle que la partie opaque soit les  $\frac{2}{3}$  de la partie transparente. L'action de l'élément d'interférence  $A\beta_1$  cessant d'être

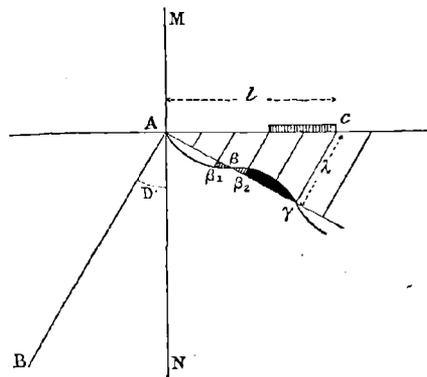


Fig. 48. — Action d'un réseau à intervalles obscurs relativement étroits.

neutralisée par celle de  $\beta_2\gamma$ , il y aura de la lumière selon AB, mais  $\beta_1\beta$  interférera avec son égal  $\beta\beta_2$ , et la portion  $\beta_1\beta$  de l'élément actif  $A\beta$  sera inutile. La lumière sera donc moins vive d'un cinquième que dans le cas précédent, mais les raisonnements que nous avons faits sur la valeur de l'angle peuvent être répétés mot pour mot, et celle-ci sera toujours donnée par la formule  $\lambda = l \sin D$ . La déviation sera la même.

29. L'expérience nous a fait voir qu'il y a d'autres spectres que ceux que nous venons de considérer. Ils sont produits par des rayons dont on obtiendra facilement la direction en menant des perpendiculaires à des plans qui seraient distants de  $c$  non plus de  $\lambda$ , comme tout à l'heure, mais de  $2\lambda$ ,  $3\lambda$ ,  $4\lambda$ ...

Il y aura généralement de la lumière dans ces directions, et voici pour-

quoi. Prenons comme exemple un réseau pour lequel le rapport du vide au plein soit  $\frac{2}{1}$ . Nous figurons sur le plan d'onde correspondant au premier rayon, celui qui est normal à AB et qui fournit le premier spectre, les éléments d'interférence. Ceux qui sont détruits par l'opacité des traits du réseau sont représentés en noir, ceux qui interfèrent entre eux sont teintés de gris. Il reste une portion active; nous venons de voir que c'est celle qui donne la lumière selon AB. Soit maintenant Aε une surface plane telle

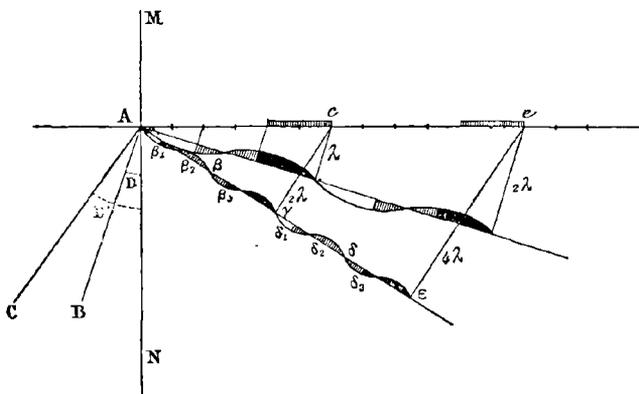


Fig. 49. — Production de plusieurs spectres par les réseaux.

que sa distance à  $c$  soit égale à  $2\lambda$ . La seule inspection de la figure montre que, comme tout à l'heure, on a une portion d'éléments d'interférence supprimée par l'opacité du réseau ( $\beta, \gamma$ ), une autre  $\beta_2 \beta_3$  ayant son milieu en  $\beta$  et se détruisant elle-même comme la portion teintée de gris que nous considérions il n'y a qu'un instant, mais il y a en plus, de part et d'autre d'un point situé à une distance de A égale à  $\frac{A\beta}{2}$ , une autre portion,  $\beta_1 \beta_3$ , qui est inactive comme composée de deux parties qui s'entre-détruisent. En somme,  $A\beta_1$  agira seul. Il concourra à fournir le second spectre, qui sera deux fois plus dévié que le premier, puisque  $\sin D' = 2 \frac{\lambda}{\gamma}$ , et où la dispersion sera double, puisqu'elle sera proportionnelle au double de la longueur d'onde.

On aura de la même façon un troisième spectre, un quatrième, etc., mais l'un de ceux-ci sera communément beaucoup plus faible que les autres ou même nul. La théorie explique aisément ce fait. Nous avons choisi tout à l'heure un réseau dans lequel le rapport du vide au plein était égal à  $\frac{1}{4}$ ; si

nous avons cherché à expliquer la formation du second spectre avec ce réseau, nous serions arrivés à cette conclusion qu'il n'y a aucune lumière selon AC. En effet, en dehors des éléments d'interférence détruits par l'opacité du réseau, nous n'aurions eu qu'une portion composée de deux éléments inverses, laquelle n'eût pas donné de lumière. Elle est ici teintée en gris. Généralisant, l'on voit que : l'élément du réseau Ac se projetant sur deux éléments inverses d'interférence sur le plan perpendiculaire au rayon AB, et qui correspond au spectre de premier ordre, sur quatre éléments alternativement inverses sur le plan correspondant à AC ou au spectre de second ordre, et ainsi de suite selon la suite des nombres pairs, s'il arrive que la partie opaque recouvre un nombre pair de ces éléments, elle laisse interférer un nombre également pair d'éléments alternativement inverses qui se détruisent; il n'y a donc pas de lumière. Aussi, si l'on désigne par  $\frac{m_I}{m_{II}}$  le rapport entre les espaces transparents ou obscurs ou le rapport du vide au plein ( $m_I$  et  $m_{II}$  étant entiers), le spectre d'ordre  $m = m_I + m_{II}$  manquera, car l'élément du réseau se projettera sur  $2m = 2m_I + 2m_{II}$  éléments d'interférence alternativement inverses; les premiers de ceux-ci, c'est-à-dire les  $2m_I$  qui correspondent aux vides et pourraient seuls agir, seront en nombre pair et s'entre-détruiront; il n'y aura donc pas de lumière.

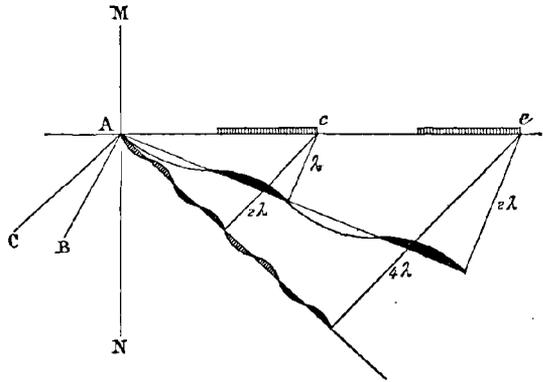


Fig. 50. — Explication des spectres manquants.

Fig. 50. — Explication des spectres manquants.

Ainsi, comme nous l'avons vu et comme l'expérience le vérifie, si  $\frac{m_1}{m_2} = 1$  et si l'on fait  $m_1 = m_2 = 1$ , on a  $m = 2$ ; si l'on fait  $m_1 = m_2 = 2$ , on a  $m = 4$ , etc., et le spectre d'ordre 2, celui d'ordre 4, etc., manqueront.

La formule  $\sin D = \frac{\lambda}{l}$  montre que si  $l$  est très petit et moindre que  $\lambda$ , le phénomène des réseaux n'existe plus, un sinus ne pouvant être plus grand que l'unité. De fait, les stries très serrées données par les poudres dures avec lesquelles on polit les corps, ne donnent aucun effet de coloration.

Fraunhofer s'est servi, non seulement de réseaux transparents, mais de réseaux tracés sur une surface opaque polie qu'il examinait par réflexion. Ces instruments, dont la théorie est la même, ont été employés quelquefois dans ces derniers temps pour éviter l'absorption par le verre des prismes; on a employé aussi pour le même objet les réseaux de fils métalliques. Nous en parlerons à propos du spectre dit *infra-rouge*.

Dans ce que nous avons dit au sujet des réseaux par transparence, nous avons supposé l'onde incidente parallèle au plan du réseau. Si l'on fait tourner celui-ci autour d'un axe parallèle aux stries, on voit les spectres se mouvoir et passer par un minimum de déviation qui est atteint quand le plan du réseau est bissecteur de l'angle formé par le rayon incident et le rayon émergent (Mascart<sup>1</sup>); on a alors la relation suivante, qui trouve emploi dans la mesure des longueurs d'ondes :  $\sin \frac{1}{2}D = \frac{m\lambda}{2l}$ ,  $m$  exprimant l'ordre du spectre.

50. Les réseaux fournissent des spectres assez pâles; leur fine gravure affaiblit à peine le rayon qui les traverse sans se colorer, et la quantité de lumière, nécessairement petite, qui fournit les spectres, étant répartie sur un grand nombre de ceux-ci, ne peut que leur donner peu d'éclat. Aussi, emploie-t-on seulement les spectroscopes à réseaux ou *Spectromètres* pour l'examen des sources lumineuses très intenses comme le soleil ou l'étincelle électrique. Mais les réseaux ont un avantage que ne présente

1. *Annales de l'École normale supérieure*, t. IV, 1868.

aucun prisme : leur mode de dispersion est toujours identique et aussi fixe que les longueurs d'ondulation elles-mêmes. Les spectres peuvent être plus ou moins longs selon leur ordre ou selon le rapprochement des traits, mais l'intervalle qui sépare la raie solaire C de la raie D, par exemple, sera toujours égal aux  $\frac{67}{103}$  de celui qui sépare D de F.

Nous avons vu qu'il était loin d'en être de même lorsqu'il s'agit de prismes. Voici à ce sujet les divisions de l'échelle lumineuse sur lesquelles tombent les principales raies de Fraunhofer lorsqu'on emploie dans le spectroscopie des prismes de 60° de crown, de flint ou de sulfure de carbone et que l'on s'arrange pour que, B coïncidant avec zéro, G tombe à 1000. On donne en regard les nombres obtenus avec un spectromètre à réseau.

	Crown (1)	Flint (1)	CS <sup>2</sup>	Réseau.
B..	0	0	0	0
D..	236	220	194	381
E..	451	434	400	624
F..	644	626	590	784
G..	1000	1000	1000	1000

En présence de ce tableau, on sent l'absolue nécessité, si l'on veut arriver à s'entendre lorsque l'on désigne une raie, de donner sa place dans le spectre normal obtenu à l'aide de réseaux, c'est-à-dire la longueur d'onde de la couleur correspondante. Pour obtenir cette longueur d'onde, on peut faire des mesures absolues, à l'aide des spectromètres, on peut aussi établir la correspondance de chacune des divisions de l'échelle du spectroscopie avec les longueurs d'onde et déterminer celles-ci d'après une observation spectroscopique et une interpolation graphique ou numérique. Le premier procédé est celui des Physiciens : il nécessite une installation spéciale, un excellent cercle gradué, un réseau bien construit dont la largeur des traits soit étalonnée sur le mètre des archives, etc. Dessiner ainsi le spectre normal du soleil ou celui des métaux est un travail de longue haleine que l'on ne recommencera pas souvent après Ångström et Thalén : nous parlerons

1. Ces nombres, dus à Marshall Watts, seraient différents avec d'autres crowns et d'autres flints,

dans un instant des belles recherches de ces savants. Le second procédé est surtout celui des Chimistes; il est aisé à pratiquer, suffisamment précis et doit être employé par toute personne se servant d'un spectroscopie : aussi insisterons-nous sur son usage.

Beaucoup de physiciens, depuis Fraunhofer<sup>1</sup>, s'étaient attachés à déterminer les longueurs d'ondulation des rayons correspondant aux principales lignes du spectre solaire ou des métaux; Ditscheiner<sup>2</sup>, van der Willigen<sup>3</sup>, Mascart<sup>4</sup>, avaient donné un certain nombre de déterminations assez concordantes, lorsque Ångström entreprit de faire une étude complète du spectre solaire obtenu avec les réseaux et de reporter sur une planche de gravure toutes les raies visibles avec son instrument, à une échelle telle que celles qui différaient de 1 millionième de millimètre dans leur longueur d'onde fussent distantes de 1 centimètre sur le dessin. Il put achever cette tâche immense, et il donna aux savants son « Spectre normal du Soleil »<sup>5</sup>, composé d'une série de tableaux numériques et d'un atlas de 6 planches renfermant le dessin d'un spectre de près de 3 mètres de longueur; c'est un monument d'une valeur inestimable dont nous donnerons ici une reproduction fort exacte. Les lignes sont moins hautes que dans le dessin original, mais leurs distances sont les mêmes.

L'instrument qui a servi à Ångström, son Spectromètre, était un magnifique Théodolite porté sur vis calantes et surmonté d'un cercle azimutal fixe et soigneusement divisé. Le réseau, placé sur une plate-forme tournante, était maintenu dans la position perpendiculaire à l'axe de la lunette faisant fonction de collimateur; on déplaçait la lunette oculaire à l'aide d'une vis micrométrique et les lectures se faisaient avec deux microscopes. Le spectromètre était installé dans une tour spéciale et pouvait être tourné sur le midi, l'est ou l'ouest; les réseaux employés furent au nombre de trois; ils étaient construits par Nobert et comptaient par millimètre 220, 152

1. *Gilbert's Annalen der Physik*, t. XIV, p. 559.

2. *Wiener Berichte*, t. LII, p. 289.

3. *Archives du Musée Teyler*, t. I, p. 1.

4. *Annales de l'École normale*, t. IV, 1868.

5. Upsal, 1868.

et 88 traits sur une largeur de 7 centimètres environ; ils donnaient des raies mesurables jusqu'au sixième spectre. Dans la plupart des cas, l'avantage était au réseau à 132 traits sur le réseau à 220. Il ne faut donc pas rechercher, comme on le faisait autrefois, des réseaux extrêmement serrés. Le troisième réseau, tracé sur une lame de verre argenté et servant par réflexion, n'a guère été employé que pour observer la raie A.

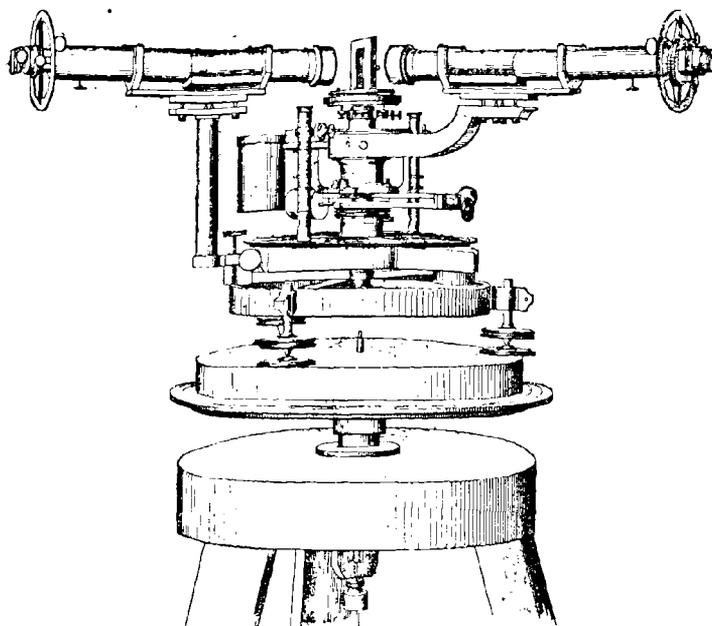


Fig. 51. — Spectromètre d'Ångström.

Le nombre des raies solaires mesurées dépasse 1000. Pour chacune d'elles, la moyenne des déviations angulaires à droite et à gauche de la normale au réseau, déviations observées dans le cinquième ou le sixième spectre, a servi à calculer la longueur d'onde d'après la formule :

$$\log \lambda = \log l + \log \sin D + 0,17 (H - 760) + 0,31 (t - 16).$$

L'unité des fractions décimales ainsi calculées représentait des cent-millièmes du logarithme.

La largeur  $l$  du réseau fut exprimée en unités légales, ce qui nécessita

le voyage d'Ångström à Paris en 1866, et l'étalonnement du mètre de l'Université d'Upsal. On a fait encore la correction due au mouvement de l'Observatoire par rapport au Soleil, comme nous le verrons plus tard, etc. Dans l'atlas qui résume ces magnifiques recherches, on a noté un certain nombre de raies métalliques qui coïncident avec les raies solaires, entre autres les raies du fer. Ces dernières, qui sont très nombreuses, peuvent être obtenues artificiellement et permettent de faire des comparaisons avec une imitation du spectre solaire comprenant plus de 450 des raies de celui-ci.

Lorsqu'on veut aujourd'hui déterminer une longueur d'onde à l'aide d'un spectromètre, il est inutile de faire des mesures absolues, et l'on peut regarder comme exacte la valeur  $\lambda = 588,9$  adoptée par Ångström pour la raie  $D_1$  (la plus réfrangible des deux raies D). D'après cela, quand on aura, avec un réseau quelconque, mesuré la déviation minima  $D_0$  de la raie ci-dessus et la déviation minima  $D_x$  d'une raie inconnue, la longueur d'onde de celle-ci sera simplement :

$$\lambda = 588,9 \frac{\sin \frac{1}{2} D_x}{\sin \frac{1}{2} D_0}$$

Si le réseau était fixe et normal au faisceau incident, on n'aurait qu'à prendre les sinus des déviations  $D'_0$  et  $D'_x$  et à résoudre l'équation :

$$\lambda = 588,9 \frac{\sin D'_x}{\sin D'_0}$$

31. Mais, comme nous le disions en commençant ce Chapitre, ce n'est généralement pas à l'aide des spectromètres que nous aurons à déterminer des longueurs d'onde ; nous ne nous servirons de celles-ci que pour désigner d'une façon correcte et comparable les raies vues dans les spectroscopes à prismes. Comment passerons-nous donc des nombres lus sur l'échelle arbitraire de Bunsen et Kirchhoff, ou sur la graduation en degrés de l'appareil de Masson, aux longueurs d'onde correspondantes ? A l'aide d'une formule ou bien d'une courbe, d'une table ou d'une échelle que nous allons apprendre à construire.

Commençons par la formule :

Les déviations prismatiques  $D$  et  $D_0$  de deux raies pas trop éloignées sont liées, d'après M. Cornu<sup>1</sup>, à leur longueur d'onde  $\lambda$  et  $\lambda_0$ , par la formule hyperbolique suivante :

$$(D - D_0) (\lambda - \lambda_0) = c^2. \quad [\alpha]$$

Si donc on connaît, pour une certaine raie,  $D_0$  et  $\lambda_0$ , on aura la longueur d'onde  $\lambda$  d'une raie dont on mesurera  $D$  par la formule très simple

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

Cette formule contient trois constantes qu'il faut déterminer pour chaque instrument; voici comment on s'y prend :

On développe l'équation ( $\alpha$ )

$$D\lambda - D\lambda_0 - D_0\lambda + D_0\lambda_0 - c^2 = 0,$$

on pose

$$D_0\lambda_0 - c^2 = -K,$$

et l'on cherche à déterminer  $D_0$ ,  $\lambda_0$ ,  $-K$  en observant les déviations prismatiques  $D', D'', D'''$  pour trois raies dont les longueurs d'onde sont connues et égales à  $\lambda', \lambda'', \lambda'''$ ; ce qui donne trois équations du premier degré à trois inconnues :

$$\begin{aligned} \lambda_0 D' + D_0 \lambda' + K &= D' \lambda' \\ \lambda_0 D'' + D_0 \lambda'' + K &= D'' \lambda'' \\ \lambda_0 D''' + D_0 \lambda''' + K &= D''' \lambda'''. \end{aligned}$$

Système qu'on réduit à 2 équations à 2 inconnues par simple soustraction :

$$\begin{cases} \lambda_0 (D' - D'') + D_0 (\lambda' - \lambda'') = D' \lambda' - D'' \lambda'' \\ \lambda_0 (D'' - D''') + D_0 (\lambda'' - \lambda''') = D'' \lambda'' - D''' \lambda'''. \end{cases}$$

On tire la valeur de  $D_0$ , par exemple, dans la 1<sup>re</sup> équation, et on substitue dans la 2<sup>e</sup>; on a ainsi  $\lambda_0$ , puis  $D_0$ , puis en remplaçant dans [ $\alpha$ ]  $\lambda_0$  et  $D_0$  par leur valeur et  $\lambda$  et  $D$  par  $\lambda''$  et  $D''$  ou  $\lambda'$  et  $D'$ ..., on calcule  $c^2$  facilement<sup>2</sup>.

1. *Communication particulière.*

2. Montrons la marche du calcul par exemple numérique :

La formule [ $\alpha$ ] ne faisant intervenir que des différences, on peut, pour réduire la masse des

M. Gibbs a donné, dans le *Silliman's Journal of Science*, juillet 1870, une formule d'interpolation plus compliquée qui s'applique bien aux nombres lus sur l'échelle de Bunsen et Kirchhoff; la voici: soient  $N, N', N''$  les numéros des divisions correspondant à 3 lignes qui se suivent et dont la seconde est inconnue: soient  $\lambda, \lambda'$  et  $\lambda''$  leurs longueurs d'onde; on aura:

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

chiffres, diminuer de la même quantité tous les  $\lambda$  et tous les  $D$ ; la marche du calcul sera la même.

Ainsi, par exemple:

M. Cornu a observé dans l'ultra-violet 3 raies dont voici les  $\lambda$  et les  $D$  (les  $\lambda$  étaient connus à l'avance):

$\lambda'$	310,00	$D'$	58° 10',00 centièmes de minute
$\lambda''$	302,52	$D''$	58° 40',35
$\lambda'''$	295,75	$D'''$	59° 21',02

on ôte 200 aux  $\lambda$  et 58° = 3480' aux  $D$ .

Ce qui fait qu'on pose

$$y = \lambda - 200 \quad x = D - 58^\circ.$$

On cherche à satisfaire à l'équation  $(y - y_0)(x - x_0) = m^2$ .

On résout donc les 3 équations

$$\begin{aligned} x_0 y' + y_0 x' + K' &= x' y' \\ x_0 y'' + y_0 x'' + K' &= x'' y'' \\ x_0 y''' + y_0 x''' + K' &= x''' y''' \end{aligned}$$

qu'on réduit comme tout à l'heure par soustraction à

$$x_0 (y' - y'') + y_0 (x' - x'') = (x' y' - x'' y'') \quad [I]$$

et

$$x_0 (y'' - y''') + y_0 (x'' - x''') = (x'' y'' - x''' y'''), \quad [II]$$

ou en chiffres

$$x_0 (7,48) - y_0 (30,35) = (4100 - 4136,7) = -5056,7 \quad [I']$$

et

$$x_0 (8,79) - y_0 (40,67) = (4136,7 - 7594) = -3457,3 \quad [II']$$

d'où l'on tire

$$x_0 = \frac{3056,7 + x_0 (7,48)}{30,35} = x_0 \cdot 0,2464 + 100;$$

et, en substituant dans [II],

$$x_0 (8,79) - x_0 (0,2464 \times 40,67) - 100 \times 40,67 = -3457,3$$

Si l'on cherchait la longueur d'onde d'une raie située en deçà ou au delà de deux autres connues, on aurait

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

ou

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

ou encore

$$x_0 (8,79 - 10,02) = 4067 - 3457,3 = 609,7$$

d'où

$$x_0 = \frac{609,7}{1,23} = -495,7 \text{ minutes.}$$

Et, comme  $D_0 = 58^\circ + x_0$ ,

$$D_0 = 3480' - 495' = 2985' \text{ ou } 49^\circ 45'.$$

Substituant à  $x_0$  sa valeur  $-495,7$  dans l'équation [II'], on a

$$- \left( \frac{495,7 \times 8,79}{40,67} \right) + \left( \frac{3457,3}{40,67} \right) = y_0$$

c'est-à-dire

$$-107,13 + 85 = y_0,$$

d'où  $y_0 = -22,13$ , et, comme  $\lambda_0 = 200 + y_0$ ,

$$\lambda_0 = 200 - 22,13 = 177,87.$$

Réolvons maintenant l'équation  $(D - D_0) (\lambda - \lambda_0) = c^2$  pour le cas  $\lambda = 310'$ ,  $D = 58^\circ 10'$ ,  
on a

$$(58^\circ 10' - 49^\circ 45') (310 - 177,87) = c^2$$

ou

$$505' \times 132,13 = 66725,$$

ce qui est la valeur de  $c^2$ .

On a donc, pour une longueur d'onde inconnue  $\lambda$  correspondant à une déviation  $D$ ,

$$\lambda = 177,87 + \frac{66725}{D - 49^\circ 45'} \text{ ou } \lambda = 177,87 + \frac{66725}{D - 2985'}.$$

Proposons-nous de calculer pour vérification le  $\lambda$  qui correspond à  $D' = 58^\circ 10' = 3490'$ , nous obtiendrons

$$177,87 + \frac{66725}{3490 - 2985} = 309,99,$$

ce qui est bien la valeur de  $\lambda$ .

Ces mesures de lignes voisines, qui se font avec une grande rigueur à l'aide du micromètre oculaire, permettent d'obtenir les longueurs d'onde avec une haute précision, même lorsqu'on fait l'interpolation d'une façon graphique, comme nous allons l'indiquer.

32. La méthode graphique a l'avantage d'être très générale et très facile à suivre. Voici comment on la pratique. Sur une feuille de papier quadrillé au millimètre, on reportera les divisions de l'échelle photographiée (ou les déviations) selon une ligne horizontale : chaque division de l'échelle sera représentée, par exemple, par 2 millimètres. Sur une ligne verticale on dressera l'échelle des longueurs d'onde de 390 à 795, chaque millimètre représentant une unité du dernier ordre des nombres ci-dessus, ou un millionième de millimètre. Cela fait, on marquera sur l'échelle horizontale et d'après l'observation directe, la position d'un certain nombre de raies bien caractérisées (raies des flammes chargées de Na, K, Li, Tl, raies des étincelles éclatant dans l'air entre des pôles de Pt, Zn, Hg, Sn, Cu, etc.), puis on cherchera dans les tables de Thalén, ou d'autres auteurs, les longueurs d'onde correspondant à chaque raie enregistrée, et on les reportera sur l'échelle verticale. On indiquera par une croix ou par un point l'intersection de la ligne horizontale et de la ligne verticale correspondant à la longueur d'onde et à la position observée d'une raie donnée, on fera de même pour les autres et on réunira par un trait continu les points ainsi obtenus.

Chaque point de cette courbe correspondra, dans le sens vertical, à une division du micromètre du spectroscopie et, dans le sens horizontal, à une longueur d'onde ; pour avoir la longueur d'onde d'une raie coïncidant avec une division donnée, il suffira de remonter la ligne verticale aboutissant à cette division jusqu'à la courbe, puis de suivre à partir de ce point une ligne horizontale jusqu'à l'échelle. Veut-on atteindre une grande précision, on prendra des divisions plus larges pour représenter les divisions ou les longueurs d'onde.

Il existe, chez le constructeur Léon Laurent, des feuilles de papier quadrillé où j'ai fait graver à l'avance l'échelle des longueurs d'onde et les lignes horizontales correspondant à un nombre de raies métalliques suffisant pour construire les courbes avec assez de précision. Nous donnons ici

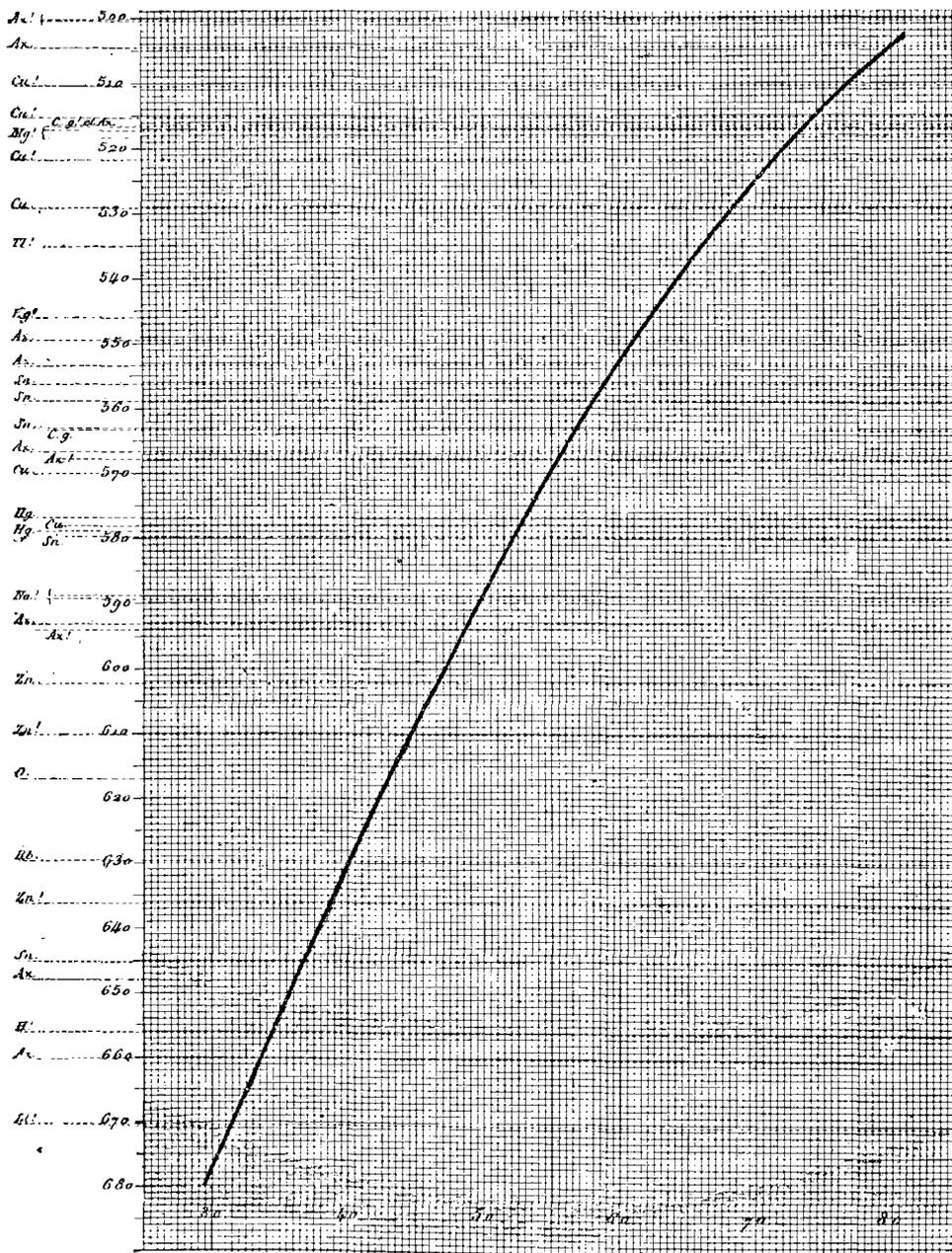


Fig. 52. — Spécimen de courbe spectroscopique.

une portion de courbe, dessinée sur ce papier à l'échelle indiquée plus haut ; on peut tracer à cette échelle les courbes correspondant à la dispersion produite par 1, 2 et même 3 prismes (en fractionnant la courbe) ; mais il va sans dire que, si le spectroscopie était très dispersif, on devrait représenter les différences de  $\lambda$  par des longueurs beaucoup plus grandes.

Chaque spectroscopie devrait être accompagné de sa courbe de réduction, telle que nous venons d'apprendre à la tracer. Cependant il faut de temps en temps vérifier si elle représente bien encore l'équation de l'instrument. L'influence seule de la température, de l'été à l'hiver, modifie la dispersion d'une façon qui n'est pas négligeable ; de plus, certaines pièces peuvent avoir changé de position. La lecture des raies K, Na, Li, Tl, permettra de s'assurer que la dispersion n'est pas modifiée.

Dans certains instruments pouvant fonctionner à volonté avec un ou plusieurs prismes, chaque lunette est douée de deux mouvements de rotation dans le plan horizontal : le premier a pour axe l'axe vertical de l'instrument et le centre de la platine circulaire qui reçoit les prismes, l'autre a pour axe un pivot qui peut décrire une circonférence autour du premier axe. Cette disposition permet aux lunettes de n'être pas sans cesse dirigées vers le centre de la platine, mais au contraire de prendre autour de leur axe mobile telle direction qu'on veut. De là, un grave inconvénient : l'extrême diversité des mouvements des pièces mobiles rend le réglage et le retour précis à une dispersion connue très difficiles. Or, il est nécessaire de pouvoir ramener facilement et à coup sûr le prisme et les 3 lunettes dans la position pour laquelle on a construit la courbe des  $\lambda$ . Voici comment on s'y prend pour atteindre ce but. On adapte au centre de la plate-forme une pièce de cuivre verticale percée d'un trou. Ce trou, très fin, est formé par l'intersection de deux cônes et marque le centre du limbe gradué sur lequel se meuvent les lunettes. On ajoute à la lunette oculaire une lentille qui permet de voir distinctement ce trou, et on amène l'image de celui-ci sous le réticule. La lunette a dès lors son axe optique dirigé sur le premier axe de rotation et l'aura toujours, si on la fixe de façon à l'empêcher de suivre le second mouvement rotatoire. On retire la lentille accessoire, et le spectroscopie est devenu un Goniomètre de Babinet. Cela fait, on fixe le micro-

mètre à une certaine division A et la lunette oculaire en face, à une division A'; on éclaire l'échelle photographiée et on la fait mouvoir jusqu'à ce que, regardant par la lunette, on voie une certaine division se projeter sous le réticule. L'échelle se trouve ainsi exactement fixée. On place alors le prisme sur la platine, et on amène la lunette à une nouvelle position (C), puis on fixe le prisme de façon à faire coïncider une division donnée de l'échelle (D) observée par réflexion, avec le fil du réticule. La position du prisme étant ainsi déterminée, on amène la lunette collimatrice à une division connue du limbe (E), et on la fait tourner autour de son second axe de rotation jusqu'à ce que la raie de la soude coïncide avec la division D et le fil du réticule. L'instrument est dès lors réglé. Il est à peine besoin de dire que les positions A, B, C, etc., ont été déterminées à l'avance en disposant d'abord l'instrument dans la position la meilleure (minimum de déviation du prisme, bon éclairage du micromètre, etc.), puis en répétant dans un ordre inverse les opérations que nous venons de décrire.

53. Comme on voit, rien n'est plus simple que la construction de ces courbes dont aucun spectroscopiste ne saurait se passer. On peut leur substituer des tables numériques qui sont fort commodes au cours d'un grand travail, mais qui sont longues à établir. On peut les faire en notant les longueurs d'onde qui correspondent à des divisions entières du micromètre choisies très voisines de raies existant réellement et en interpolant par le calcul ou par tâtonnement pour les autres divisions. On obtiendra ainsi des nombres analogues à ceux-ci, lesquels sont extraits du grand ouvrage de M. Lecoq de Boisbaudran<sup>1</sup> :

$\lambda$ .	Micromètre.	Diff.	Micromètre.	$\lambda$ .	Diff.
		0,52			2,10
499	134,68	0,52	150	508,51	2,10
498	135,20	0,53	151	506,39	2,05
497	135,73	0,52	152	504,36	2,05
496	136,25		153	502,33	

1. *Spectres lumineux*. Paris, 1874.

$\lambda$ .	Micromètre.	Diff.	Micromètre.	$\lambda$ .	Diff.
		0,52			2,05
495	136,77		134	500,30	
		0,54			1,90
494	137,51		135	498,58	
		0,55			1,90
493	137,86		136	496,47	
		0,55			1,90
492	138,41		137	494,55	
		0,55			1,80
491	138,98		138	492,74	
		0,55			1,80
490	139,51		139	490,92	

54. Un seul coup d'œil jeté sur ces tables, ou bien sur les courbes de tout à l'heure, nous fait voir que l'on ne saurait compter, du côté rouge du spectre, sur la même précision que du côté violet, dans l'évaluation des longueurs d'onde. En effet, une division du micromètre ordinaire de M. Duboscq, celui de l'instrument de M. Lecoq de Boisbaudran, par exemple, vaut près de 8 millièmes de millimètre dans la région rouge extrême du spectre solaire ; il n'en vaut que 0,8 près de la raie H dans le violet.

Aussi un spectre obtenu avec un prisme et dessiné comme un spectre normal d'après les longueurs d'onde de ses raies, déterminées comme on vient de voir, serait-il vraisemblablement très fautif dans la portion peu réfrangible, si on le comparait avec un spectre normal obtenu réellement avec un réseau.

Pour lui conserver l'aspect qu'il présente dans le spectroscopie et indiquer néanmoins la longueur d'onde de ses raies, tout en rendant sensible la différence de précision qu'on peut atteindre suivant la région que l'on considère, on peut figurer, au-dessus des divisions du micromètre, l'échelle des longueurs d'onde avec des divisions progressivement croissantes du rouge au violet selon la loi même de la dispersion. Quand on a construit une semblable échelle, il est très simple d'évaluer à vue la longueur d'onde d'une raie tombant sur une division donnée du micromètre, et inversement de marquer à l'avance la division que doit occuper

une raie de  $\lambda$  connue<sup>1</sup>. Ces échelles sont gravées sur cuivre à la machine à diviser, d'après les nombres d'une table pareille à celle de M. Lecoq de Boisbaudran. Nous les emploierons souvent dans la suite de cet ouvrage, nous bornant à donner ici le spectre de la flamme bleue du gaz d'éclairage, dessiné d'après ce mode particulier de représentation.

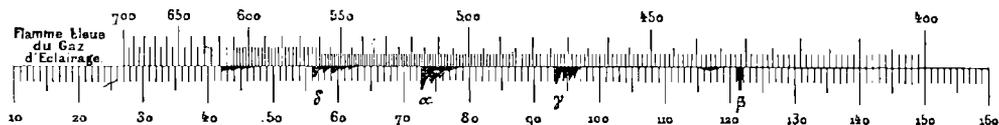


Fig. 53. — Spectre sur échelle prismatique avec l'échelle en  $\lambda$  en correspondance.

55. Il existe enfin, pour trouver les longueurs d'onde de raies inconnues, un dernier moyen très simple n'exigeant aucun travail préliminaire et malgré cela très exact, pourvu que le spectroscope employé soit assez dispersif. Il consiste à comparer, à l'aide du prisme à réflexion totale, le spectre inconnu au spectre solaire ou à celui du fer qu'on obtient très facilement avec l'étincelle d'induction (Thalén). On cherche dans l'atlas d'Ångström la portion du spectre *normal* du soleil ou du fer qui contient les raies parmi lesquelles tombe celle qu'il s'agit de déterminer. Comme ces raies sont très nombreuses et que la dispersion par un prisme ne diffère presque pas de la dispersion par un réseau lorsqu'il s'agit d'une très faible portion du spectre, une simple intercalation à vue donne la place de la ligne inconnue dans le spectre normal, c'est-à-dire sa longueur d'onde.

1. Dans la figure 53, la raie du sodium tomberait à la division 49; on a quelque avantage, pour la précision, à choisir ainsi pour point fixe un trait qui ne soit ni trop long ni chiffré.

## CHAPITRE III

### L'ANALYSE SPECTRALE. — SPECTRES DES FLAMMES (MÉTAUX)

36. On a observé des spectres bien avant d'avoir inventé le spectroscope : bien plus, on a considéré les spectres comme caractéristiques des substances existant dans les sources de lumière, sans savoir que l'on faisait alors de l'*Analyse spectrale*. Mais on n'avait jamais attribué à cette branche de l'Optique l'importance qu'elle a prise à partir du grand travail de Bunsen et de Kirchhoff.

Sans doute, il serait facile de trouver dans les mémoires anciens une foule d'observations, qui aujourd'hui nous frappent et qui auraient dû, semble-t-il, appeler en leur temps l'attention des savants sur ces intéressantes recherches. On pourrait faire remarquer, d'un autre côté, que plusieurs des assertions primitives de Bunsen et Kirchhoff sont actuellement reconnues comme inexactes, par exemple l'identité supposée des spectres des métaux et de leurs chlorures dans la flamme et dans l'étincelle. Il n'en est pas moins vrai que la vigoureuse impulsion donnée, il y a vingt ans, à la science spectrale, est partie de Heidelberg, qu'à dater de cette époque seulement celle-ci prit son nom et son rang, et que c'est réellement Bunsen par la découverte du Césium et du Rubidium, Kirchhoff par celle des métaux terrestres dans l'atmosphère solaire, qui l'ont constituée et rendue populaire. Le côté chimique des recherches spectroscopiques a pris subitement alors un développement extraordinaire, — si grand, que l'on applique bien souvent à la spectroscopie tout entière le nom d'*analyse spectrale*<sup>1</sup>, comme si elle était restée confinée aux essais qualitatifs du

1. Pour le dire en passant, le mot de *diagnose* eût été plus juste, car dans l'examen spectroscopique il n'y a pas de séparation des substances.

laboratoire. L'éclat des découvertes des savants allemands a même produit un effet singulier : tout était si simple dans la théorie et dans la pratique de la science nouvelle, les difficultés y étaient si bien aplanies ou si peu visibles, qu'on crut qu'elle était achevée et que ceux qui l'avaient fondée avaient eu la gloire d'en poser le couronnement. Or, l'histoire l'a prouvé bien des fois, ce sont les exceptions et les difficultés qui font progresser les connaissances humaines. La spectroscopie devait donc rester et resta en effet stationnaire pendant quelque temps.

Aujourd'hui, elle traverse une période de grande activité et, si les problèmes qu'elle est arrivée à résoudre sont importants et nombreux, ceux auxquels elle s'attaque ne le sont pas moins. Elle prête une aide puissante à la chimie, à l'astronomie, à la physique, à l'industrie elle-même; elle soulève des questions fondamentales de mécanique moléculaire et servira sans doute à les résoudre; en un mot elle touche à presque toutes les sciences. Aussi n'est-il pas sans intérêt, en présence de ce développement rapide, de remonter à ses origines pour constater l'importance des progrès accomplis : nous allons le faire à l'instant, et ce que nous venons de dire empêchera qu'on ne nous accuse d'amoindrir la gloire de Bunsen et de Kirchhoff en citant d'autres noms avant les leurs.

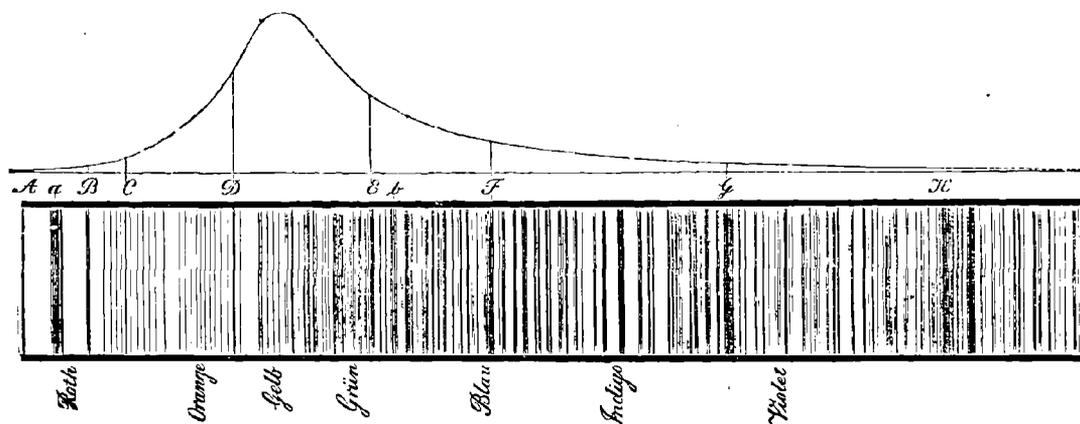
En 1752, Thomas Melvill observa quelques flammes colorées à l'aide du prisme. Il remarqua que le spectre de la flamme de l'alcool salé ne présentait guère qu'une couleur, le jaune, et que les contours des objets éclairés avec cette flamme n'apparaissaient pas irisés; l'alcool chargé de nitre ne jouissait pas de la même propriété et le vert du spectre qu'il fournissait était beaucoup plus développé.

Cinquante ans après, Wollaston<sup>1</sup> découvrit les raies du spectre solaire et examina celui de la flamme d'une chandelle. En observant la partie bleue de cette flamme à travers une fente suivie d'un prisme, il obtint cinq images de la fente, c'est-à-dire un spectre discontinu et composé des bandes des flammes carbonées et de la raie du sodium. Il en signala un autre tout différent, celui de l'air atmosphérique, qu'il obtenait en regardant

1. *Method of examining refractive and dispersive Powers* (*Phil. Trans.*, juin 1802).

simplement l'étincelle électrique à travers un prisme : il y remarqua la présence de raies brillantes assez nettes et assez nombreuses. Il ne fit d'ailleurs aucune supposition sur leur origine pas plus que sur celle des raies noires du spectre solaire.

37. Fraunhofer<sup>1</sup> décrivit de nouveau, peu d'années après, le spectre des flammes hydrocarbonées et celui de l'étincelle électrique, mais il le fit avec une précision bien inférieure à celle qu'il déploya dans son admirable travail sur les raies noires solaires et stellaires. Voici un fac-simile de la figure qu'il donna alors. Elle représente le spectre solaire avec



*Zu Fraunhofer's Abh. Denkschr. 1814-15.*

Fig. 54. — Spectre solaire dessiné par Fraunhofer.

ses raies noires, et l'intensité lumineuse de ses diverses parties y est exprimée par une courbe. Fraunhofer mesura avec soin les indices de réfraction de toutes ces lignes et s'assura qu'elles apparaissent identiquement à la même place dans le spectre de toute lumière émanée du soleil, aussi bien dans celle de l'astre lui-même que dans celle des nuées, du ciel bleu, de la lune, de la planète Vénus. Mais on pouvait se demander si leur origine était dans le soleil lui-même ou dans l'atmosphère terrestre traversée par ses rayons; l'illustre opticien de Munich, pour décider entre ces deux

1. *Denkschriften der Münchener Academie. 1814-1815.*

hypothèses, observa le spectre des étoiles fixes ; il y aperçut des raies qui ne coïncidaient pas avec celles du soleil et des planètes ; celles-ci n'étaient donc pas produites par l'action de notre atmosphère. Il eut ainsi la gloire d'écrire les premières lignes de presque tous les chapitres de la spectroscopie, perfectionnant l'appareil à prisme, inventant les réseaux, observant les flammes et les étincelles électriques et étendant le champ de ses investigations jusqu'au soleil et aux étoiles.

58. En 1822, Brewster inventa la « lampe monochromatique » à alcool salé, c'est-à-dire qu'il refit avec un peu plus de précision l'expérience de Melvill ; il ne paraît pas avoir cherché à la répéter systématiquement avec d'autres substances.

Mais la même année, Herschel<sup>1</sup> décrivit brièvement les spectres obtenus en introduisant dans la flamme de l'alcool, et, à l'état pulvérulent, du chlorure de strontium, du chlorure de potassium, du chlorure de cuivre, du nitrate de cuivre et de l'acide borique. Un peu plus tard il insista sur la spécificité des spectres ; il décrivit les couleurs dues aux sels de soude, de potasse, de chaux, de strontiane, de lithine, etc., et remarqua que les chlorures permettent d'obtenir les meilleurs résultats à cause de leur volatilité. Il ajouta « que dans bien des cas les couleurs ainsi communiquées aux flammes par ces diverses bases, fournissent un moyen sûr et commode pour en découvrir de très petites quantités<sup>2</sup>. » Les bases elles-mêmes chauffées violemment dans la flamme de Drummond (chalumeau à alcool alimenté par l'oxygène) lui donnèrent un spectre continu où il retrouva avec un éclat supérieur les rayons particuliers qui apparaissent dans les flammes colorées par leurs sels, « nul doute par conséquent que ces teintes ne proviennent des molécules de la matière colorante réduite en vapeur et en état de violente ignition. »

Talbot, à la même époque, exprimait des idées analogues<sup>3</sup>. « La flamme du

1. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 1822, p. 455.

2. *Encyclopædia Metropolitana*, 1827, p. 458. « The colours thus communicated by the different bases to the flame afford in many cases a ready and neat way of detecting extremely minute quantities of them. »

3. *Brewster's Journal of science*, vol. V, 1826, et *Phil. Mag.*, t. IV, 1834, p. 114.

soufre et du nitre, écrivait-il, contient un rayon rouge qui me paraît d'une nature remarquable. Il paraît posséder une réfrangibilité déterminée et être aussi caractéristique pour les sels de potasse que le rayon jaune pour les sels de soude, bien que son peu d'éclat nécessite pour le découvrir l'emploi du prisme. Si donc cela était, partout où un rayon homogène d'une couleur déterminée apparaît dans une flamme, ce rayon indiquerait la formation ou la présence d'un composé chimique défini... et un simple regard jeté sur le spectre prismatique d'une flamme, nous apprendrait l'existence dans cette flamme de substances qu'on ne pourrait découvrir autrement que par une laborieuse analyse chimique. » Parlant ensuite des spectres de la strontiane et de la lithine, dont les composés, comme on sait, colorent également les flammes en rouge, il ajoute : « Je n'hésite pas à dire que l'analyse par le prisme permet de distinguer les plus minimes portions de ces deux substances l'une de l'autre, avec autant de certitude, sinon plus, qu'aucune méthode connue. »

L'analyse spectrale était née : on pourrait croire, d'après ces extraits, qu'elle allait prendre un rapide essor ; il n'en est rien et, par une circonstance singulière, ce fut son extrême délicatesse qui s'opposa à son développement. Partout Talbot retrouvait la raie jaune du sodium et il ne pouvait pas croire que le sodium fût partout ; il la rencontrait dans la flamme du soufre, dans celle de l'alcool étendu : il suffisait pour la produire de placer du bois, du papier, de l'ivoire dans la flamme du gaz. Le seul principe commun à tous ces corps est l'eau ; c'était donc sans doute l'eau qui produisait la ligne jaune. Mais comment la coloration de la flamme peut-elle durer si longtemps ? Une particule de chlorure de calcium, placée sur la mèche d'une lampe à alcool, produit des rayons verts et rouges pendant toute une soirée sans subir de diminution sensible, n'est-ce pas là une simple *action de présence* ? Ce terme seul annonce que l'on était rejeté dans toutes les incertitudes.

39. En 1835, Sir Charles Wheatstone fit voir que les spectres des étincelles électriques tirées entre les différents métaux sont différents ; qu'ils sont caractéristiques pour chaque métal et qu'ils sont identiques quand on fait éclater l'étincelle dans l'air, dans l'hydrogène et même dans le vide.

L'étincelle électrique est donc due à la volatilisation et non à la combustion de la matière des pôles. C'est celle-ci qui fournit les raies, et voilà pourquoi elles sont caractéristiques. Nous donnons ici une copie du diagramme qui accompagne le mémoire; on n'y voit que les plus grosses raies métal-

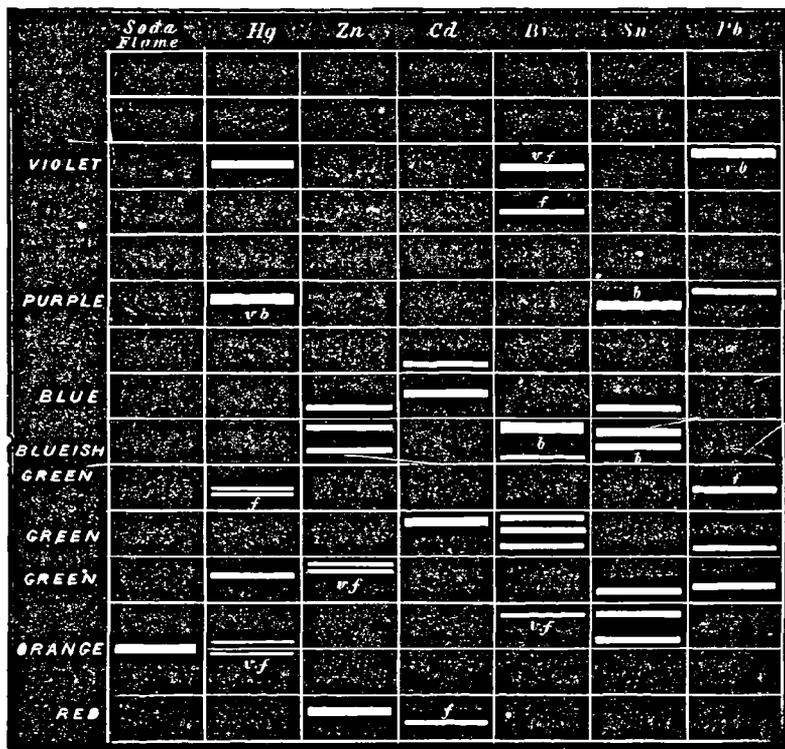


Fig. 55. — Spectres métalliques dessinés par Wheatstone.

liques, et aucune raie de l'air; cela prouve que Wheatstone employait des étincelles courtes et d'une grande quantité électrique. Il se servit aussi de l'arc électrique qui agit de même. Les lettres *b*, *vb* et *f*, *vf* signifient *bright*, *very bright*, et *faint*, *very faint*, c'est-à-dire vive, très vive, faible, très faible. Rien de plus aisé que de distinguer ces spectres entre eux : « On a donc là, » conclut Wheatstone, « un moyen de caractériser les éléments

métalliques plus facile que l'examen chimique et qui pourra dans la suite être employé utilement<sup>1</sup>. »

Quelque temps avant, en juin 1854, Talbot, en foudroyant de minces feuilles métalliques, avait obtenu des spectres très brillants. Il parle de ceux de l'or, du cuivre et décrit celui du zinc, « composé d'une belle ligne rouge, de trois raies bleues et de beaucoup d'autres, de diverses couleurs ».

A partir de cette époque, les spectres des étincelles furent constamment considérés comme dus aux métaux des pôles et comme caractéristiques pour ceux-ci; cela est si vrai que les raies provenant de l'air ont échappé complètement à plus d'un observateur. Aussi se demande-t-on pourquoi les chimistes ne se sont pas préoccupés davantage d'un mode d'analyse qui semble aujourd'hui si commode. On ne savait pas encore que les sels métalliques placés sur les électrodes donnaient à peu près les mêmes spectres que les métaux; de plus, il ne faut pas l'oublier, la bobine de Ruhmkorff n'était pas connue, et l'usage d'un flux d'étincelles ne pouvait guère être pratiqué en dehors d'un cabinet de physique. Ainsi limitée dans son emploi et nécessitant une installation spéciale, la nouvelle méthode ne pouvait lutter avec l'analyse chimique; elle devint tout à coup pratique lorsqu'on produisit couramment l'étincelle d'induction et, pour le faire remarquer en passant, l'invention du brûleur à gaz de Bunsen a joué par rapport aux spectres des flammes un rôle analogue à celui de la bobine vis-à-vis des spectres électriques.

40. En suivant l'ordre historique, nous revenons aux spectres des flammes avec Allen Miller et Swan, puis à ceux de l'arc électrique ou des étincelles avec Foucault, Masson, Ångström et Van der Willigen.

William Allen Miller en 1845 fit brûler de l'alcool contenant en dissolution des sels alcalins et alcalino-terreux. Il décrivit et dessina les spectres obtenus; la flamme de l'alcool n'est pas obscure; aussi ces spectres sont-ils un peu confus et certainement incorrects, mais ils sont intéressants.

1. *On the prismatic decomposition of the electric, voltaic and electromagnetic sparks*, by Sir Charles Wheatstone. Lecture faite à la session de l'Association britannique de Dublin, *Chemical News*, t. III, p. 198, 1855.

Les planches originales sont lithographiées et grossièrement coloriées à la main <sup>1</sup>.

M. Swan ne vint que dix ans après. Il porta surtout son attention sur les raies des flammes hydrocarbonées. D'après lui, ces raies sont les mêmes, à l'intensité près, quel que soit le carbure  $C^2H^2$  ou la substance de formule  $C^2H^2O^2$  qu'on fasse brûler. Il s'occupa accessoirement de la raie jaune, qu'il attribua sans hésitation au sodium, et il expliqua sa présence dans les corps les plus divers par la grande délicatesse de la méthode spectrale et l'immense diffusion des sels de soude. Cette délicatesse, il essaya, par des essais synthétiques et à l'aide des solutions graduellement étendues, d'en fixer la limite, et prouva que 1/1 000 000 de grain de sel marin suffit pour colorer la flamme du brûleur de Bunsen et donner la raie jaune d'une façon certaine <sup>2</sup>.

Foucault, qui s'occupa beaucoup, comme on sait, de la production et de la régularisation de la lumière électrique, étudia d'une façon moins approfondie les spectres que fournissent les métaux quand on les volatilise dans l'air. Il les décrivit brièvement à la Société philomathique et dans le journal *l'Institut* <sup>3</sup>. Il signale la raie verte monochromatique de l'argent et insiste sur la présence constante de la raie D (la raie du sodium) quand on se sert, comme électrode, de charbon ou même de différents métaux.

« Dans ce cas elle n'apparaît parfois que faiblement; mais on peut la faire revivre avec une intensité extraordinaire en touchant les électrodes avec la potasse, la soude ou l'un des sels formés par la chaux ou par l'une de ces bases. » Il ajoute : « Avant de rien conclure de la présence presque constante de la raie D, il faudrait sans doute s'assurer si son apparition ne décèle pas une même matière qui serait mêlée à tous nos conducteurs. »

Le point capital du mémoire ne doit pas nous occuper maintenant; c'est la production de la raie D en noir, comme dans le spectre solaire.

1. *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 (British associations, 21 juin 1845; Phil. Mag. [3], XXVII, 81).*

2. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. XXI, p. 414.

3. *L'Institut*, 1849, p. 44.

Dix ans après Foucault, Robiquet<sup>1</sup> photographia les raies métalliques fournies par l'arc électrique. Sa mort l'empêcha d'achever un travail dont on pouvait attendre beaucoup. Nous donnons ici la copie de trois de ces photographies, bien qu'elles représentent principalement la région ultra-

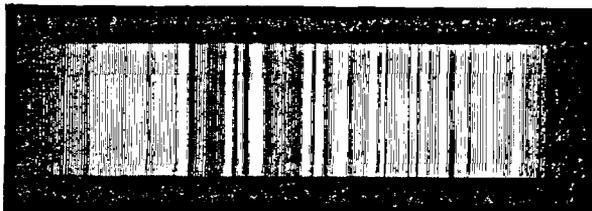


Fig. 56. — Spectre de l'arc électrique éclatant entre des pôles de platine (photographié par Robiquet).

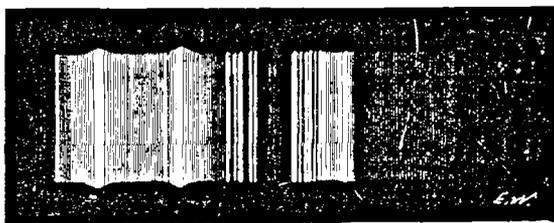


Fig. 57. — Spectre électrique de l'argent (photographié par Robiquet).

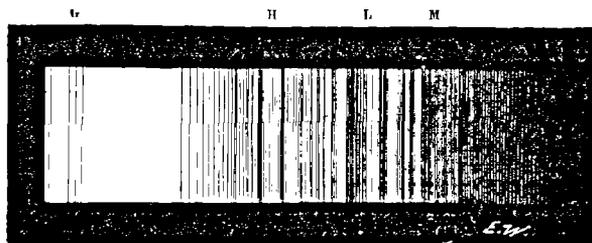


Fig. 58. — Spectre solaire (photographié par Robiquet).

violette du spectre, région dont nous n'avons pas encore dit un mot. Les métaux employés ici étaient l'argent et le platine, les raies H du soleil tomberaient vers le milieu des figures, comme on le voit dans le dernier

1. *Comptes rendus*, octobre 1859.

dessin qui représente l'extrémité violette du spectre solaire; la partie droite de celles-ci correspond ainsi aux rayons ultra-violetés invisibles.

41. Masson a étudié, à l'aide du spectroscopé, la composition de la lumière électrique, en variant les sources d'électricité et en provoquant les

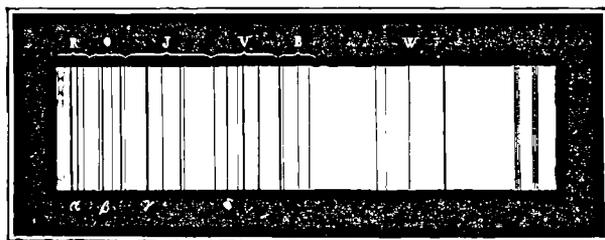


Fig. 59. — Spectre électrique du cadmium (Masson).

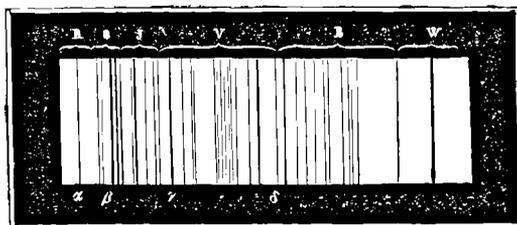


Fig. 60. — Spectre électrique de l'antimoine (Masson).

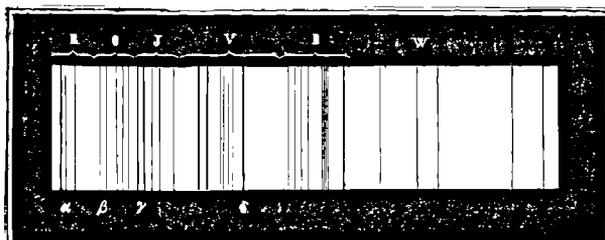


Fig. 61. — Spectre électrique du bismuth (Masson).

décharges entre des conducteurs métalliques de diverse nature et dans des milieux gazeux ou liquides différents<sup>1</sup>. Il a employé aussi l'arc voltaïque, mais il préfère l'étincelle d'induction, condensée à l'aide de la bouteille

1. *Annales de Chimie et de Phys.* [5], t. XXXI, p. 295, et XLV, p. 385.

de Leyde, comme donnant des raies plus nombreuses. On sait que ce physicien est le premier qui ait obtenu des étincelles et chargé un condensateur avec des courants induits. L'addition d'un condensateur, dont chaque armature est mise en communication avec un pôle de la bobine d'induction, est un perfectionnement important. Dans ces conditions la distance explosive est grandement diminuée, car le premier effet de l'électricité induite est de charger le condensateur; mais lorsque, grâce au rapprochement des électrodes, celui-ci se décharge, l'étincelle entraîne toute l'électricité accumulée dans les armatures, — elle correspond donc à une *quantité* d'électricité beaucoup plus grande.

Masson a dessiné les spectres fournis par différents métaux, fer, étain, antimoine, bismuth, cuivre, plomb, cadmium, et par le charbon; nous donnons ici un fac-simile des figures relatives au cadmium, à l'antimoine et au bismuth. Il a décrit en outre le spectre obtenu avec des pôles en platine, en or et en argent : c'est le spectre de l'air. Il a mis hors de doute le fait que les raies changent avec les différents métaux, comme l'avait fait voir Wheatstone, mais, suivant lui, dans tous les spectres on trouve quatre raies  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  qui diffèrent parfois en intensité, mais ne font jamais défaut. Ce sont les raies de l'air humide<sup>1</sup>. Il ne formula pas cette opinion : au contraire, après avoir répété ses expériences dans l'hydrogène et avoir remarqué dans ce cas l'éclat particulier de la raie diffuse bleu-verdâtre « *caractéristique pour l'hydrogène* », il n'hésite pas à conclure que les raies du spectre de l'étincelle sont indépendantes de la nature du milieu gazeux traversé et de sa pression. Quoi qu'il en soit, les spectres des métaux furent alors obtenus à l'aide d'un instrument rationnel et dessinés à la chambre claire, ou d'après les déviations angulaires des rayons, avec une certaine précision.

42. En reprenant ces expériences, le physicien suédois Ångström fit voir que les spectres décrits par Masson étaient une superposition de ceux des métaux et des gaz en présence; il remarqua que le milieu de l'étincelle

1.  $\alpha = H\alpha$ ,  $\beta = A\alpha\delta$ ,  $\gamma = A\alpha\beta$ ,  $\delta = A\alpha\alpha$ , la position de  $\delta$  est incorrecte dans le spectre de l'antimoine (Ångström).

donne presque uniquement les raies gazeuses, tandis que les portions voisines des électrodes fournissent spécialement les raies métalliques. Ce sont ces dernières qu'on obtient avec les étincelles courtes et provenant de l'électricité de quantité, ou enfin avec l'arc électrique<sup>1</sup>.

Le Mémoire d'Ångström est une œuvre capitale; on y trouve dessinés et décrits les spectres du plomb, de l'étain, du zinc, du cadmium, du bismuth, du cuivre, du fer, du mercure, de l'argent, de l'or, du platine, de l'antimoine, de l'arsenic, du sulfure de fer, et aussi ceux de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'acide carbonique. L'explication des spectres dits d'*absorption*, sur lesquels nous reviendrons en parlant de la théorie de Kirchhoff, y est formulée fort nettement et déduite de ce principe d'Euler: « qu'un corps absorbe la série d'oscillations qu'il peut lui-même produire. » Enfin la spécificité des spectres y est démontrée aussi clairement que possible.

Il est certain que Kirchhoff ne sentait pas toute l'importance du travail de son prédécesseur lorsqu'il écrivait en 1863<sup>2</sup> que « ces expériences pouvaient être citées en faveur de l'opinion que les raies d'un gaz incandescent dépendent uniquement de la nature des éléments de celui-ci, mais qu'elles ne peuvent être considérées comme une *preuve* de son exactitude, parce que les conditions où elles ont été faites sont trop compliquées pour cet objet et que les phénomènes qui se passent dans une étincelle électrique sont trop mal connus. » — Et plus loin: « La question de l'origine des lignes des gaz incandescents ne peut être résolue d'une manière satisfaisante que par des expériences faites dans les conditions les plus simples, par exemple en examinant les spectres des flammes. »

Ångström devait répondre lui-même à cette assertion dans son dernier Mémoire. « La flamme n'est pas un agent aussi simple que l'a prétendu M. Kirchhoff; bien au contraire, en employant la combustion pour rendre les corps incandescents, on ne sera jamais sûr d'obtenir les spectres des corps simples... Lorsqu'un sel métallique est introduit dans la flamme, il

1. *K. Vet. Akad. s. Handl. (Optiska Undersökningar. Stockholm, 1853, p. 355.)* — *Poggendorff's Annalen*, XCIV, p. 141, et *Phil. Mag.* [IV], t. IX, p. 327.

2. *Phil. Mag.* [IV], t. XXV, p. 250.

détermine un spectre particulier qui peut appartenir 1° au corps composé primitif, 2° à ses éléments, 3° à quelques-unes des combinaisons produites par la combustion même de la flamme... Au contraire, lorsque la décharge se manifeste d'une manière explosive, on pourra toujours être sûr d'obtenir les spectres des corps simples, pourvu que la tension de l'appareil électrique soit suffisamment forte<sup>1</sup>. »

Nous donnons un fac-similé des spectres de l'air et du zinc selon Ångström. Les raies qui servent de points de repère sont celles de l'air, la raie *n* est la raie du sodium  $\text{Na}\alpha$  et la raie *m* est sans doute celle de l'hy-

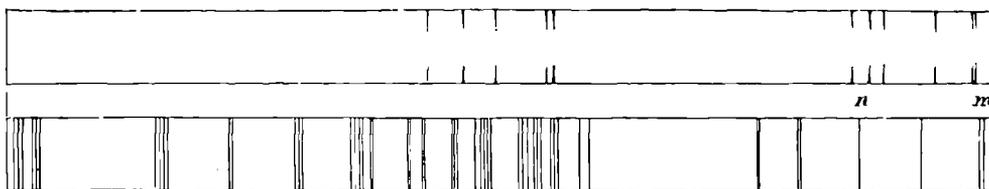


Fig. 62. — Spectres électriques du zinc et de l'air (Ångström).  
Le dessin inférieur se rapporte à l'air, le rouge est à droite.

drogène  $\text{H}\alpha$ . L'extrémité rouge du spectre est donc à droite. L'appareil employé pour produire les étincelles était un cylindre de verre dans lequel on introduisait deux tiges terminées par des boules du métal en expérience. On y faisait passer un gaz déterminé à l'aide de deux tubes de verre. L'auteur remarque que quelques lignes du spectre électrique de l'air coïncident avec des raies solaires, en C, D, E, G. Il ajoute « qu'une correspondance absolue n'est pas à attendre, les lignes du spectre solaire étant dues non seulement à l'action de l'atmosphère, mais à celle du soleil lui-même ». « Si l'on fait abstraction, dit-il, des menus détails, on peut dire néanmoins que, regardés en bloc, ces deux spectres semblent l'épreuve négative l'un de l'autre. Il est donc certain que l'explication des lignes noires du spectre solaire doit embrasser celle des lignes claires du spectre électrique, qu'elle soit fondée sur les interférences ou sur la propriété de

1. *Recherches sur les spectres des métalloïdes. Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal*, par Ångström et Thalén [III], vol. IX, 1875.

l'air d'absorber une certaine série d'oscillations. » Comme on voit, l'atmosphère terrestre jouait le rôle prédominant dans la production des raies de Fraunhofer, et cette idée était poursuivie très logiquement, mais elle a été reconnue inexacte par Kirchhoff. Les raies atmosphériques sont moins importantes que les raies solaires, et elles ne sont pas dues à l'azote et à l'oxygène, mais bien à des corps composés, comme l'eau, l'ozone et peut-être d'autres.

Nous laissons le lecteur comparer le spectre du zinc avec ceux dessinés par Wheatstone et par les auteurs plus récents (Chapitre IV), et nous ne parlerons que dans le Chapitre V des spectres des gaz, qui sont pour la première fois nettement décrits par Ångström.

Un savant hollandais, à qui l'on doit des recherches très intéressantes sur le spectre solaire, M. van der Willigen, fit voir, en 1859, que les étincelles de la bobine de Ruhmkorff éclatant entre des pôles de platine mouillés de diverses solutions salines, donnent des spectres caractéristiques de ces solutions<sup>1</sup>. Il n'était donc plus nécessaire de posséder le métal lui-même pour le caractériser par son spectre, ses composés suffisaient : il est vrai que les spectres ainsi obtenus, comme ceux donnés par les flammes, renferment souvent des bandes dues à des corps composés, qui sont très différentes des véritables raies métalliques.

Van der Willigen s'occupa davantage des spectres fournis par les gaz dans lesquels éclate l'étincelle. Nous parlerons plus tard de son travail, qui précéda d'un an le mémoire de Plücker sur le même sujet (1859).

43. Tel était l'état de la science lorsque MM. Bunsen et Kirchhoff, professeurs à l'université de Heidelberg, firent paraître le résumé de leurs premières recherches sur « *L'Analyse chimique fondée sur l'observation du spectre* »<sup>2</sup>. Se plaçant dans des conditions expérimentales de la plus grande simplicité, les auteurs étudièrent la coloration de la flamme du brûleur de Bunsen, lorsqu'on y introduit, à l'aide d'un fil de platine de la grosseur d'un crin et recourbé en boucle, une petite quantité des divers

1. *Poggendorff's Annalen*, t. CVI, p. 610 et CVII, p. 473.

2. *Poggendorff's Annalen*, t. CX, p. 161. *Annales de Chimie et de Physique* [5], t. LXII, p. 452.

chlorures alcalins ou alcalino-terreux. L'appareil était le spectroscopie à boîte de bois figuré précédemment.

Dans ce premier travail, la merveilleuse délicatesse de la méthode est démontrée d'une façon convaincante, sa future fécondité est annoncée et le césium entrevu. Enfin, d'après l'observation du renversement des raies lumineuses, comme d'après la loi de la proportionnalité des pouvoirs absorbant et émissif pour chaque radiation, loi formulée par Kirchhoff peu de

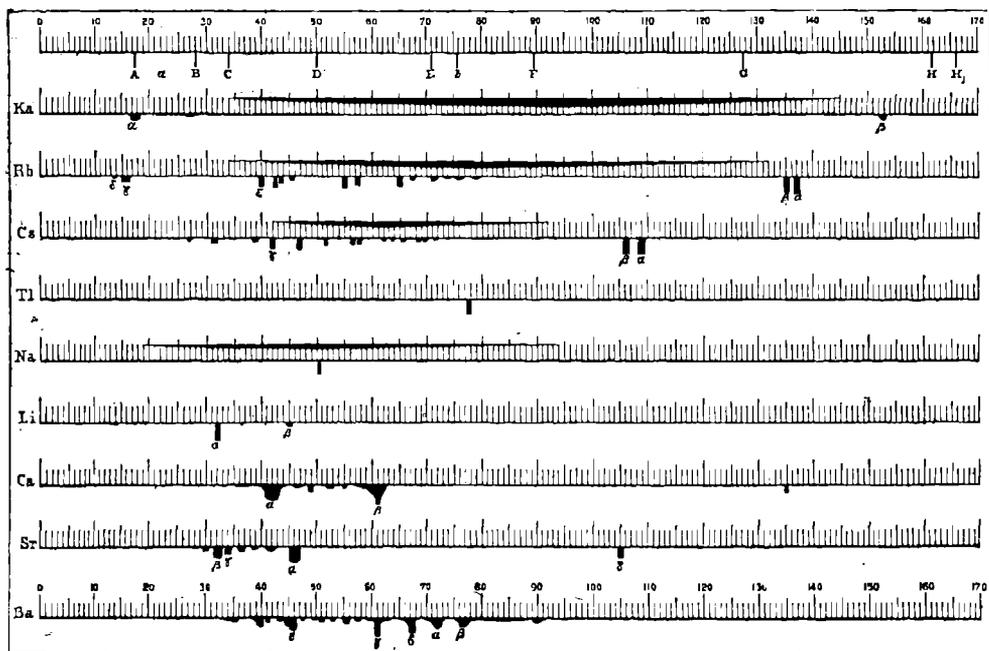


Fig. 63. — spectres des métaux alcalins et alcalino-terreux dans des flammes (Bunsen et Kirchhoff).

temps avant<sup>1</sup>, la composition chimique de l'atmosphère solaire est dévoilé. Nous insisterons sur cette découverte en parlant des spectres d'absorption. Un second mémoire parut un an après ; il contient l'histoire du rubidium et du césium et la description du spectroscopie à échelle photographiée<sup>2</sup>.

Les auteurs résumèrent leurs observations par deux planches contenant

1. *Poggendorff's Annalen*, t. CIX, p. 273. *Annales de Chimie et de Physique* [3], t. LXII, p. 160.

2. *Poggendorff's Annalen*, t. CXIII, p. 337.

les spectres des métaux alcalins et alcalino-terreux. La première était colorée et donnait une idée assez exacte de ce qu'on voit dans l'instrument, la seconde représentait la position des raies sur l'échelle du premier spectroscopie qui ait été construit; la hauteur des parties noires y était proportionnelle à l'intensité des raies et bandes brillantes. Nous en donnons un *fac-simile*. On avait figuré en tête des deux planches le spectre du soleil avec quelques-unes de ses raies à titre de points de repère.

Nous allons consigner avec quelques détails les résultats obtenus par Bunsen et les physiciens qui l'ont suivi, en ce qui concerne les spectres des flammes chargées de sels métalliques.

44. **Sodium.** — La raie jaune ( $\text{Na } \alpha = 589,2^1$ ) qui caractérise le sodium, est celle qu'il est le plus facile de produire. C'est la seule que les composés sodiques fassent naître dans le spectre, à la température de la lampe à gaz.

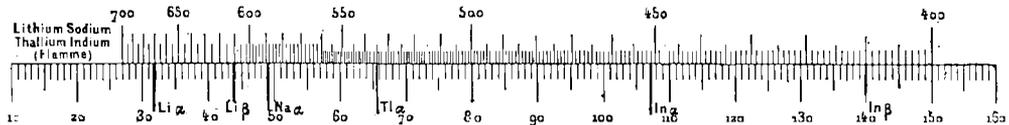


Fig. 64. — Spectres linéaires du sodium, du lithium, du thallium et de l'indium dans les flammes.

Elle correspond exactement avec la raie D de Fraunhofer et, comme elle, se dédouble lorsqu'on emploie une fente très fine et un bon prisme de flint. Si la quantité de substance est considérable, on aperçoit à droite et à gauche un faible spectre continu. La réaction est la plus nette quand on emploie le chlorure ou l'hydrate de sodium ou encore le sulfate, le carbonate, l'hyposulfite; elle ne manque jamais avec les sels de soude réputés inaltérables comme le silicate (le verre), le borate, le phosphate, etc. La diffusion des sels sodiques est si grande qu'il faut s'entourer des précautions les plus minutieuses pour ne pas voir apparaître la raie  $\text{Na } \alpha$  dans le spectre d'une flamme. Les poussières répandues dans l'air la font naître immédiatement; un fil de platine de la grosseur d'un cheveu la donne pen-

1. En longueurs d'onde (millionnièmes de millimètre). Les lettres grecques sont celles de Bunsen et Kirchhoff. Nous employons la notation de ces savants dans le résumé de leur premier travail et nous l'abandonnerons dans la suite, le cas échéant.

dant fort longtemps, et, alors qu'il cesse de la fournir, il suffit de le laisser pendant quelques heures à l'air pour qu'il redevienne susceptible de la faire apparaître. Ayant provoqué la détonation de 3 milligrammes de chlorate de soude, mélangé avec du sucre de lait, dans le coin d'une pièce de la capacité de 60 mètres cubes, Bunsen observa bientôt après la coloration jaune d'une flamme de gaz située à l'autre bout de la chambre; la coloration persista pendant près de dix minutes. Comme il suffit d'une seconde pour reconnaître la raie au spectroscopie et que pendant ce temps la flamme consomme environ 50 cent. cubes d'air, on peut calculer qu'il est très aisé de reconnaître avec la nouvelle méthode 1/2 millionième de milligramme de sodium.

En employant, au lieu de lampe de Bunsen, le chalumeau à gaz et à oxygène, ou en faisant brûler un jet d'hydrogène chargé de vapeur de sodium, MM. Wolf, Diacon<sup>1</sup> et Mascart<sup>2</sup> ont réussi à produire un spectre du sodium, composé d'un nombre assez considérable de raies. On retrouve celles-ci lorsqu'on excite l'étincelle d'induction entre deux pôles de sodium (Kirchhoff) ou deux pôles de sulfate de soude à l'état de fusion (Lecoq de Boisbaudran<sup>3</sup>), ou encore lorsqu'on observe un tube de Geissler à vapeur de sodium (Salet)<sup>4</sup>.

**Lithium.** — Les composés lithiques donnent dans la flamme une raie rouge très brillante,  $\text{Li}\alpha = 670,6$ , qui est accompagnée, lorsque la température est un peu plus élevée<sup>5</sup>, par la faible raie orangée  $\text{Li}\beta = 610,2$  et par la raie bleue  $\text{Li}\gamma = 460,4$ ; celle-ci domine dans le spectre électrique du lithium. La réaction est extraordinairement sensible, ce qui arrive généralement pour les spectres composés d'un très petit nombre de raies; cependant, sans doute à cause de la moindre facilité avec laquelle l'œil perçoit les rayons rouges, elle est de vingt à trente fois moins sensible que celle du sodium. Les sels où le lithium se reconnaît le plus aisément sont

1. *Mém. de l'Acad. de Montpellier*, 1865.

2. *Annales de l'École normale*, t. IV, 1866.

3. *Spectres lumineux*, p. 52.

4. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 274.

5. Grâce à l'emploi du chalumeau à oxygène (lampe Debray), ou, dans le chalumeau à air, à la surface bleue du cône interne (Gouy). (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 231, 1877.)

l'hydrate, le chlorure, le sulfate, le carbonate. Les silicates à base de lithium, tels que la triphylline, le triphane, la pétalite, la lépidolithe, colorent directement la flamme en rouge : il en est de même du feldspath de Baveno dans les premiers instants. Pour que la réaction dure plus longtemps, il convient d'humecter d'un peu d'acide chlorhydrique le fragment qu'on plonge dans la flamme. Dans le cas où l'on rechercherait des traces de lithine dans un silicate, on ferait digérer le minéral avec du fluorure d'ammonium, on évaporerait; puis on traiterait le résidu par l'acide sulfurique, on chasserait l'excès d'acide par la chaleur et reprendrait par l'alcool absolu. Celui-ci se chargerait de sulfate de lithine, on l'évaporerait à son tour et on porterait le nouveau résidu, pouvant ne peser qu'un dixième de milligramme, dans la flamme.

Les sels de lithium perdent peu par volatilisation, comme Bunsen l'a prouvé plus tard; ils donnent donc la réaction spectrale pendant fort longtemps. Les fils de platine semblent s'imprégner de lithium lorsqu'ils ont servi à cette recherche, aussi faut-il les chauffer très fortement, puis les plonger dans l'acide chlorhydrique et cela un grand nombre de fois, pour les rendre propres à être employés de nouveau.

Lorsque le lithium est en présence du sodium, la ligne  $\text{Li}\alpha$  se reconnaît parfaitement, quand même la flamme semble d'un jaune pur; lorsqu'il n'existe qu'en petite quantité, il s'épuise naturellement avant le sodium et doit être recherché aussitôt après l'introduction du composé dans la flamme. A l'aide du spectroscope, on a trouvé le lithium dans l'eau de l'océan Atlantique (40 centimètres cubes ont suffi à l'examen), dans les cendres des plantes marines, dans une foule d'eaux minérales, principalement celles d'Auvergne, dans la cendre du tabac, dans le raisin, dans le lait lui-même et dans le sang. Dans l'extraction des sels de lithium de la lépidolithe ou des eaux minérales, le spectroscope est constamment employé, pour juger de la rigueur des séparations. Son usage a fait imaginer des méthodes nouvelles qui permettent d'augmenter le rendement dans des proportions considérables.

**Potassium.** — Les combinaisons volatiles du potassium donnent naissance à un spectre continu très allongé, qui ne présente que deux raies

caractéristiques, l'une  $K\alpha = 768$  située dans l'extrême rouge et l'autre  $K\beta = 404,5$  dans l'extrême violet. La première se dédouble aisément en deux autres 769,7 et 766,3. La position des raies vers les deux limites des rayons visibles, aussi bien que la diffusion du centre du spectre, rendent



Fig. 65. — Spectre du chlorure de potassium dans la flamme.

la réaction peu sensible (environ mille fois moins que celle du sodium. Tous les sels potassiques volatils la donnent cependant ; les silicates et autres sels à acides fixes demandent à être fondus, sur le fil de platine même, avec du carbonate de soude ; la réaction de cette dernière base ne gêne pas.

On distingue ainsi facilement les feldspaths potassiques (orthose, adulaire, sanidine), de l'albite, du labrador, de l'oligoclase et de l'anorthite.

Pour reconnaître des quantités très minimes de potassium dans un minéral contenant de la silice, on calcine celui-ci légèrement sur une lame de platine avec un excès de fluorure d'ammonium et on introduit le résidu dans la flamme : en opérant ainsi, on trouve du potassium dans presque tous les silicates naturels. La présence du sodium, du lithium, du césium et du rubidium est sans influence sur la visibilité des raies du potassium.

Comme pour le sodium, l'emploi du chalumeau oxydrique, de l'étincelle électrique éclatant entre des perles de sulfate fondu, ou enfin celui des tubes de Geissler ou de l'arc électrique, donnent des raies beaucoup plus nombreuses ; celles-ci se trouvent pour la plupart dans le vert. (Debray et Grandeau <sup>1</sup>, Roscoe <sup>2</sup>, etc.) La combustion du chlorate de potassium dans le gaz les fournit aussi.

**Rubidium.** — Ce métal, découvert par Bunsen et Kirchhoff dans l'eau minérale de Dürkheim et dans la lépidolithé de Rozena, a été signalé depuis

1. *Instruction sur l'Analyse spectrale*, p. 18.

2. *Chemical News*, t. V, p. 253.

par M. Grandeau dans un certain nombre d'eaux minérales, principalement dans l'eau de Bourbonne-les-Bains, relativement riche en chlorures de césium et de rubidium. Ce dernier chimiste l'a retrouvé dans les cendres de plusieurs végétaux (tabac, café, betteraves, thé, raisin), et il a fait voir que le salin de betterave contient environ 2 grammes de chlorure de rubidium par kilogramme. Il suffit d'incinérer 80 grammes de grains



Fig. 66. — Spectre du chlorure de rubidium dans la flamme.

de café, de reprendre les cendres par une très petite quantité d'eau, de filtrer et de précipiter par le chlorure de platine, puis de laver le précipité à deux ou trois reprises avec l'eau bouillante, pour avoir un chloroplatinate donnant dans la flamme les raies de rubidium.

Celles-ci sont situées dans le violet, dans le rouge et aussi dans le vert du spectre. Les deux plus fortes  $Rb\alpha = 420,2$  et  $Rb\beta = 421,6$  sont violettes ; après celle-ci, les raies rouges sont les plus caractéristiques. Ce sont  $Rb\epsilon = 629,7$ ,  $Rb\gamma = 780$  et  $Rb\delta = 795,1$ . Ces deux dernières sont encore moins réfrangibles que la raie rouge du potassium et que la raie A du soleil. Le milieu du spectre est toujours éclairé, comme c'est le cas pour les sels de potassium. Tous les sels volatils de rubidium et même, jusqu'à un certain point, le silicate et le phosphate, donnent les raies caractéristiques. Le nitrate, le bitartrate, le chlorate et le perchlorate, en raison de leur instabilité, donnent les raies les plus brillantes, mais elles ne durent que peu de temps.

**Césium.** — Ce métal, découvert par Bunsen et Kirchhoff, comme le rubidium, paraît être moins abondant encore dans la nature.

Le pollux, minéral très rare mais qui contient 34 0/0 d'oxyde  $Cs_2O$ , la lépidolithe de Prague et l'eau de Bourbonne-les-Bains, sont les sources les plus riches de césium que nous connaissons. On l'extrait en même temps que le rubidium, dont on le sépare en mettant à profit la très grande solubilité de son tartrate (le bitartrate de rubidium est presque insoluble).

Le spectre du césium est caractérisé par deux raies bleues  $Cs\alpha=456$ ,  $Cs\beta=459,7$ , voisines de la raie bleue du strontium. Les lignes dans l'orangé, le jaune et le vert sont peu visibles, dans les conditions ordinaires. Le fond lumineux est moins développé que dans le cas du rubidium et surtout du potassium.

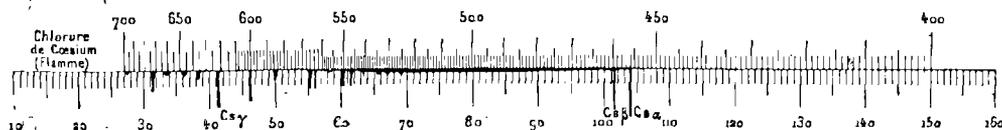


Fig. 67. — Spectre du chlorure de césium dans la flamme.

Tous les sels du césium, même le phosphate et le silicate, donnent très nettement la réaction spectroscopique.

45. Tous les spectres que nous venons de décrire sont exclusivement composés de lignes, comme ceux du thallium, de l'indium et du gallium que nous rencontrerons plus loin. Il est très certain qu'ils sont dus aux métaux eux-mêmes, puisqu'on les obtient avec ceux-ci et avec un quelconque de leurs composés. On a pu les reproduire à l'état de spectres d'absorption, c'est-à-dire présentant leurs raies en noir sur le fond brillant d'un spectre continu fourni par une source étrangère, en examinant simplement les vapeurs métalliques par transparence. Les spectres suivants, observés par Bunsen et Kirchhoff dans des conditions qui leur paraissaient identiques, ne sont cependant plus des spectres des corps simples métalliques. Ils changent avec le sel employé : ce sont des spectres de composés, principalement des spectres d'oxydes. Nous insisterons plus tard sur ce point ; qu'il nous suffise de savoir pour le moment qu'ils ont été produits avec des chlorures et qu'il faut introduire des chlorures dans la flamme pour les retrouver.

**Strontium.** — Le spectre qui se produit quand on plonge dans la flamme un petit fragment de chlorure de strontium, est un mélange du spectre du chlorure et de celui de l'oxyde avec une seule raie du métal lui-même ; il comprend six bandes dans le rouge, une dans l'orangé et une ligne bleue. La bande orangée  $Sr\alpha$  est la plus caractéristique : elle se compose

de deux bandes très voisines, celle de gauche nuageuse à gauche, celle de droite nuageuse à droite, et séparées par un petit espace relativement sombre qui est surtout visible dans le spectre de l'étincelle; les milieux des deux bandes élémentaires sont situés à 605,9 et 603,1<sup>1</sup>. En somme,  $Sr\alpha$  est centré sur 605 environ. La raie bleue  $Sr\delta = 460,7$  est aussi très caractéristique. Elle est plus visible lorsque le chlorure a perdu une grande

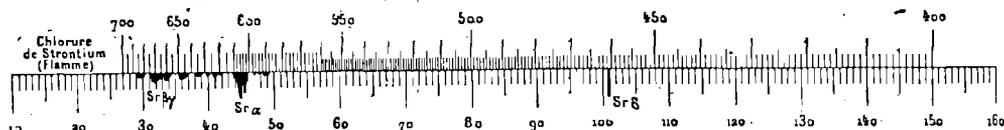


Fig. 68. — Spectre du chlorure de strontium dans la flamme.

partie de son chlore, et, à l'inverse, s'évanouit presque si on additionne l'essai d'une goutte d'acide chlorhydrique ou mieux si on mélange le gaz du bec de Bunsen avec du gaz chlorhydrique (Lecoq de Boisbaudran). Les bandes rouges sont très belles, mais assez vagues. Il faut signaler  $Sr\beta = 669,4$ , et 655 visible surtout quand il y a un excès d'acide chlorhydrique en présence.

Les sels de strontium doivent être amenés à l'état de chlorure pour donner la réaction avec netteté. Il suffit souvent pour cela de les imprégner d'acide chlorhydrique. Pour le sulfate, le phosphate, le silicate, etc., on les fait fondre avec du carbonate de soude sur une spirale conique de fil de platine servant de creuset; on broie la masse dans un mortier d'agate et on l'épuise par l'eau chaude; le résidu de carbonate alcalino-terreux, humecté d'acide chlorhydrique, est porté dans la flamme. Nous verrons plus tard les altérations importantes apportées à ce spectre par les différents modes opératoires, ainsi que les caractères des spectres des autres composés strontiques.

Pour observer avec assez d'éclat les spectres des chlorures alcalino-terreux et surtout le spectre du chlorure de baryum, il importe de prendre pour support un fil de platine fin et d'employer peu de substance. La lampe devra

1. Ces mesures et les suivantes sont celles de M. Lecoq de Boisbaudran, mais la notation est celle de Bunsen.

brûler avec un cône bleu A et la perle sera portée dans la zone extérieure B à l'aide du fil de platine qu'on fera passer à travers la flamme chaude. Dans ces conditions, l'essai atteindra la température la plus haute possible et les bandes seront bien visibles, surtout si on dirige le spectroscope selon

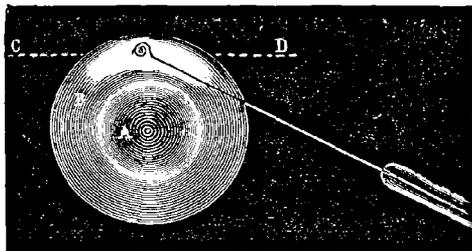


Fig. 69. — Manière d'obtenir avec éclat les spectres des sels alcalino-terreux.

CD de façon à voir la zone colorée sous une grande épaisseur et pas du tout le cône bleu.

Nous voyons pour la première fois se produire ici une apparence spectroscopique que nous retrouverons souvent. Ce sont des *bandes* dégradées d'un côté seulement et qui paraissent, avec une dispersion médiocre, parfaitement continues.

Il n'en est rien cependant. Avec un instrument puissant, ces bandes dégradées, bien différentes des raies larges, diffuses et estompées, apparaissent comme composées d'éléments linéaires excessivement nombreux : ce sont comme autant de petits spectres ; mais l'intensité des raies y va généralement en croissant ou en décroissant régulièrement avec la longueur d'onde.

Le spectre de la flamme bleue du gaz d'éclairage, qu'il ne faut pas confondre avec les spectres métalliques, est aussi cannelé. On le trouvera décrit sous le nom de spectre de Swan au chapitre V ; il a déjà été figuré (p. 83).

**Calcium.** — Le chlorure de calcium donne un bande rouge  $Ca\alpha = 622$  (milieu approximatif) et une bande verte,  $Ca\beta = 554$ , également caractéristiques. La bande rouge se compose de  $Ca\alpha_1 = 626,5$  nuageuse,  $Ca\alpha_2 = 620,2$  nette et  $Ca\alpha_3 = 618,1$  nette, réunies dans une bande estompée. La bande verte comprend deux bandes voisines. La moins réfrangible est centrée sur une forte raie nuageuse  $Ca\beta_1 = 554,3$ , l'autre sur  $551,7$ . Une raie bleue, très faible et due au métal, apparaît dans certaines conditions ; sa longueur d'onde est  $422,6$ .

Si la matière dans laquelle on recherche le calcium n'est pas décomposable par l'acide chlorhydrique sur le fil de platine, on peut employer le procédé

indiqué pour le strontium. On peut encore, en supposant qu'on ait affaire à un silicate, traiter la substance finement pulvérisée par un excès de fluorure d'ammonium dans un petit creuset de platine, porter le résidu au rouge, l'humecter d'acide sulfurique, chasser l'excès d'acide par la chaleur,



Fig. 70. — Spectre du chlorure de calcium dans la flamme.

puis introduire le mélange de sulfates, additionné d'acide chlorhydrique fort, dans la flamme. Les raies des alcalis apparaissent d'abord, puis celles des terres alcalines.

**Baryum.** — Le spectre donné par le chlorure de baryum dans la flamme est très compliqué; il se modifie rapidement, à moins qu'on n'ajoute constamment de l'acide chlorhydrique à l'essai. Bunsen a surtout étudié le cas où le chlorure de baryum, par une assez longue exposition à la température de la flamme, donne avec netteté déjà le spectre de l'oxyde. Les bandes caractéristiques sont dans le vert et le jaune orangé. Tout le côté peu réfrangible du spectre n'apparaît que lorsque le chlorure est presque

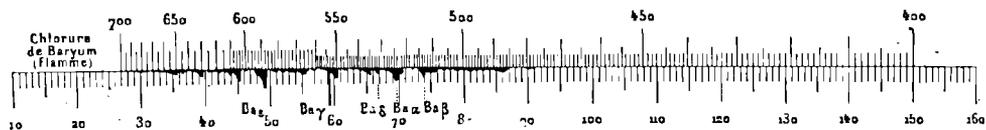


Fig. 71. — Spectre du chlorure de baryum dans la flamme.

entièrement décomposé; il est dû à la baryte. On remarque dans ce beau spectre la raie  $Ba\gamma = 553,6$  due au métal, au milieu d'une bande nuageuse qui va jusqu'à  $549,2$  (bord droit, maximum) et surtout des bandes vertes dues au chlorure,  $Ba\delta = 531,3$ ,  $Ba\alpha = 524,2$  et  $Ba\beta = 513,6$ ; ces dernières disparaissent lorsque le sel a perdu son chlore et ne s'obtiennent pas avec l'oxyde. On trouvera plus loin le spectre de la baryte comparé à ceux des composés haloïdes du baryum.

Les sels de baryum qui ne donnent pas directement la réaction spec-

trales doivent être traités comme ceux de strontium. On peut, lorsque le strontium et le baryum se présentent ensemble, mais en quantités par trop inégales, séparer préalablement le chlorure de strontium d'une façon grossière, à l'aide de l'alcool qui le dissout fort bien.

46. Tels étaient les résultats obtenus en 1860 par Bunsen et Kirchhoff, en ce qui regarde les spectres des flammes colorées. D'autres observateurs venus après eux décrivent les spectres de nouveaux métaux, découverts, comme le rubidium et le césium, par voie spectroscopique. De plus, le mode opératoire fut quelquefois modifié et la comparaison des modifications correspondantes subies par les spectres, mena à des remarques très importantes touchant l'origine de ceux-ci. — Nous allons dire quelques mots de ces trois séries de travaux.

**Thallium.** — Tous les composés du thallium donnent, avec la plus grande facilité, dans la flamme, un spectre caractérisé par une belle raie verte simple  $Tl\alpha = 554,9$ . On aperçoit en outre une raie nuageuse faible en 568. Le métal fut découvert par M. Crookes<sup>1</sup> en 1861, dans un dépôt sélé-nifère provenant de la fabrique d'acide sulfurique de Tilkerode, dans le Hartz. Un échantillon en figura à l'Exposition de 1862. Il fut étudié avec le plus grand soin, surtout au point de vue de la place singulière qu'il doit occuper, dans la classification, par M. Lamy<sup>2</sup>, qui en a trouvé en quantité notable dans les dépôts des chambres de plomb de la fabrique de M. Kuhlmann, approvisionnée par les pyrites belges.

**Indium.** — En 1864, deux professeurs de l'École des Mines de Freiberg, MM. Reich et Richter, trouvèrent dans le zinc un élément nouveau caractérisé par son spectre dans les flammes. Ils le nommèrent Indium, à cause de ses raies qui se présentent dans l'indigo. Ce sont  $In\alpha = 451,1$  et  $In\beta = 410,1$ , celle-ci beaucoup moins forte et fort voisine de la raie  $h$  du soleil ( $H\gamma$  de l'hydrogène)<sup>3</sup>.

Nous avons terminé ici l'énumération des métaux qui sont actuellement recherchés et caractérisés à l'aide du mode opératoire imaginé par Bunsen

1. *Chemical News*, t. III, p. 193.

2. *Ann. de Chimie et de Phys.*, [5], LXVII, p. 385 et 418.

3. *Erdmann's Journal*, t. LXXXIX, p. 441 et XC, p. 172.

et Kirchhoff. Un certain nombre d'autres donnent dans les flammes des bandes ou des raies (Au, Pt, Mn, Zn, Pb, Ga, Mg, etc.) Mais elles sont ou trop faibles, ou trop fugaces, ou trop variables avec le composé employé, pour que leur observation puisse servir dans un travail analytique. Les composés de l'étain donnent dans la flamme de l'hydrogène une réaction particulière mais peu utilisable en analyse; nous en parlerons dans le paragraphe 49.

47. On a souvent besoin d'observer pendant longtemps une flamme colorée. Or les sels qu'on y a introduits, par leur volatilisation ou par leur altération, cessent bientôt de fournir la réaction spectrale avec la même netteté<sup>1</sup>. On remédie à cet inconvénient de plusieurs façons: 1° par un afflux constant de solution saline; 2° par une pulvérisation de celle-ci, le brouillard liquide arrivant dans la flamme avec l'air ou avec le gaz.

M. A. Mitscherlich a obtenu d'assez bons résultats en mettant les solutions salines dans une sorte de flacon à niveau constant, constitué par un petit tube fermé par le haut et recourbé à sa partie inférieure. Dans cette sorte de godet, où le liquide afflue dès que son niveau descend au-dessous de la courbure interne, plonge une mèche formée par une trentaine de fils de platine très minces. Ces fils sont amenés dans la flamme. Pour éviter qu'ils ne se couvrent rapidement d'un champignon de sel fondu, on mélange à la solution de l'acétate d'ammoniaque, ou simplement de l'acide chlorhydrique. La décomposition rapide de ces substances, ac-

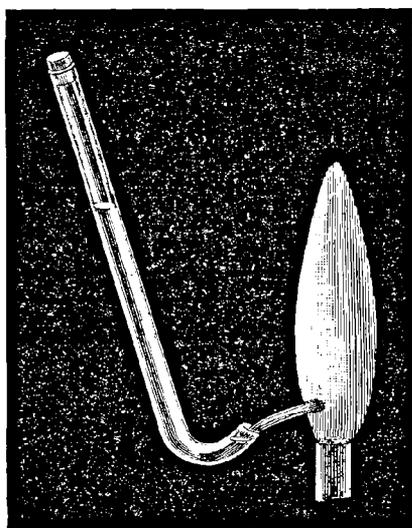


Fig. 72. — Appareil de M. A. Mitscherlich pour la production continue des spectres des solutions salines.

1. On peut parfois, quand le sel n'a pas besoin d'une très haute température pour se volatiliser, comme c'est le cas pour les chlorures alcalins, mettre une forte quantité de sel dans une sorte de cuiller en toile de platine dont le bout, formant mèche et constamment mouillé de sel fondu, pénètre jusqu'au cône bleu de la flamme; la lumière est très belle et dure fort longtemps.

compagnée d'émission de gaz, donne une bonne pulvérisation et empêche la formation des dépôts<sup>1</sup>; mais il faut noter que les spectres ne sont pas tout à fait identiques à ceux obtenus à l'aide de la méthode de Bunsen, à cause de la composition différente des gaz de la flamme. Une série de tubes de Mitscherlich, disposés sur une petite table tournante, permet de montrer rapidement dans une conférence les spectres des flammes.

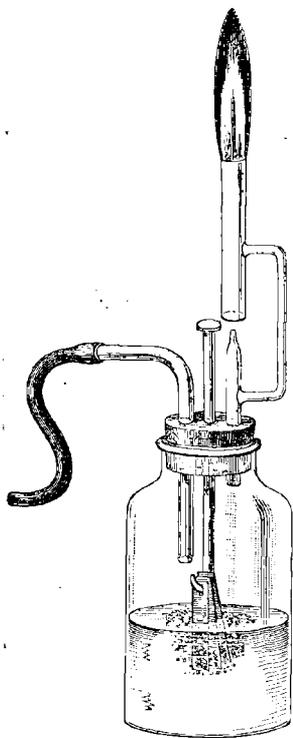


Fig. 73.— Appareil de Bunsen pour la pulvérisation des solutions salines par un dégagement d'hydrogène.

48. M. Bunsen a employé pour produire la flamme du sodium un procédé fort élégant qui s'applique aussi aux flammes colorées par les sels. Il fait passer le gaz d'éclairage qui sert à alimenter un bec de Bunsen construit en verre, par un flacon renfermant en sa partie inférieure une solution saline, du zinc et de l'acide chlorhydrique. L'hydrogène se dégage en fines bulles, celles-ci crèvent en projetant des gouttelettes de liquide qui sont emportées dans le courant de gaz; finalement la flamme est magnifiquement colorée. On peut suspendre les lames de zinc à une tige de verre passant à frottement au travers du bouchon; dans ce cas, l'appareil peut être conservé tout monté et être mis immédiatement en fonction, par un abaissement de la tige de verre.

Au cours d'un travail sur les flammes colorées, M. Gouy s'est servi d'un appareil plus compliqué mais plus parfait, à l'aide duquel les observations spectroscopiques peuvent être répétées dans des conditions aussi constantes que possible<sup>1</sup>. La lampe à gaz y fonctionne par l'air comprimé et celui-ci a préalablement pulvérisé une solution saline dans un récipient qu'il traverse. Il se mé-

1. *Ann. de Chimie et de Phys.*, [3], t. LXIX, p. 469.

2. *Ann. de Chimie et de Phys.*, [5], t. XVIII, p. 25.

lange à la quantité nécessaire de gaz d'éclairage dans un appareil régulateur, puis est enflammé au bout d'un tube fermé par une toile métallique de fer. L'appareil régulateur se compose de deux ballons tubulés communiquant entre eux par un large tube en T (diamètre : 15 millim.). Le gaz arrive en A et sort en B, l'air arrive en C et sort en D, les deux

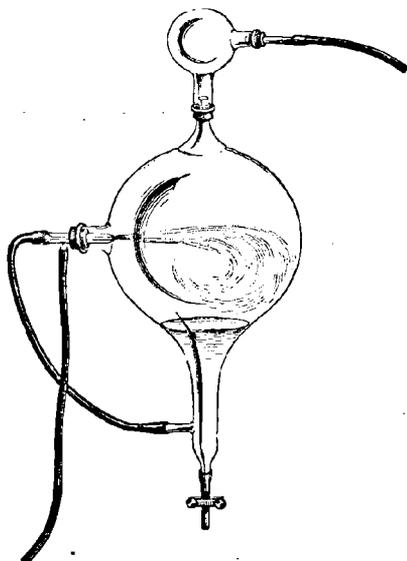


Fig. 74. — Appareil de M. Gouy pour pulvériser les solutions salines par un courant d'air.

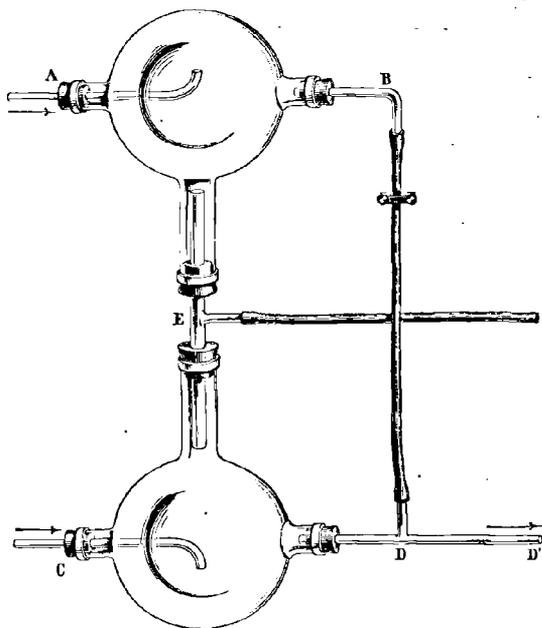


Fig. 75. — Appareil régulateur de M. Gouy pour obtenir un mélange d'air et de gaz en proportion constante.

courants se mélangent un peu plus loin. La tubulure E laisse sortir un mélange d'air et de gaz, où l'un des deux composants domine selon l'excès de sa pression à l'arrivée. Mais aux sorties B et D la pression est évidemment la même, et, comme les gaz sont purs, le mélange en D' offre une composition constante malgré les différences de pression primitives. La tubulure E est assez petite, le gaz qui en sort est brûlé. Pourvu que la flamme ainsi produite ne s'éteigne pas ou qu'elle ne devienne pas tout à fait éclairante, l'appareil marche bien. Les solutions de sels métalliques,

mises en suspension dans la flamme par voie de pulvérisation, peuvent donner un beau spectre, alors que les sels introduits à l'état de fragments en donneraient un mauvais. De fait, dans ce dernier cas, c'est souvent la seule portion de sel pulvérisée par la décomposition qui colore la flamme. Très souvent aussi le spectre obtenu par pulvérisation est en partie continu, par la raison qu'il se dépose un corps non volatil dans la flamme. Ainsi, si l'on vient à pulvériser du chlorure de fer dans la flamme d'un gros bec de Bunsen, on voit aussitôt des myriades d'étincelles accuser la combustion du fer, et par conséquent la production de l'oxyde absolument fixe (Salet).

M. Gouy a remarqué, en se servant de son appareil, que plusieurs raies métalliques apparaissent avec un grand éclat dans la partie de la flamme où se montre le spectre de Swan, c'est-à-dire à la surface du cône intérieur. Ce sont les raies des hautes températures, celles qui caractérisent les spectres électriques. Nous avons vu plus haut qu'on observe ainsi  $\text{Li}\beta$  et  $\text{Li}\gamma$ ; on a de même les raies bleues du strontium, la raie  $\alpha$  du magnésium, quelques raies du fer et du cobalt, la raie violette  $\alpha$  du zinc, la raie  $\beta$  du cadmium, les trois raies violettes  $\alpha$  (482,5, etc.) du manganèse, la raie  $\alpha$  du plomb, les raies  $\alpha$  et  $\beta$  de l'argent, etc.<sup>1</sup> — Les lettres grecques sont celles qui servent à désigner les raies des spectres électriques dans l'ouvrage de M. Lecoq de Boisbaudran et dans les figures de cet ouvrage.

49. Lorsqu'on n'a pas à sa disposition le gaz d'éclairage, on peut se servir, pour l'analyse spectrale, de la flamme de l'éolipyle à alcool ou à esprit de bois, ou enfin de l'hydrogène.

M. Laurent construit pour la saccharimétrie une éolipyle qui fonctionne bien; c'est une véritable lampe de Bunsen alimentée par une vapeur combustible au lieu de gaz. Elle peut donner, avec la quantité d'alcool qu'elle contient, des spectres éclatants pendant environ 20 minutes.

La flamme de l'hydrogène se prête aussi aux recherches dont nous parlons. Nous donnons la figure d'un générateur très simple, qui peut rester fort longtemps monté et qui fournit un courant d'hydrogène aussitôt qu'on

1. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIV, p. 251, 1877.

en a besoin, comme le briquet de Dœbereiner. C'est un pot de grès de forme élevée, dans lequel on place un vase de pile en grès, percé au fond, et un creuset d'affinage également percé au fond et de plus en divers endroits de sa périphérie. On introduit dans celui-ci d'abord un lit de verre concassé ou un couvercle de creuset, puis cinq ou six kilogrammes

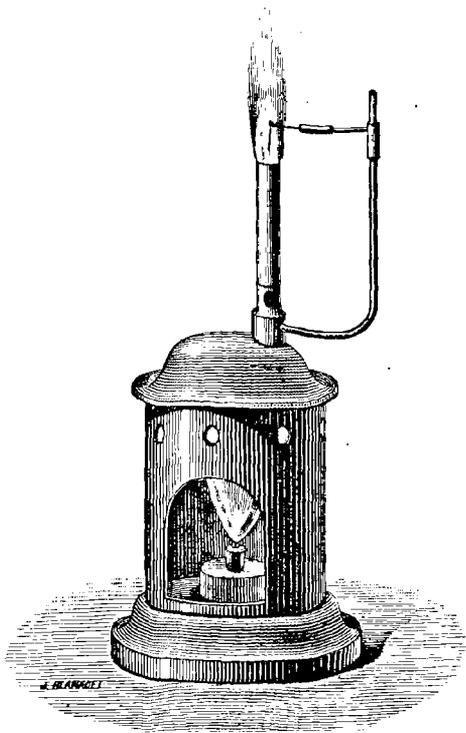


Fig. 76. — Eolipyle à alcool pour l'analyse spectrale et la saccharimétrie (modèle Laurent).

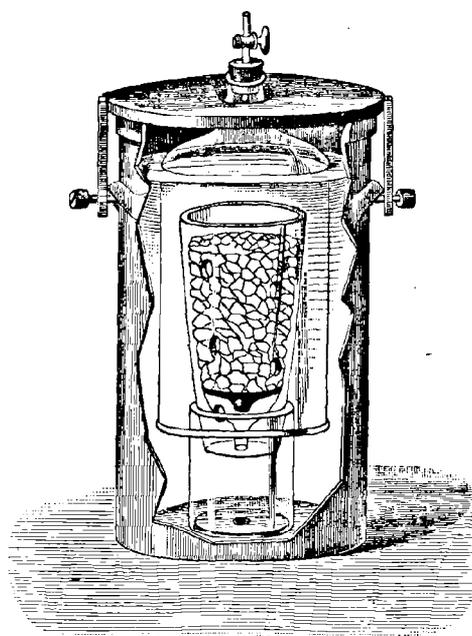


Fig. 77. — Générateur à hydrogène pour l'analyse spectrale.

de zinc en lames; enfin on le coiffe d'une cloche à douille et à robinet. Le bas de la cloche doit descendre plus bas que le fond du creuset. Un couvercle de bois goudronné maintient la cloche, il se fixe aux anses du pot extérieur. On verse de l'acide chlorhydrique étendu dans l'appareil, le robinet étant ouvert; quand le gaz qui se dégage est suffisamment pur, on ferme le robinet, et l'hydrogène, emplissant alors la cloche, fait cesser

l'attaque du zinc. On voit que le chlorure de zinc, à cause de sa densité, doit s'accumuler au fond du vase et que c'est l'acide frais qui attaque constamment le métal. L'appareil, pour cette raison, fonctionne fort longtemps ; son défaut est de ne pas permettre de modifier à volonté la pression de l'hydrogène, comme on peut le faire avec le générateur de Deville. A vrai dire, il est très propre, peu fragile, compact, et suffit parfaitement

lorsque l'on veut produire du gaz pour l'analyse spectrale.

Dans ce cas, on le fait passer sur de la ponce imprégnée de sulfate de cuivre et de chlorure de mercure ou simplement de permanganate de potasse, et on l'enflamme à l'extrémité d'un petit tube de platine de deux ou trois centimètres de long et d'un millimètre de large, soudé à un tube de verre.

L'on peut volatiliser certains métaux (principalement le sodium) et certains sels (chlorures de fer, de manganèse, de bismuth, chlorure et bromure d'étain, etc.) dans le tube de verre

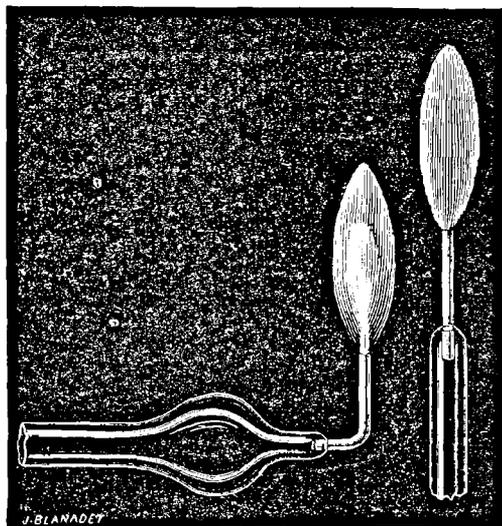


Fig. 78. — Flamme de l'hydrogène employée en analyse spectrale (figure de droite), et tube présentant un renflement où l'on volatilise certains corps dans le courant gazeux (figure de gauche).

à quelque distance de son orifice. On obtient ainsi des spectres très brillants (Mitscherlich, Wolf et Diacon, Salet).

Nous verrons, à propos des spectres des métalloïdes, quelques propriétés curieuses et spéciales de cette flamme d'hydrogène. Mais nous devons signaler ici même les apparences singulières et les spectres multiples qu'offre une pareille flamme lorsqu'on y fait arriver des vapeurs de composés stanniques. Si l'hydrogène a passé sur quelques cristaux de bromure d'étain, à froid, on distingue au milieu de la flamme violette une seconde flamme bleue colorée par l'oxyde d'étain. Cette flamme, à noyau sombre, est comme

soutenue à une certaine distance de l'orifice par un tube cylindrique lumineux, vert intérieurement et rouge extérieurement. La première coloration est extrêmement vive et caractéristique du bromure d'étain, tandis que la seconde, plus pâle, se retrouve dans tous les composés de ce métal. La couche verte gagne en éclat et en netteté si on la refroidit, elle donne un spectre continu. La couche rouge, qui apparaît aussi nettement dans ce cas, mais non pas au contact direct du corps froid, fournit une raie vague en 610 et une bande diffuse en 618. Chauffe-t-on le bromure d'étain dans le courant d'hydrogène, la flamme *file* et contient des parcelles d'acide stannique qui s'illuminent en blanc tant au centre que dans la zone extérieure, comme on le voit dans le dessin. Si l'hydrogène est chargé d'un excès de vapeur de brome, la coloration rouge ne paraît pas.

Le chlorure d'étain donne des résultats à peu près identiques, mais l'intérieur du cylindre est bleu; il est jaune avec l'iodure.

On peut analyser ces diverses lumières sans modifier leur disposition; il suffit d'envoyer sur la fente du spectroscopie l'image de la flamme, celle du bromure d'étain par exemple; le spectre qu'on obtient, et dont nous donnons le dessin, renferme à la

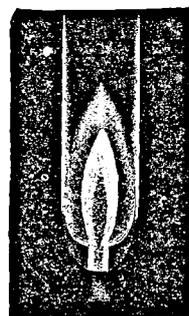


Fig. 79. — Flamme de l'hydrogène chargé de vapeurs de bromure d'étain.



Fig. 80. — Spectre de la flamme de l'hydrogène chargé de vapeurs de bromure d'étain. Image projetée sur la fente.

fois et à différents niveaux les raies de la couche rouge, les bandes de la flamme bleue et le maximum vert du noyau central (Salet).

50. Toutes les observations spectrales se font le plus commodément dans un endroit obscur, ou mieux dans la chambre noire. Lorsqu'on veut aménager spécialement une petite pièce pour la spectroscopie, il importe donc

en premier lieu de la peindre en noir ; on devra en interdire l'accès à la lumière du jour au moyen de volets ou de rideaux suffisamment épais ; mais on ne supprimera pas les fenêtres, car il faut pouvoir établir de temps à autre une ventilation énergique ; sans cela, les particules salines qui flottent pendant fort longtemps dans l'air après qu'on a fait une observation, continueraient à colorer les flammes. La fenêtre servira encore lorsqu'on voudra étudier le spectre solaire ; une planchette sera disposée à l'extérieur pour placer l'héliostat.

Sur une table peinte en noir et de grandeur modérée on placera le spectroscopé, — spectroscopé à un prisme si l'on se borne aux recherches chimiques — et on en éclairera l'échelle

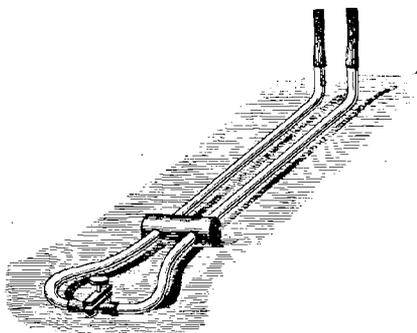


Fig. 81. — Robinet-pince pour gouverner l'éclairage de la chambre noire.

à l'aide d'un *très petit* bec de gaz monté sur le pied même de l'instrument. Il faut en effet très souvent modifier la position du spectroscopé pour observer différentes parties de la source lumineuse, et il est commode de n'avoir pas, dans ce cas, à toucher au brûleur. La flamme de ce brûleur doit être assez faible pour que le papier sur lequel on reporte les observations soit à peine

éclairé. Un second bec de gaz, ou mieux deux becs à fente, brûlant horizontalement et distants l'un de l'autre d'un mètre, seront placés à un mètre au-dessus du spectroscopé. Ils fourniront assez de lumière pour permettre d'effectuer toutes les manipulations et, lorsqu'on en diminuera la flamme, pour qu'on puisse reporter au crayon sur le papier ce qu'on voit dans l'instrument. Au cours même de l'observation, ils seront tout à fait baissés. On jettera un morceau d'étoffe noire sur le chapeau qui entoure le prisme et qui laisse toujours passer un peu de lumière.

Le robinet qui permet de gouverner l'éclairage doit être à portée de la main gauche de l'observateur. Un arrêt l'empêchera de se fermer tout à fait lorsqu'on voudra obtenir l'obscurité. On peut placer tout simplement un robinet-pince de laboratoire sur le tuyau de caoutchouc qui amène le

gaz aux becs; quelques fils de fer glissés dans le tuyau l'empêcheront d'être absolument clos par la manœuvre de la vis.

Lorsqu'on adopte la disposition que nous venons d'indiquer, l'observation se fait dans l'obscurité complète, l'œil ne voit à la hauteur de l'instrument aucune flamme<sup>1</sup>, aucun objet lumineux, même lorsqu'on éclaire suffisamment le papier à l'aide des becs supérieurs à demi-ouverts; il garde donc toute sa sensibilité. Quand on donne plus de lumière, les flammes ne sont pas davantage dans la direction du regard; et, comme il y en a deux, les ombres se croisent et l'on peut effectuer les opérations délicates avec presque autant de facilité qu'en plein jour.

Les lampes de Bunsen seront un peu grosses et à cheminée. Le support indiqué par Bunsen pour soutenir l'essai dans la flamme sera remplacé avantageusement par un support en bois, composé d'une base carrée, plombée à sa partie inférieure, et d'une tige verticale d'environ un centimètre de diamètre. Pour obtenir une bonne assiette, on plantera dans la base trois petits clous aussi espacés les uns des autres que possible et on leur laissera faire une saillie de 1 à 2 millimètres. Sur la tige glisseront des pincen en bois à ressort, analogues à celles dont se servent les blanchisseurs et les photographes, mais plus fortes et tout à fait semblables à celles des tanneurs; chacune de ces pincen portera un bout de tringle horizontale sur lequel se placeront les tubes de verre où sont soudés les fils de platine. Ces pincen peuvent être facilement abaissées, élevées ou enlevées lorsqu'on les serre entre les doigts.

On aura toujours, pour les comparaisons, des solutions pures de chlorures alcalins et alcalino-terreux, de thallium et d'indium. Ces solutions seront contenues dans de petits flacons fermés par un compte-gouttes, et

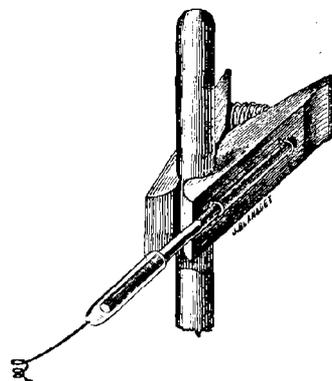


Fig. 82. — Pince en bois se plaçant sur le montant du support.

1. Celle qui éclaire le micromètre et la source lumineuse elle-même sont cachées par un disque léger de tôle ou de carton porté par l'oculaire,

mis à l'abri de l'air et des poussières par une cloche. Ces sortes de petites boîtes à réactifs existent dans le commerce, elles ont été construites sur les indications de M. Ranvier pour la physiologie. Les compte-gouttes servent à déposer la solution sur le fil de platine.

Une place doit être réservée à gauche de l'observateur pour la pile et la bobine de Ruhmkorff qui servent dans l'analyse par l'étincelle.

Nous compléterons ces détails techniques par quelques conseils sur la manière d'observer les spectres. Il est nécessaire, comme on sait, d'allonger ou de raccourcir la lunette oculaire pour examiner des raies de réfrangibilité très diverse. On trouvera un grand avantage à modifier le tirage d'après une règle fixe. Pour cela, on gravera quelques divisions sur le tuyau mobile et l'on notera jusqu'à quelle division il faut l'enfoncer pour observer telle ou telle portion d'un spectre bien net et suffisamment éclairé; à chaque division du micromètre correspondra ainsi un tirage différent de la lunette oculaire; une courbe très facile à construire d'une façon approchée permettra de mettre au point sans tâtonnement une raie de position donnée, alors même qu'elle serait à peine visible.

Les lectures se font en notant sur quelle division et fraction de division (on évalue facilement les cinquièmes), chaque raie *amenée au milieu du champ* se projette, ou bien encore en amenant le fil de cocon vertical du réticule à être exactement centré sur la raie et en déterminant sa position sur l'échelle, qu'on peut alors éclairer davantage <sup>1</sup>.

Même sans avoir l'intention de mesurer un spectre, on doit s'attacher à reporter sur un morceau de papier divisé la situation et l'intensité approchée de toutes les raies ou bandes observées. Il importe de conserver la trace de l'observation *complète*; les comparaisons avec les planches gravées ou les tables numériques ne se font qu'ensuite et d'après le dessin. Pour n'omettre aucun détail, on divise le spectre en sections et on reproduit ce

1. Thalén a remplacé avantageusement le fil vertical par un fil de verre très fin étiré en pointe. La pointe se projette sur le milieu du champ spectral. Le dispositif est surtout excellent lorsqu'on ne se sert pas d'échelle photographiée et qu'on envoie un rayon solaire sur la fente du spectroscopie après avoir fait coïncider l'image de la pointe de verre avec la ligne observée. On voit alors parfaitement sur quelle raie solaire se projette cette image.

qu'on voit de 0 à 10, de 10 à 20, de 20 à 50, etc., sans négliger les raies étrangères que l'on sait provenir du gaz, des poussières, etc.; elles serviront de points de comparaison et seront éliminées plus tard dans les conclusions à tirer de l'examen spectral. A cet égard les spectres du dard bleu du chalumeau, de la soude et de la chaux doivent être étudiés tout d'abord, car on les retrouve très souvent dans les spectres des flammes.

51. Dans leur premier mémoire, Bunsen et Kirchhoff annoncent « qu'ils ont 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* ». Bien plus, ayant fait éclater l'étincelle entre des pôles de sodium, de lithium, de calcium, de strontium, ils observèrent toutes les raies qu'on produit avec les flammes, plus certaines autres qui ne paraissent qu'à une haute température. Selon leur manière de voir, les atomes apportent dans l'image spectrale leurs raies caractéristiques, indépendamment de leur état de liberté ou de combinaison, et si on ne distingue pas celles des métalloïdes, c'est à cause de leur peu d'intensité, les métaux étant tous plus opaques, plus absorbants et par conséquent plus « émissifs » que les métalloïdes. Ainsi, en généralisant, tout en considérant seulement les gaz et les vapeurs, la lumière que ceux-ci émettent ou absorbent est émise ou absorbée par leurs atomes, ou, si l'on veut, par les corps simples qui les constituent. Cette conséquence est contraire à l'observation la plus vulgaire. L'acide iodhydrique n'a pas la couleur de l'iode et le peroxyde d'azote celle de ses éléments. Parle-t-on des composés métalliques et des hautes températures? Le sel marin volatilisé dans un courant d'hydrogène ne donne pas le spectre d'absorption qu'il présente dans une flamme. Le chlorure et le bromure de cuivre fournissent des spectres différents. Il est donc extrêmement probable, au contraire, que ce sont les

molécules qui vibrent et qui provoquent dans l'éther la formation d'ondes synchrones avec leurs divers mouvements. Mais alors pourquoi tous les composés d'un métal donnent-ils généralement le même spectre? En réalité ils ne le donnent pas, ou, s'ils le donnent, c'est précisément à cause des réactions qui se passent dans la flamme. On l'ignorait en 1859, mais déjà, en 1861, Bunsen et Kirchhoff faisaient entrevoir la possibilité d'une telle variation dans les spectres, et ils écrivaient formellement : « 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. »

Le fils de l'auteur de la découverte de l'isomorphisme, M. Alexandre Mitscherlich et notre compatriote M. Diacon contribuèrent plus que personne<sup>1</sup> à établir par l'expérience cette vérité, actuellement acceptée par tout le monde, à savoir, que « les composés donnent des images spectrales qui leur appartiennent et les caractérisent, pourvu qu'ils existent à la température où l'on fait l'expérience ». La conséquence de ceci est fort importante : ce sont les molécules qui deviennent les sources de la lumière et les spectres sont, en définitive, *caractéristiques de l'espèce chimique*.

Résumons en quelques mots le travail de M. Mitscherlich. Le mode opératoire est d'abord excessivement varié et repose sur l'emploi de huit procédés différents pour la production des spectres. 1° Flamme du gaz et mèche de fils de platine y amenant constamment la solution saline; 2° flamme du gaz brûlant dans l'oxygène, celui-ci arrivant par un espace annulaire autour du jet de gaz; 3° flamme de l'hydrogène brûlant dans

1. Roscoë et Clifton avaient aussi supposé, en 1862, que les bandes de sels alcalino-terreux devaient être dues à un composé non réductible tel que l'oxyde, tandis que les raies qui apparaissent dans le spectre électrique auraient été celles du métal. (*Transactions of the Lit. and Phil. Soc.*, Manchester, 1862.)

le même appareil, l'oxygène y étant remplacé par le chlore; 4° flamme de l'hydrogène chargé de brome ou d'iode; 5° flamme du gaz à étudier, brûlant soit seul, soit mélangé de gaz combustible, dans l'oxygène ou dans l'air; 6° flamme de l'hydrogène dans lequel on a volatilisé la substance en examen; enfin, 7° étincelle de la bobine d'induction éclatant entre des pôles métalliques dans un vase où l'on peut faire passer un gaz déterminé pour éliminer les raies de l'air; et 8° étincelle entre des électrodes liquides. Dans ce dernier cas, les solutions salines sont introduites par des tubes recourbés assez étroits à leur extrémité, et les électrodes de platine sont noyées dans le liquide, comme on peut le voir dans le *fac-simile* ci-joint de la figure de Mitscherlich<sup>1</sup>. Cette méthode permet d'obtenir des spectres correspondant à des températures modérées; les raies du gaz environnant n'apparaissent en aucune façon.

En variant ainsi les circonstances dans lesquelles les différents corps simples ou composés sont amenés à devenir lumineux, A. Mitscherlich obtint dans les spectres des changements tout à fait frappants. Le cuivre métallique, par exemple, donne avec l'étincelle électrique des raies linéaires et nullement estompées : si l'on chauffe au contraire le chlorure dans la flamme chlorurante, on observe des bandes dégradées et comme *cannelées*, qui sont absolument différentes; mais on peut retrouver en outre des traces des raies métalliques, si l'on chauffe un peu trop. La même chose arrive si l'on emploie l'étincelle et les électrodes liquides. Remplace-t-on le chlorure de cuivre par le bromure, on obtient d'autres bandes et des phénomènes analogues. Prend-on un sel oxydé du cuivre, on remarque la production de bandes vagues dans l'orangé; — ce sont celles qui accompagnent les cannelures dans le spectre du chlorure ou du bromure

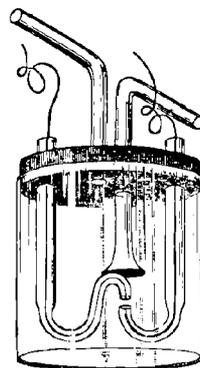


Fig. 83. — Appareil de M. A. Mitscherlich pour la production des étincelles entre des solutions salines et au sein d'un gaz déterminé.

1. *Poggendorff's Annalen*, t. CXVI (1864). Un mémoire moins étendu du même auteur avait déjà paru en 1862 et avait été reproduit dans les *Annales de Chimie et de Phys.*, [3], t. LXIX, p. 169 (1863).

de cuivre obtenus sans précautions spéciales<sup>1</sup>. Le métal, l'oxyde, le chlorure, le bromure donnent donc des images spectrales différentes, — cela est prouvé jusqu'à l'évidence. Les composés du bismuth permettent d'arriver à des conclusions analogues ; il en est de même de ceux du calcium, du strontium et du baryum, bien que dans ce cas le spectre de l'oxyde soit presque impossible à éliminer complètement. Pour avoir des spectres de fluorures, on introduit dans le chalumeau à oxygène le sel métallique mélangé d'un grand excès de fluorure d'ammonium ; si l'on emploie le sel seul et en petite quantité, on observe les raies métalliques. Les iodures se dé-

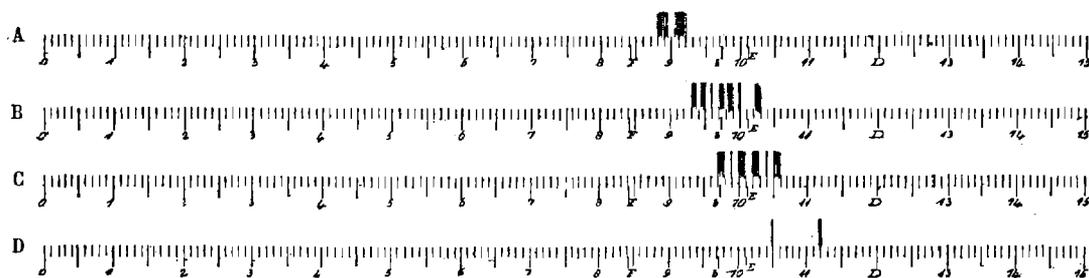


Fig. 84. — Spectres des sels alcalino-terreux (baryum), d'après A. Mitscherlich. L'extrémité rouge est à droite.

A, fluorure de baryum. — B, chlorure de baryum. — C, bromure de baryum. — D, iodure de baryum.

composent très facilement et ne donnent guère, dans la flamme, que le spectre de l'oxyde, à moins que l'on n'emploie l'hydrogène mélangé d'un grand excès d'iode.

On voit, d'après les dessins que nous reproduisons, que les composés haloïdes des métaux alcalino-terreux donnent des bandes étroites, — Mitscherlich les prenait même pour des lignes, — et que ces bandes se déplacent peu à peu vers le rouge au fur et à mesure que le poids moléculaire de la substance augmente. Nous insisterons plus tard sur ces relations, signalées d'abord dans le mémoire que nous analysons, ainsi que sur les différents spectres de métalloïdes qui y sont décrits.

1. Une flamme d'hydrogène saturé de brome, dans laquelle on plonge un fil de cuivre, donne, en des places différentes, ces différents spectres avec le plus grand éclat. En projetant l'image de la flamme sur la fente du spectroscopie, on observe dans l'instrument des bandes horizontales qui correspondent à chacun de ces spectres, et l'on peut ainsi les distinguer facilement (Salet).

M. Diacon, dans une fort belle thèse soutenue à Montpellier en 1864<sup>1</sup>, décrit des expériences analogues, dont quelques-unes sont plus frappantes encore. Il en fit une partie à l'aide d'un chalumeau à hydrogène alimenté intérieurement par le chlore; la flamme obtenue ainsi est tout à fait chlorurante dans son intérieur, et le chlorure qu'on y porte avec un fil de platine ne tend aucunement à s'y décomposer *par oxydation*. Le chlorure de cuivre et celui de bismuth donnent des spectres magnifiques. Il en est de même du chlorure d'or pendant quelques instants. Le chlorure de plomb fournit des lignes assez nombreuses. Le chlorure de fer donne aussi des raies, mais elles sont noyées dans un éclairage contenu très brillant; les chlorures de cobalt et de nickel permettent d'obtenir de meilleurs résultats. Enfin le chlorure de manganèse est caractérisé par un spectre très net. Ces résultats étaient intéressants, mais l'expérience tentée avec le chlorure de baryum le fut davantage. « Là où je croyais, dit l'auteur, avoir seulement à constater l'éclat acquis par certaines lignes, j'aperçus un spectre qui ne rappelait en rien 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 lignes pâles que l'on apercevait encore devaient être attribuées à des vapeurs qui, malgré toutes les précautions, atteignaient la partie extérieure de la flamme. » De fait, on ne connaissait pas et l'on ne connaît pas encore le spectre du sel marin, et ceux que l'on attribuait depuis 1860 au baryum et au strontium apparaissaient comme très différents des spectres métalliques; c'étaient en effet, comme nous l'avons dit, des spectres d'oxyde, renfermant encore quelques bandes du chlorure et quelques raies du métal. Ces dernières apparaissent surtout au commencement de l'expérience. Tout cela est indiqué fort clairement dans le mémoire de M. Diacon. Les observations du même auteur portèrent aussi sur les spectres des bromures, iodures et

1. *Thèses de Physique et de Chimie*. Montpellier, Bœhm et fils.

fluorures. Elles sont à peu près semblables à celles de M. A. Mitscherlich. Nous ne les rappelons pas ; ajoutons seulement que M. Diacon donna un procédé pour reconnaître le chlore, le brome, et le fluor par voie spectroscopique, procédé fondé sur la production des spectres du chlorure et du bromure de cuivre ou du fluorure de calcium : dans ce dernier cas, l'emploi de la température élevée du chalumeau à oxygène est nécessaire.

M. Lecoq de Boisbaudran s'occupa beaucoup de la comparaison des spectres moléculaires des iodures, bromures et chlorures de baryum, de strontium et de calcium. Nous verrons plus tard quelles conclusions théo-

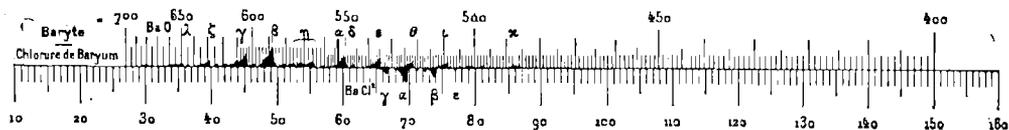


Fig. 85. — Spectres de la baryte et du chlorure de baryum.

riques il a tirées de son travail ; nous donnerons pour le moment une idée de son mode opératoire. S'il s'agissait d'obtenir des spectres de chlorures, il faisait passer le gaz d'éclairage, qui alimentait un bec de Bunsen en verre, dans un ballon contenant de l'acide chlorhydrique fort et légèrement

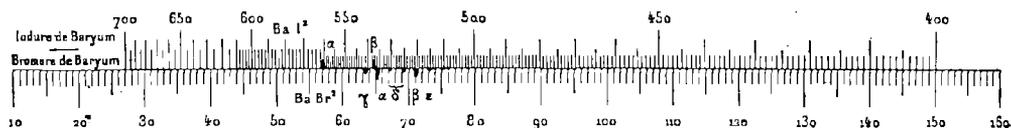


Fig. 86. — Spectres du bromure et de l'iodure de baryum.

chauffé. Pour les spectres de bromures, il dirigeait le gaz à travers un flacon renfermant du brome. Enfin il mêlait de l'iode aux iodures dont il voulait avoir les spectres, mais les bandes de l'oxyde étaient alors bien moins complètement éliminées. Les dessins ci-joints représentent les spectres du chlorure, du bromure et de l'iodure de baryum obtenus dans ces conditions<sup>1</sup> ; dans ce dernier, on n'a pas figuré les bandes de l'oxyde qui apparaissent avec un grand éclat. La figure 85 montre ce spectre de l'oxyde,

1. *Sur la constitution des spectres lumineux* (Ann. de la Soc. des sc. nat. de la Charente-Inférieure, 1870, et *Spectres lumineux*, Paris, 1874.

qui est aussi celui que fournit le chlorure après une très longue calcination.

M. Gouy a été amené, en comparant les variations d'intensité de ces bandes avec le pouvoir oxydant de la flamme, à séparer des bandes dégradées à gauche, et qui correspondent à la baryte, les petites bandes  $\iota$  et  $\kappa$ , lesquelles sont ombrées des deux côtés ( $\iota$  tombe sur une bande dégradée à gauche). Ces petites lignes estompées, ou bandes diffuses, disparaissent en même temps que la raie du métal Ba $\kappa$  lorsque l'air est en grand excès<sup>1</sup>.

52. Presque à ses débuts l'analyse spectrale trouva une application industrielle très intéressante et très imprévue. La fabrication de l'acier par le procédé Bessemer repose sur la décarburation et l'affinage de la fonte liquide par un courant d'air. Pendant tout le temps que fonctionne la machine soufflante, une flamme éblouissante s'échappe de l'orifice du convertisseur; le silicium, le phosphore, le carbone sont brûlés, puis la flamme change subitement de couleur et l'appareil ne contient plus que du fer légèrement oxydé. Il faut alors arrêter l'opération. Or, le spectroscope permet de préciser ce moment d'une façon remarquable, car le spectre très compliqué qu'on observe, se modifie peu à peu pendant le cours de l'oxydation, puis change brusquement d'aspect lorsqu'il faut y mettre un terme; il n'est plus besoin d'un coup d'œil exercé, la modification est si visible qu'il est impossible de commettre d'erreur.

L'affinage Bessemer fournit donc, en réalité, un procédé interdit aux laboratoires pour volatiliser dans une flamme spéciale certains métaux, tels que le potassium, le sodium, le lithium, le calcium, le manganèse et le fer. Cette flamme n'est guère constituée que par du gaz azote, de l'oxyde de carbone et des vapeurs métalliques. On a cherché longtemps l'origine de certaines raies ou bandes dans lesquelles on pouvait penser naturellement trouver celles du charbon ou de l'oxyde de carbone; mais il est certain aujourd'hui qu'elles proviennent uniquement de l'oxyde de manganèse et qu'elles sont identiques à celles qu'on obtient en chauffant l'oxyde ou le carbonate de manganèse dans le chalumeau oxydrique. Les lignes du métal manganèse sont invisibles (M. Watts). On peut se demander pourquoi

1. *Ann. de Chimie et de Phys.* [5], t. XVIII, p. 87.

la disparition de ces bandes marque la fin de l'affinage. La cause doit vraisemblablement en être recherchée dans la disparition de l'oxyde de carbone dans l'atmosphère du convertisseur et son remplacement par l'air, c'est-à-dire par un agent oxydant qui produit la combustion des vapeurs de manganèse et, par suite, la formation des bandes caractéristiques, dans l'intérieur même de l'appareil et non plus à son orifice. De fait, M. Müller d'Osnabruck ayant fait incliner légèrement le convertisseur à l'instant où les bandes étaient le plus visibles, une des tuyères émergea du bain et l'air fut admis dans l'atmosphère intérieure de la cornue, les bandes vertes s'évanouirent et des fumées sortirent de l'orifice.

Le spectre du Bessemer ne contient aucune raie attribuable au carbone;

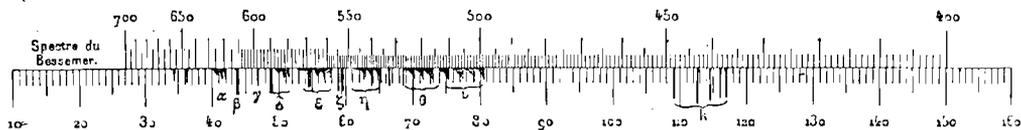


Fig. 87. — Spectre de la flamme du Bessemer.

la flamme de l'oxyde de carbone, brûlant dans l'air dans les conditions ordinaires, ne donne d'ailleurs pas de lignes spéciales dans le spectre visible. Un certain nombre de raies restent encore à identifier.

Le spectre qui nous occupe fut d'abord observé par M. Bragge à Sheffield, puis étudié par Roscoë<sup>1</sup>, M. Watts<sup>2</sup>, Kospely<sup>3</sup>, V. Deshayes<sup>4</sup>.

Nous donnons ici, d'après M. Watts, les longueurs d'onde des raies principales.

1. *Proceedings of the Manchester Lit. and Phil. Society*. Février 1865, et *Lecture delivered before the Royal Institution*. Mai 1864.

2. *Philosophical Magazine*, [4], XXXIV, 437 et [4], XLV, 481.

3. *Chem. central Blatt*, 1872, p. 10, etc.

4. *Association française*, t. IV, p. 536. Nantes, 1875.

LONGUEUR d'onde des raies du Bessemer par M. Watts (1873).	OBSERVATIONS.	ORIGINE.	LONGUEUR d'onde des raies du Bessemer par M. Watts (1873).	OBSERVATIONS.	ORIGINE.		
α	656	?	ζ	554,7	?		
	646	?		553,2	La plus forte des 3..	?	
	623,4	Étroite..... MnO <sup>1</sup> .		552,9		?	
	620,4	Bord droit d'une bande dégradée vers le rouge.	MnO.	η	543,3	Étroite..... MnO.	
					542,3	Bande, bord droit... MnO.	
	617,8	Bande (bord droit).	MnO.		539,5	Forte..... MnO.	
					539,1	Bande, bord droit... MnO.	
	β	Belle raie.....	?		537,1	Forte..... Fe.	
					609,7	Id.....	?
	γ	Forte raie.....	?		535,9	Bande, bord droit... MnO.	
597,2					Forte..... Fe.		
δ	589,2	Forte raie double.	526,9		Forte (E du soleil)... Fe.		
	584,7	Maxim. de lumière.	522,9		Bande, bord droit... MnO (et Fe?).		
	581,9	Bord d'une bande.	519,2	Id..... MnO (et Fe?).			
	580,7	Ligne étroite. ....	?	θ	516,7	..... Fe.	
					579,0	Forte ligne étroite, formant le bord le plus brillant du groupe.	515,7
	570,5	Ligne étroite. ....	?		510,7	..... Fe.	
					509,9	Bande, bord droit... MnO.	
	ε	Très forte double ligne, se projetant sur les petites lignes qui for- ment la bande.	MnO.		ι	505,2	Id..... MnO.
						501,8	Id..... MnO.
		568,8	Id.....			MnO.	498,4
448,1							Ligne..... ?
568,3		Id.....	MnO.			443,2	Id..... ?
						564,4	Bande, bord droit.
560,7		Id..... MnO.	458,3	Id..... ?			
558,0		Id..... MnO.	437,3	Id..... ?			

1. Oxyde de manganèse quelle que soit sa formule.

## CHAPITRE IV

### SPECTRES ÉLECTRIQUES (MÉTAUX)

53. L'électricité nous fournit le moyen de porter aux plus hautes températures connues tous les corps de la nature, sous quelque forme qu'ils se présentent. C'est donc l'agent le plus énergique, et bien souvent le plus simple, dont nous puissions nous servir pour produire les spectres d'émission. L'étincelle électrique peut être provoquée maintenant d'une façon extrêmement aisée, quelle que soit l'humidité de l'atmosphère, à l'aide de la bobine de Ruhmkorff : de là l'importance extrême prise par cet instrument en spectroscopie.

Nous ne reviendrons pas sur les premiers spectres électriques observés par Fraunhofer, Wheatstone, Foucault, Masson et Ångström, mais nous décrirons en détail les modes opératoires employés aujourd'hui pour obtenir ces spectres, qu'il agisse de métaux, de solutions salines ou de gaz, et qu'on fasse usage de l'arc électrique ou de l'étincelle proprement dite.

**Métaux.** — Pour les métaux, l'*arc électrique* donne les plus beaux résultats. Seulement, comme les laboratoires ne sont pas pourvus jusqu'ici d'appareils électromoteurs capables de fournir, au moment même où l'on en a besoin, la quantité d'électricité que nécessite la production de l'arc, il ne peut être question ici de recherches analytiques courantes. En revanche, l'éclat des raies est assez fort pour se prêter aux projections. L'arc électrique exige, pour être assez développé, l'emploi de 40 à 50 éléments de Bunsen, grand modèle, ou d'une machine de Gramme, type normal, actionnée par un moteur de deux chevaux. On le produit généralement entre deux charbons dont celui du bas, qui est positif, est assez gros et creusé à son centre; il reçoit un fragment du métal à étudier. Ruhmkorff a construit des lampes « revol-

vers » dans lesquelles plusieurs charbons positifs peuvent être substitués rapidement l'un à l'autre.

Lorsqu'on introduit le grain de métal dans l'arc électrique, qui est d'ordinaire peu lumineux, on voit celui-ci se colorer vivement; l'électricité passe alors par le gaz métallique, dont la conductibilité est bien supérieure

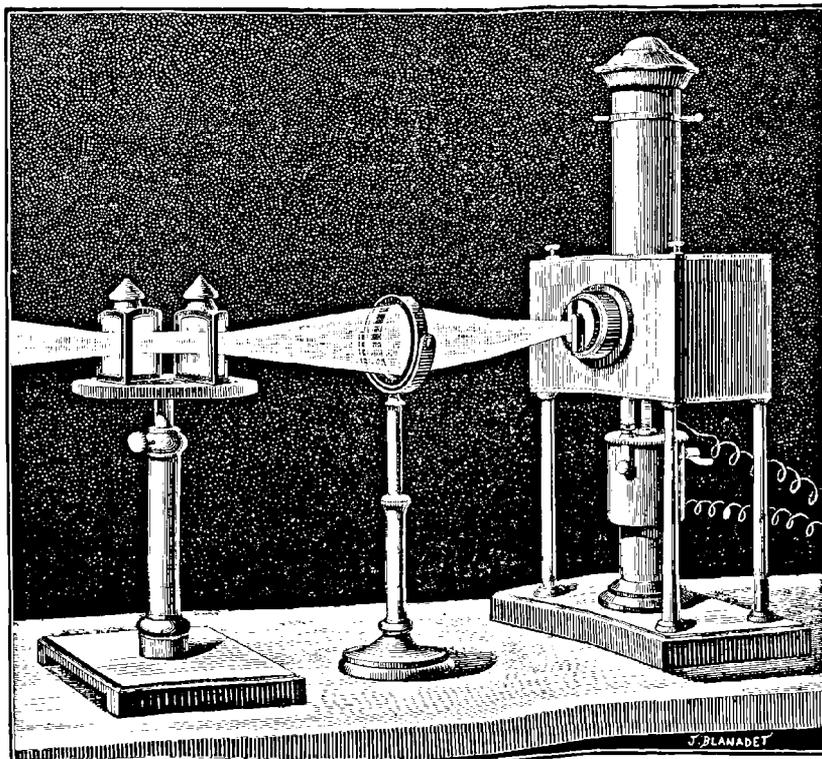


Fig. 86. — Projection du spectre de l'arc électrique.

à celle de l'air, et la lumière produite change de teinte; si on la reçoit, à travers une fente, sur un prisme précédé ou suivi d'une lentille à long foyer, et qu'on projette le spectre formé sur un écran, les raies métalliques se détacheront généralement en clair sur le spectre continu dû aux charbons incandescents. Mais il est possible d'éliminer celui-ci complètement

et d'isoler ainsi les lignes des métaux. Pour cela on peut rapprocher beaucoup la fente de l'arc, de façon que les rayons émis par celui-ci pénètrent seuls dans le prisme (fig. 87); ou mieux projeter à l'aide d'une lentille l'image de l'arc sur la fente comme dans la figure 89. Ces deux dispositifs ont été surtout employés par Lockyer; le dernier s'applique au spectroscope

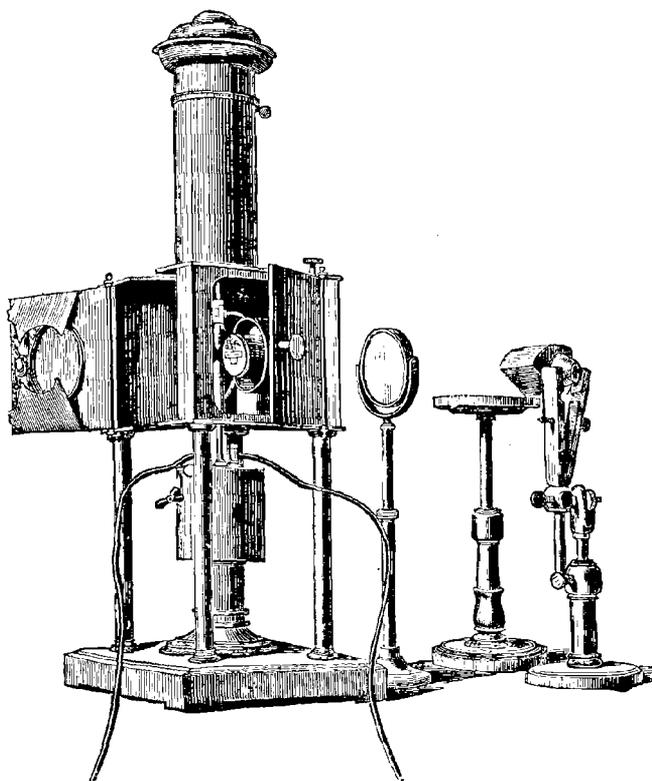


Fig. 87. — Dispositif de M. Lockyer pour projeter les raies longues et courtes.

ordinaire, il permet d'observer séparément les lignes dues aux diverses parties de la source lumineuse. Dans les deux cas on aperçoit une foule de lignes métalliques, elles sont plus nombreuses que dans le cas de l'étincelle

1. Lockyer et Frankland, *Proceedings of the Royal Society*, vol. XVII, p. 90, 531; *Lecture at the Royal Institution*, April 1850.

et plus nettes aussi ; la température n'est pas aussi élevée, mais la masse est plus grande. On remarque tout de suite que certaines raies se retrouvent dans les régions les plus froides de l'arc, tandis que d'autres ne font leur apparition qu'au voisinage des charbons et au centre de l'espace incandescent. Ces dernières sont donc caractéristiques des hautes températures et l'on peut voir très facilement par la longueur des raies quelles sont celles qui persisteront dans les spectres à basse température et qui pourront par suite donner lieu au phénomène du renversement <sup>1</sup>. Nous reproduisons le dessin de l'appareil de démonstration employé par M. Lockyer, qui s'est beaucoup occupé de la longueur des raies ; la fente y est horizontale (fig. 87) ; il donne un spectre analogue à celui représenté par la figure 88. Celle-ci se rapporte à un mélange de calcium et de strontium ou plutôt de chlorures de ces métaux.

L'emploi de l'arc électrique permet la comparaison directe des raies brillantes des métaux avec les raies obscures du spectre solaire. On envoie un rayon solaire, atténué s'il le faut par un verre absorbant, à travers l'arc lumineux et un écran, placé avant celui-ci, ne laisse tomber le faisceau complexe que sur une moitié de la fente, l'autre moitié étant uniquement éclairée par la lumière de l'arc. On voit donc dans l'instrument un spectre solaire sur lequel viennent se pro-

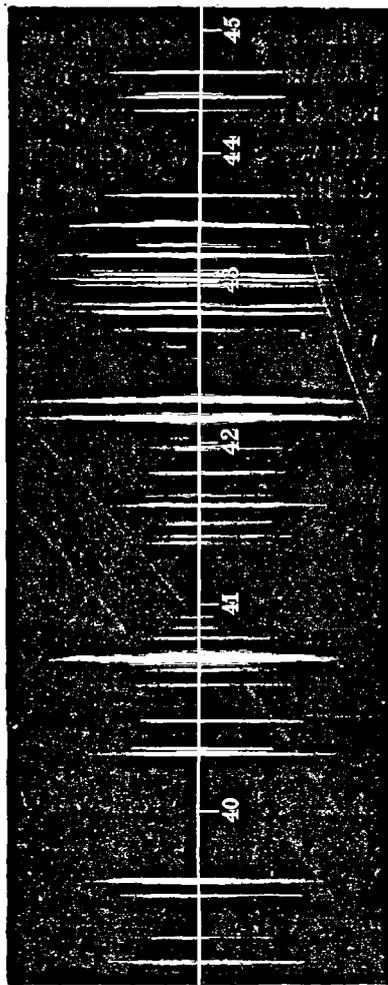


Fig. 88. — Extrémité bleue et violette du spectre obtenu avec le dispositif de M. Lockyer en employant un mélange de  $\text{CaCl}^2$  et de  $\text{SrCl}^2$ .

1. Cornu, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 552, 1871.

jetter les raies métalliques, et celles-ci se prolongent sur un champ noir. C'est le procédé le plus précis que l'on connaisse pour identifier les raies brillantes aux raies solaires. Il a été souvent employé par Thalén.

Comme on l'a dit plus haut, le même physicien a employé d'autres fois un procédé aussi exact quoique moins expéditif. Il remplace le réticule par un fil de verre terminé en pointe, dont il amène l'image sur celle de la raie métallique, puis il admet le faisceau solaire et détermine la position de l'image du fil par rapport aux raies solaires.

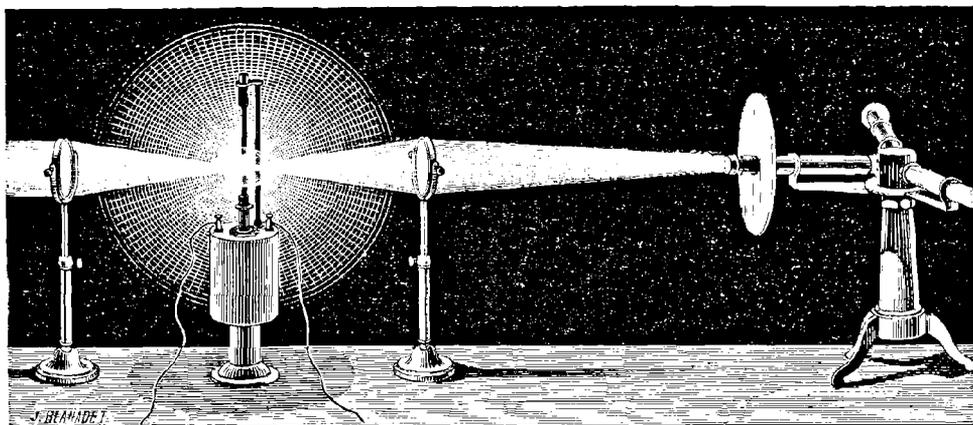


Fig. 89. — Superposition du spectre solaire au spectre électrique d'un métal.

Inutile de faire remarquer que, par l'usage du petit prisme de comparaison, on pourrait avoir les deux spectres séparés et contigus l'un à l'autre. C'est le procédé classique de Kirchhof. La figure 90 représente ce qu'on observerait dans l'instrument.

En réalité cette figure a été obtenue par M. Lockyer en faisant agir la lumière des deux sources successivement et sur deux portions contiguës d'une plaque photographique à l'aide d'une fente portant des obturateurs à diverses hauteurs. Nous parlerons plus tard de ce dispositif où les images du soleil et de l'arc sont projetées sur la fente, et nous nous contentons de donner ici un *fac-similé* d'une des épreuves obtenues; elle comprend les raies du fer et, à gauche, celles du soleil entre  $\lambda = 589$  (bas de la figure)

et  $\lambda = 405$  (haut de la figure). Les grosses bandes nuageuses du soleil sont les raies H et H<sub>1</sub><sup>4</sup>.

Kirchhoff a reporté sur le beau dessin qu'il a donné du spectre solaire la position des raies métalliques observées par lui. Thalén a fait de même à l'égard du spectre normal d'Ångström. Il a de plus dessiné séparément les spectres des métaux et catalogué leurs raies d'après leurs longueurs d'onde; nous donnerons dans un instant une reproduction de ces dessins et de ces tables.

En faisant passer l'arc électrique entre des pôles de charbon au milieu d'un creuset de chaux ou de magnésie, percé d'un trou latéral pour permettre l'examen spectral, et en introduisant du carbonate ou du chlorure de sodium ou de potassium dans le creuset, on obtient une flamme électrique fort longue qui donne de beaux spectres des métaux alcalins (Liveing et Dewar)<sup>2</sup>. Ceux-ci contiennent dans ce cas un assez grand nombre de lignes qui sont réparties d'une façon très régulière. Dans le cas du sodium on en observe six groupes semblables d'aspect, qui deviennent de plus en plus faibles,

1. Lockyer, *Studies in Spectrum analysis*. Londres, 1878, *Biblioth. internationale*.

2. *Proceedings of the Royal Society*, t. XXIX, p. 398 (1879). Le procédé du creuset de chaux sert surtout à l'obtention des spectres d'absorption des métaux. Voy. chap. VI.

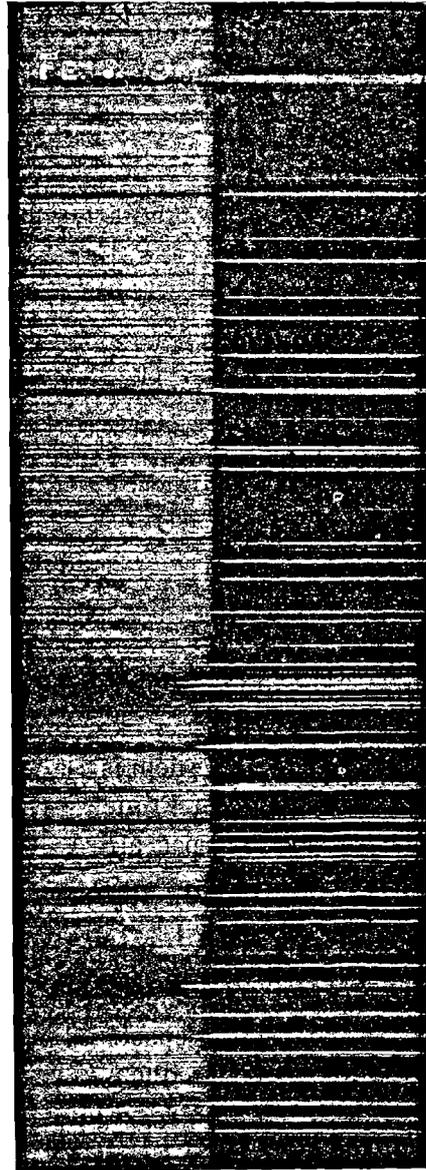


Fig. 90. — Spectres du fer et du soleil photographiés sur la même glace par M. Lockyer.

de plus en plus diffus et de plus en plus rapprochés, à mesure qu'ils sont plus réfringibles, chaque groupe en comprend deux autres dont le plus réfringible est toujours le plus diffus et se prête le mieux à l'inversion.

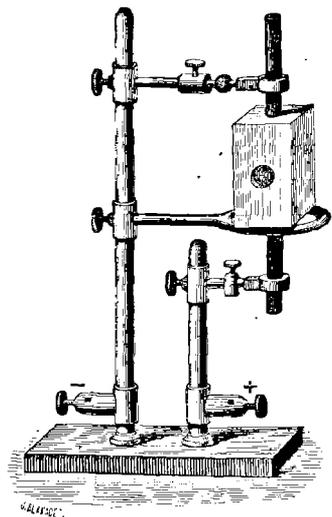


Fig. 91. — Creuset de magnésie où éclate l'arc électrique, selon le procédé de MM. Liveing et Dewar.

Toute la série (si l'on néglige D) semble une répétition d'un même groupe de vibrations selon une loi harmonique. Pour le potassium les résultats sont analogues : un certain nombre de raies données par M. Lecoq de Boisbaudran et que l'on retrouve dans le spectre des tubes de Geissler à potassium, ne paraissent pas ; en revanche on en observe d'autres, et l'ensemble de toutes ces raies figure ainsi la répétition, selon une loi régulière, d'un groupe de quatre lignes (voy. chapitre X).

Nous ne quitterons pas le sujet actuel sans signaler la beauté des images spectrales qu'on obtient par projection, quand on se sert de l'arc électrique et de métaux tels que le cuivre, le zinc, l'argent, le sodium, seuls ou mélangés ensemble. Depuis les travaux de Foucault, c'est-à-dire depuis 1849, ces brillantes expériences ont été répétées bien des fois en France par Soleil, l'abbé Moigno, etc. ; l'on s'étonne qu'elles n'aient pas attiré dès longtemps dans notre pays plus d'adeptes à la Spectroscopie.

54. M. Demarçay a réussi récemment à obtenir, avec la bobine d'induction et des solutions métalliques, des spectres très semblables à ceux des métaux dans l'arc électrique, notamment en ce qui concerne les métaux alcalins. Dans ces spectres, l'on n'aperçoit guère comme lignes étrangères dues à l'air, etc., que  $H\alpha$  et  $H\beta$ . La méthode nouvelle nécessite l'usage d'une bobine à gros fil induit (1 millim.) et d'un condensateur (du fil inducteur) à grande surface. Le liquide salin, un fluorure dans le cas du niobium et du tantale, est amené par capillarité à la partie supérieure d'une petite mèche de huit brins de fil de platine de 0<sup>mm</sup>,15, laquelle sert d'élec-

trode négative; un gros fil du même métal forme l'électrode positive. L'étincelle est très courte, très peu bruyante et suffisamment lumineuse. On peut remplacer la mèche par un tube de toile de platine dont on coiffe l'électrode des tubes Lecoq de Boisbaudran (voy. p. 155). L'emploi d'une bobine ordinaire et d'une jarre dont on relie les armatures avec électrodes selon un procédé très usité dans l'étude des spectres de métalloïdes, sans donner des résultats identiques à ceux signalés par M. Demarçay, en fournit au moins d'analogues. (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 1022 et 1069.)

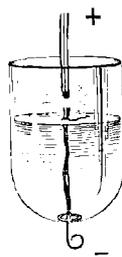


Fig. 92. — Appareil de M. Demarçay pour produire les spectres électriques.



Fig. 93. — Autre disposition pour le même objet.

55. L'étincelle d'induction ainsi « condensée » à l'aide d'une jarre ou d'une grosse bouteille de Leyde donne, lorsqu'elle éclate entre des pôles métalliques, une lumière tout à fait éblouissante dont le spectre contient les raies des métaux, mélangées, surtout si l'étincelle est longue, des raies de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces raies sont souvent un peu nua-geuses, comme cela arrive toutes les fois que la température est excessive; elles sont plus visibles et plus grosses dans le voisinage des électrodes. Certaines d'entre elles ne se voient même que dans cette partie de l'étincelle, absolument comme lorsqu'il s'agit de l'arc électrique. Le premier mémoire d'Ångström signale déjà cette particularité sur laquelle Miller et plus tard Lockyer devaient revenir. Elle se remarque surtout si, comme il convient de le faire, on projette l'image de l'étincelle sur la fente collimatrice. On peut, en opérant dans une atmosphère d'hydrogène, éliminer les nombreuses raies de l'air et les remplacer par une raie rouge, une large bande verte et deux autres bandes bleue et violette qui sont tellement vagues qu'elles ne gênent en rien l'observation des lignes métalliques<sup>1</sup>. Il est bien rare toutefois que le rapprochement des électrodes et

1. D'après des recherches récentes de Liveing et Dewar (*Proceedings of the Royal Society*, t. XXVIII, p. 368 et 474; t. XXX, p. 93, 1880), l'emploi de l'hydrogène pourrait avoir un inconvé-

l'emploi d'une forte bobine ne suffisent pas pour donner une idée très exacte du spectre métallique, les raies de l'air disparaissant alors, ou se réduisant à celles signalées par Masson, c'est-à-dire  $H\alpha = 656$ ,  $Az\delta = 593,5$ ,  $Az\gamma = 517,7$ ,  $Az\alpha = 500,3$  et  $Az\beta = 567,7$ .

Kirchhoff, dans son travail sur le spectre solaire, employait une bobine pouvant donner des étincelles de 30 centimètres dans l'air; il l'actionnait avec 4 grands éléments plats et Bunsen et mettait les électrodes en communication avec les pôles d'un condensateur de 20 décimètres carrés de surface. C'est à peu près la force de l'appareil électrique de Thalén. Les métaux étudiés par ce dernier savant sont : le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le fer, le cobalt, le nickel, le zinc, le cadmium, le plomb, le thallium, le bismuth, le cuivre, le mercure, l'argent, l'or, l'étain, le platine, le palladium, l'osmium, l'antimoine, le tellure et l'indium. On ne retrouverait pas toutes ces lignes en employant une source d'électricité moins puissante; Huggins, opérant dans des conditions encore meilleures, en a catalogué davantage. Nous ne donnons ici que les dessins de Thalén, parce qu'ils sont rapportés au spectre normal : ils servent donc à chaque instant au spectroscopiste<sup>1</sup>. Plusieurs spectres ont été obtenus non pas avec les métaux, mais avec leurs chlorures déposés sur les électrodes de platine de la bobine; ce sont ceux des éléments suivants : lithium, césium, rubidium, baryum, strontium, calcium, glucinium, zirconium, erbium, yttrium, thorium, manganèse, chrome, cérium, didyme, lanthane, uranium, titane, tungstène, molybdène, vanadium, arsenic. Les raies de l'yttrium, de l'erbium, du didyme et du lanthane ont été déterminées à nouveau et plusieurs fois par M. Thalén; nous donnons les divers nombres publiés, à la suite des tables qui se rapportent au tableau primitif de ce savant (p. 145 et suivantes).

nient en provoquant l'apparition de certaines raies spéciales qui ne sont visibles qu'en présence de l'hydrogène, et qui peut-être sont dues à une combinaison du gaz avec le métal. Le fait paraît bien établi pour le magnésium. De même l'étincelle éclatant dans l'oxyde de carbone, entre des pôles de potassium, donne, outre les raies métalliques et le spectre du gaz, une bande particulière (570 à 577,5).

1. Thalén, *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XVIII, p. 202.

## 56. LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES DES MÉTAUX

exprimées en dix-millionièmes de millimètre (Thalén).

LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.
<b>Potassium, K. <sup>1</sup></b>			<b>Baryum, Ba.</b>			5503,5	2		5587,6	1	
5829,0	1 <sup>2</sup>		6526,0	3		5185,0	3		5580,8	4	
5802,0	1		6496,0	1		5480,0	1		5548,6	2	
5782,5	1		6485,0	3		5256,0	2		5269,4	2	E
5555,5	2	Large.	6419,0	3		5238,5	1		5264,5	5	
5358,5	2	Large.	6343,0	3		5228,5	3		5263,4	4	
5322,5	2		6140,6	1		5225,5	3		5261,2	5	
4827,0	3	Large.	6109,9	3		5223,5	3		5260,8	5	
4309,5	4		6062,0	3		4967,5	4		5188,2	3	
<b>Sodium, Na.</b>			6018,0	3		4961,5	2		5041,2	2	
6160,0	2		5991,5	3		4876,0	3		4877,4	3	
6154,2	2		5971,0	3		4872,0	3		4848,1	4	
5895,0	1	D <sub>2</sub>	5904,5	5		4831,5	3		4831,8	5	
5889,0	1	D <sub>1</sub>	5852,5	1		4812,0	3		4811,6	4	
5687,2	3		5827,0	3		4783,5	3		4607,5	4	
5681,4	3		5808,5	5		4740,5	3		4585,3	4	
5154,8	3		5803,5	5		4721,0	3		4580,8	4	
5152,5	3		5779,5	3		4607,5	1	Large.	4578,3	4	
4982,5	4	Nébuleuse.	5534,5	1		4305,3	1	Large.	4555,5	5	
<b>Lithium, Li.</b>			5518,5	3		4226,3	5		4534,2	5	Voy. TITANE.
6705,2	1		5425,0	3		4215,3	1	Très-large.	4532,1	5	
6102,0	3		4935,4	1		4161,0	5		4455,2	5	
4602,7	1	Large.	4899,3	2		4078,5	1	Large.	4454,0	1	
<b>Césium, Cs. <sup>2</sup></b>			4553,4	1	Large.	<b>Calcium, Ca.</b>			4453,3	5	
4971,5	1		4524,4	3		6498,0	2		4434,5	1	
<b>Rubidium, Rb. <sup>3</sup></b>			4165,5	2		6492,1	1		4425,0	1	
6296,5	1		4130,5	1	Large.	6488,5	2		4425,0	1	
6204,0	2		<b>Strontium, Sr.</b>			6461,7	1		4407,7	5	
6160,0	3		6550,0	4		6449,0	2		4407,0	5	
6070,0	3		6501,5	2		6438,1	1		4405,7	5	
4776,0	4		6407,0	1		6437,5	2		4393,0	4	
4569,5	5		6387,0	3		6168,3	2		4389,4	4	
4551,0	5		6380,0	4		6161,2	1		4384,7	4	
4202,0	2	Large.	6350,0	5		6121,2	1		4379,1	4	
			5970,5	5		6101,7	2		4318,0	2	
			5850,0	5		5856,5	3		4306,5	3	
			5540,0	3		5601,7	4		4502,3	1	
			5533,5	2		5600,2	3		4298,5	3	
			5522,5	2		5597,2	3		4289,4	2	
						5593,4	2		4282,5	2	
						5589,0	4		4274,5	5	Voy. CHROME.
									4271,5	5	
									4253,9	5	Voy. CHROME.

1. Les raies rouges caractéristiques sont en dehors de la planche, K<sub>α</sub> = 769,7 et 766,3.  
2. Intensités de 1 à 5; 1 étant la plus intense.  
3. Les raies suivantes ne sont pas figurées ici. Cs<sub>β</sub> = 489,7 et Cs<sub>α</sub> = 456. Rb<sub>β</sub> = 795 et Rb<sub>γ</sub> = 780.









LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.
4628,0	1		5797,0	5		4619,5	1	Large.	6214,1	3	
4624,0	5		5790,0	4		4613,5	2		6125,2	2	
4605,5	5		5768,0	5		4559,0	2	Larges.	6097,4	3	
4594,0	3		5500,0	3		4525,0	2		6090,4	2	
4582,5	5		5454,0	2		4521,5	1	Di et La.	6083,2	3	
4578,5	5		5381,0	5		4450,0	1	Large, Di et La.	6064,5	2	
4572,5	1		5376,5	5		4354,5	4		5998,7	2	
4564,5	5		5339,0	4		4335,0	1		5978,0	1	
4562,0	1		5337,5	3		4295,5	2	Large, Di et La.	5965,3	1	
4560,5	2	Large.	5303,0	2	large, Di et la.	4287,5	2		5951,8	1	
4559,5	2		5270,0	4		4268,0	2		5921,5	3	
4527,5	2	Large.	5257,5	5		4262,5	1	Di et La.	5918,9	3	
4526,5	1		5252,0	4	Di.	4257,0	1		5899,0	1	
4523,0	2		5235,5	4		4217,0	4		5865,3	1	
4486,0	5		5225,0	5		4196,0	4		5738,0	3	
4482,5	5		5214,0	4		4192,5	4		5714,0	4	
4479,0	5		5205,5	4		4141,5	4		5701,5	5	Nébuleusc.
4471,5	2	Large.	5187,5	1		4123,5	4		5688,5	2	
4467,0	5		5182,0	1					5679,0	3	
4462,5	5		5177,0	4		Uranium, U.			5674,4	1	
4459,5	1		5157,0	4		5913,0	2		5661,5	1	
4448,5	3	Larges.	5144,0	4		5619,0	3		5647,0	4	
4443,5	5		5130,5	5	Li.	5579,0	3		5643,0	1	
4428,0	2		5122,5	3		5562,5	3		5629,0	5	Nébuleuses.
4419,0	2		5114,0	3		5527,0	1		5597,2	5	
4410,0	5		5055,5	5		5509,0	3		5564,6	3	
4398,5	5		4999,5	4		5493,5	1		5513,4	1	
4391,5	2		4968,0	4		5481,5	1		5511,8	1	
4385,5	2		4950,0	4		5479,5	1		5502,8	2	
4382,0	2		4954,0	4		5477,0	1		5488,9	2	
4365,0	5		4920,0	1		5474,5	1		5486,8	3	
4296,0	1		4900,0 <sup>1</sup>	1		5584,0	3		5480,2	2	
4289,0	1		4882,5 <sup>1</sup>	1	Di et La.	5027,0	3		5476,5	3	
4185,5	3	Larges.	4860,0	4		4731,0	3		5473,5	3	
4165,0	4		4857,5	4		4723,0	3		5470,5	4	
4149,0	4		4823,0	4		4545,0	2		5448,0	5	
4136,5	4		4811,0	4		4472,5	1		5445,8	4	
4132,5	4		4802,0	4		4593,5	3		5428,6	2	
4127,0	5		4747,0	3		4574,0	3		5425,0	3	
4124,0	5		4741,5	3		4562,0	1		5417,9	4	
		<b>Didyme et Lanthane,</b>	4739,0	5		4540,5	1		5408,6	2	
		Di, La.	4702,5	3					5403,1	5	
6546,0	5	Di.	4691,0	1		Titane, Ti.			5396,1	2	
6292,5	5	Di et La.	4671,0	2		6555,7	4		5380,2	3	Large.
5973,5	5		4668,0	2		6542,8	5		5368,8	2	
5953,5	5		4665,5	1		6260,2	2		5350,5	2	
5805,5	3		4661,0	2	Larges.	6257,4	1	Large.	5336,8	1	
			4654,5	1		6220,9	3		5298,5	3	

1. Voy. Erb. et Yt.

LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.
5296,7	1		5021,2	5		4681,5	2		4293,8	5	
5295,5	3		5019,4	2		4666,5	2		4290,7	2	Large.
5287,8	4		5015,5	2		4656,0	1	Large.	4287,0	5	
5282,8	1		5013,3	1		4644,0	4			4282,0	5
5271,5	4		5012,2	4		4638,8	1	Large.	4275,0	5	
5267,2	4		5006,6	1		4629,0	5			4265,0	2
5265,0	2		5001,0	4		4623,0	2		4256,5	2	
5262,9	4		4998,8	1		4616,7	2		4185,0	3	
5259,6	4		4990,3	1		4571,5	1	Large.	4171,0	1	
5255,0	4		4988,3	5		4565,2	2			4165,0	1
5251,0	4		4981,0	1		4555,3	3		<b>Tungstène, Wo.</b>		
5246,3	2		4977,8	3		4551,8	3				
5238,5	2	Larges.	4975,2	4		4548,9	1	Large.	5805,0	4	
5226,0	3		( <sup>1</sup> )	4972,2	5		4543,5		3		5753,0
5225,0	1	Large.	4967,7	5		4535,5	5		5648,0	4	
5217,5	4			4964,5	5		4532,0	1	Très larges.	5631,5	5
5209,5	1	Large.	4947,0	5		4526,1	1			5513,0	1
5205,5	5			4937,2	2		4521,9	3		5491,5	2
5200,5	3		4927,5	2		4517,5	3		5223,0	1	
5192,3	1		4925,0	4		4511,5	3		5070,5	3	
5188,3	2		4920,8	3		4500,7	1		5068,0	3	
5185,1	5		4919,0	5		4496,1	2	Larges.	5053,0	1	
5173,0	2		4913,2	3		4481,0	3			5014,0	3
5155,2	3		4911,3	5		4468,5	1		5007,0	3	
5151,2	2		4903,9	4		4457,5	2		4981,0	4	
5147,0	3		4899,3	2		4455,0	2		4887,5	2	
5144,5	2		4884,5	1		4452,5	2		4842,0	1	
5128,6	1		4873,0	4		4449,5	2		4680,5	5	
5126,6	4		4869,0	2		4446,5	2		4660,5	5	
5119,9	1		4867,5	2		4443,0	1		4659,5	5	
5113,0	2		4855,0	2		4426,8	1	Larges.	4592,0	3	
5108,6	4		4848,0	3		4417,8	2			4295,0	5
5102,4	4		4840,0	2		4411,0	3		4269,0	3	
5086,5	2		4835,0	4		4405,0	3		<b>Molybdène, Mo.</b>		
5076,5	4	Larges.	4819,5	2	Large.	4398,5	3				
5071,8	4			4804,3		1		4393,0	1	Large.	6029,0
5065,5	4		4797,5	4		4357,5	1		5887,5		1
5064,4	1		4791,6	2		4323,5	2	Large.	5856,5	2	
5061,3	3		4779,0	3		4320,0	5			5791,0	3
5052,3	3		4758,5	1		4318,0	5		5750,0	3	
5043,4	3		4757,0	1		4315,5	5		5687,5	3	
5039,2	2		4741,8	2		4312,5	5		5649,0	4	
5038,0	2		4722,8	2		4307,5	5		5631,0	4	
5035,6	1		4709,0	2		4305,0	2		5569,0	1	
5024,8	5		4693,0	2		4299,0	1	Large.	5540,0	5	
5023,8	3		4690,6	2		4295,0	5			5531,5	1

1. La raie correspondante du spectre solaire, qui se présente ordinairement comme une seule raie, mais très forte, se divise, quand on augmente beaucoup la dispersion du spectroscopie, en trois raies distinctes, dont la plus forte appartient au fer, et l'une des autres raies au titane.



LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	REMARQUES.
5172,0	5		4788,0	1		4596,0	3				
5045,0	1	Large.	4779,0	1		4590,5	3		4230,0	2	Large et né- buleuse.
5025,0	2		4712,0	4		4446,5	1	Large.	4189,5	3	
5016,0	3		4706,5	2		4432,0	3		Large et né- buleuse.	4184,5	
5010,0	3		4698,0	2						4155,0	5
5006,5	4		4675,0	4		4418,0	1		4149,0	5	
5005,0	1	Larges.	4661,5	4		4414,5	1				
5002,0	1		4649,0	2		4568,0	4	Nébuleuse.	4137,0	4	Large et né- buleuse.
4993,5	3		4642,0	1		4350,5	3		4123,0	3	
4987,0	3		4640,0	3		4347,5	1	Large.	4075,5	3	
4941,0	4		4630,5	1	Large.	4316,0	3			4074,0	3
4924,0	4		4621,0	2						4071,5	3
4906,0	4		4613,0	2		4333,0	3	Large et né- buleuse.	4069,5	3	
4895,5	4		4606,5	2		4519,0	2			4040,0	4
4803,0	1		4601,0	2		4316,5	2		3995,0	4	

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES DES MÉTAUX DU GROUPE DE L'YTTURIUM DÉTERMINÉES PAR THALÉN EN 1875<sup>1</sup>.

LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.										
		5526,5	2	4374,0	1	5345,0	3	5192,0	3	5500,5	2
		5509,0	2	4309,0	1	5334,0	2	5129,5	2	5454,5	2
		5496,0	1	4176,5	2	4993,0	3	4953,0	3	5381,0	2
6434,5	2	5479,5	3	4167,0	3	4953,0	3	4944,0	2	5380,3	2
6190,5	1	5473,0	3			4785,8 <sup>3</sup>	2	4901,0	2	5375,5	2
6181,0	3	5466,0	2			4374,0 <sup>3</sup>	3	4895,5	3	5359,5	2
6163,5	2	5402,0	1					4890,5	3	5302,5	2
6149,0	2	5205,0	1	6274,0	3			4882,5	2	5301,8	2
6131,0	1	5199,5	1	6221,0	1			4668,5	3	5301,0	2
6071,0	5	5122,5	2	6158,0	2	5620,0	3	4634,0	3	5187,5	2
6053,0	5	5118,0	3	6004,0	2	5595,0	3	4580,0	3	5182,5	1
6056,0	4	5087,5 <sup>2</sup>	1	5990,0	3	5515,0	3	4450,5	3	4920,8	1
6018,5	3	4899,5 <sup>2</sup>	1	5982,5	1	5492,5	3	4434,0	3	4920,0	2
6002,5	2	4881,0 <sup>2</sup>	1	5651,0	3	5484,5	3	4503,0	3	4899,0	1
5986,5	1	4854,0 <sup>2</sup>	1	5587,5	2	5319,0	3	4109,0	3	4860,0	2
5970,5	1	4785,8	3	5555,0	1	5510,5 large	4			4823,5	2
5662,0	1	4681,5	4	5476,0	1	5501,5 large	4			4808,0	2
5580,5	2	4673,5	3	5448,0	3	5292,5	3	6592,5	2	4803,0	2
5576,0	3	4643,0	2	5431,0	3	5272,5	3	6249,0	2	4747,5	2
5544,5	3	4526,5	3	5352,0	2	5248,5	3	5929,0	2	4741,5	2
5543,0	3	4422,0	2	5346,0	3	5199,5 large	3	5769,0	2	4738,5	2

1. Om spectra, till hörande yttrium, erbium, en extrait dans le *Journal de physique* de d'Almeida, t. IV, p. 33.

2. Ces raies autrefois données comme communes à l'Yttrium et à l'Erbium appartiennent seulement à l'Yttrium.

3. Ces raies semblent coïncider actuellement avec celles de l'Yttrium.

LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.										
4702,0	2	4661,0	2	4575,5	2	4582,5	1	4268,0	1	4151,5	1
4691,5	2	4654,5	2	4557,5	1	4554,0	1	4265,0	2	4121,0	1
4670,5	2	4619,0	2	4525,5	1	4550,0	1	4258,0	1	4086,0	1
4668,0	2	4612,5	2	4522,0	2	4295,0	1	4216,5	2	4076,5	1
4662,5	1	4579,5	1	4430,0	2	4286,0	1	4196,0	1	4042,0	2

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES DES MÊMES MÉTAUX DÉTERMINÉES PAR THALÉN EN 1881 ET 1883<sup>1</sup>.

LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.	LONGUEUR d'onde.	INTENSITÉ.
<b>I. — Scandium.</b>									
		min.	5590,5	5	5098,5	4	4755,2	4	9
		max.	5564,0	5	5096,4	6	4728,5	4	
		max.	5526,0	1 <sup>5</sup>	5089,5	6	4669,5	2	6
6504,0	1	min.	5519,5	5	5086,5	4,5	4572,5	6	
6279,0	5	max.	5513,5	5	5085,0	4	4556,0	6	7
6258,0	5	max.	5484,0	3	5085,0	3,5	4415,0	1	
6246,0	3	min.	5481,0	5	5081,0	5	4400,0	1	10
6238,0	3	max.	5451,0	6	5075,5	6	4585,0	6	
6210,0	2	max.	5445,5	4	5070,0	4	4374,0	1	10
6192,5	5	min.	5391,5	5	5065,5	5	4554,5	6	
6153,0	5	max.	5374,5	4	5030,5	1	4524,5	1	10
6145,0	5	min.	5355,0	5 <sup>5</sup>	4991,0	6	4520,0	1	
6140,0	4	4	5348,5	5	4979,5	6	4514,0	1	6
6115,0	2	4	5341,5	6 <sup>6</sup>	4975,0	6	4506,0	6	
6109,5	3	2	5340,0	6 <sup>6</sup>	4955,5	5	4295,0	6	6
6100,5	5	4	5339,0	6 <sup>6</sup>	4921,5	6	4248,5	1	
6079,0	1	2	5317,5	5	4908,5	6			8
6071,5	2	2	5284,5	4	4858,0	6	<b>II. — Ytterbium.</b>		
6064,0	2	4	5257,5	4	4855,0	6			5
6057,0	1	2	5239,0	2	4827,0	6	6489,0	5	
6016,0	4	4	5218,5	5	4755,0	6	6465,0	5	5
5918,0	5	4	5210,5	5	4745,0	5	6274,0	5	
.....	min.	2	5117,0	5	4739,5	5	6261,0	6	9
5886,5	max.	3	5110,5	6	4737,0	4	6221,0	1	

1. *Öfversigt af Kon. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar*, 1881, et *Journal de Physique* [2], II, 55 et [2], II, 446.

2. Lignes ombrées vers le rouge.

3. Bande excessivement faible ombrée vers le rouge.

4. Groupe tout à fait caractéristique.

5. Très intense.

6. Lignes très faibles.

7. Groupe caractéristique.

8. Lignes très faibles.

9. Groupe caractéristique.

10. Ligne double (?)



λ.	i.	λ.	i.	λ.	i.	λ.	i.	λ.	i.	λ.	i.	λ.	i.	λ.	i.
SAMARIUM.															
5551,0	4	5282,0*	4	5052,5*	4	4785,0	4	4648,5	4	4537,5*	4	4457,5	4	4318,5*	4
5515,0	3,5	5271,0*	3	5044,0	3	4782,5	4	4642,0*	4	4524,0*	4	4454,0*	3	4296,5	4
5493,5	3,5	5251,0*	4	4919,0	4	4759,5	3	4626,5	4	4522,5*	4	4452,5*	3	4280,0	4
5465,5	4	5200,0	3	4910,5	4	4745,0*	4	4615,0*	4	4519,5*	4	4435,5*	2	4256,4	4
5452,0	3,5	5174,5*	4	4885,5	3	4728,0	3	4595,0*	4	4511,0*	4	4424,5	2		
5367,5*	4	5121,5*	4	4847,0*	4	4703,5*	3	4581,0*	4	4498,0*	4	4420,5*	4		
5340,5*	4	5117,0*	3	4841,0*	3	4673,5*	4	4567,0*	4	4477,5	4	4390,0*	3		
5320,0*	4	5071,0*	4	4815,0*	3	4668,5*	4	4544,0*	4	4466,5*	2	4347,0*	4		

\* Raies attribuées au terbium par MM. Roscoe et Schuster (*Journal of the Chemical Society*, t. XLI, 1882).  
1. Large.

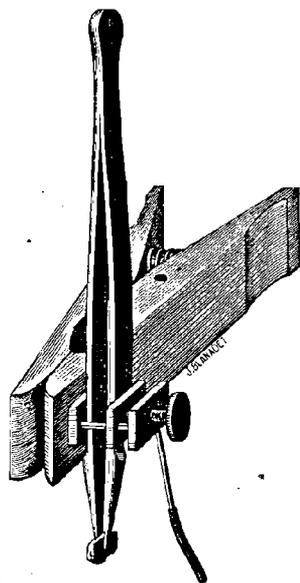


Fig. 94. — Pince mobile pour saisir les métaux entre lesquels jaillit l'étincelle.

57. Quand on veut produire les raies métalliques, soit pour la comparaison des spectres, soit pour l'établissement des courbes de réduction des spectroscopes, on se sert du dispositif suivant, lequel est fort simple. Deux pinces de fer dites « bruxelles » sont placées en regard l'une de l'autre et peuvent être serrées à l'aide de petites pinces à vis en laiton. Elles sont fixées elles-mêmes à deux fortes pinces de bois, qui peuvent monter et descendre le long de la tige du support, comme nous l'avons indiqué à propos des spectres de flammes. On place les fragments métalliques, qui ne doivent pas être trop petits, dans les pinces de fer, et on relie celles-ci aux deux pôles d'une bobine d'assez forte dimension, et à lame vibrante, modèle de 350 francs de Ruhmkorff par exemple; cela fait, on établit une communication métallique entre chacun de

ces pôles et chacune des armatures d'une jarre électrique de 20 à 25 centimètres de haut. M. Cornu remplace la jarre par un ballon sphé-

rique plein d'acide sulfurique étendu et dont la surface extérieure est recouverte d'étain. La minceur du verre rend l'appareil plus puissant, pendant que l'uniformité de son épaisseur l'empêche d'être percé facilement par l'étincelle.

La source électrique peut être une pile de trois à quatre éléments Bunsen, ou mieux une pile de Lalande et Chaperon à la potasse et à l'oxyde de cuivre (8 à 10 éléments); mais dans des recherches discontinues on préférera la pile au bichromate de potasse qui, comme cette dernière, ne donne lieu à aucun dégagement de gaz et qu'on peut placer dans le laboratoire.

Le modèle à choisir est, soit la pile à treuil de six éléments que

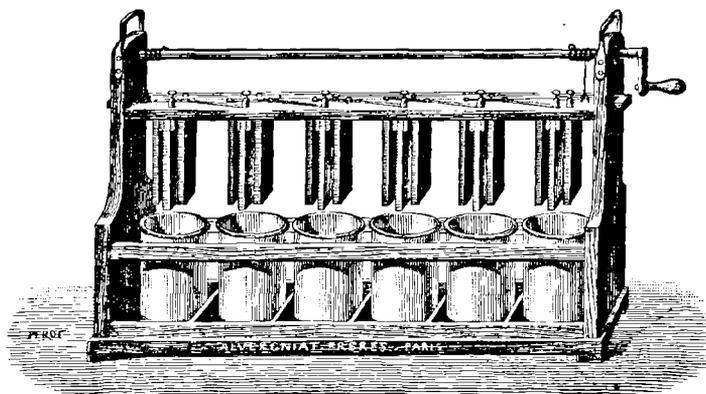


Fig. 95. — Pile à treuil au bichromate de potasse.

construisent MM. Gaiffe, Alvergnyat et Ducretet, soit la pile que Bunsen a spécialement disposée pour l'analyse spectrale et dont le liquide contenu dans des vases de verre moins larges, est moins soumis à l'évaporation. Toutes ces piles donnent un courant d'une intensité très forte mais très peu soutenue; toutefois, lorsque la pile s'est affaiblie il suffit de retirer les zincs du liquide, en manœuvrant le treuil ou la tige verticale, puis de les immerger de nouveau pour voir le courant reprendre une force nouvelle. Le liquide à employer se compose de 40 litres d'eau, de 850 grammes de bichromate de potasse et de 900 centimètres cubes

d'acide sulfurique du commerce<sup>1</sup>. Les lames de zinc sont amalgamées. Bunsen recommande de recouvrir de cire les faces des lames qui, dans sa pile, ne sont pas en regard des charbons.

L'observation n'offre pas de difficulté, la source lumineuse étant très brillante; pour la rendre plus sûre, on modifiera la hauteur de l'étincelle ou celle du spectroscope, de manière que les raies se projettent *au-dessous*

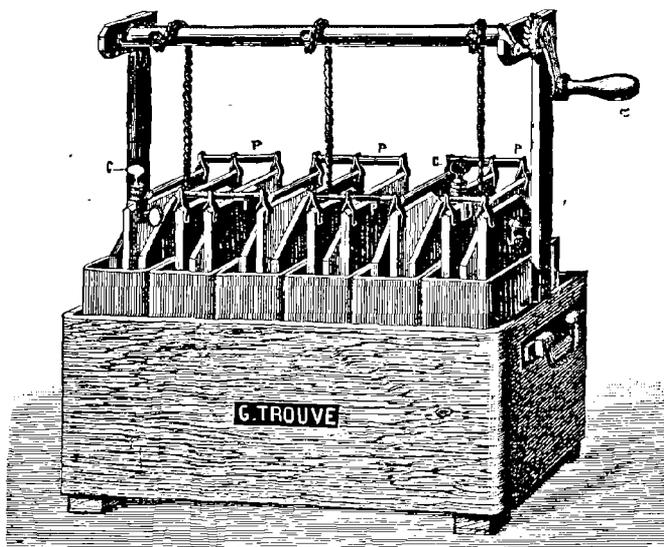


Fig. 96. — Pile à treuil au bichromate de potasse.

de l'échelle du micromètre, en empiétant légèrement sur les divisions. Un mouvement de bas en haut de la source lumineuse se traduit par un mouvement de haut en bas du spectre. On évitera de rapprocher par trop la fente de l'étincelle, afin de n'avoir pas de mouvement dans les raies. Si des

1. Bunsen, *Poggendorff's Annalen*, t. CLV, p. 250 et 366. — M. Trouvé emploie maintenant 10 litres d'eau, 1250 gr. de bichromate et 4500 gr. d'acide sulfurique, c'est-à-dire 2 litres 4; on mêle d'abord le sel et l'acide, puis on dissout dans l'eau. La pile ainsi montée est évidemment plus énergique, mais l'amalgamation doit être plus soignée. Le même constructeur a disposé une pile semblable à la précédente, mais plus compacte et dans laquelle les vases sont en ébonite: elle est d'un bon usage. Nous en donnons ici la figure (Fig. 96).

décharges par influence venaient à provoquer un picotement désagréable dans l'arcade sourcilière, on les ferait cesser immédiatement en touchant avec le doigt le pied de l'instrument. Les étincelles doivent être assez courtes, c'est-à-dire d'un millimètre environ; celles de Bunsen avaient 5 millimètres.

58. Nous avons supposé jusqu'à présent que nous avions affaire à des métaux purs. Si l'on opère avec des alliages, les raies de métaux mélangés apparaîtront simultanément mais avec une intensité variable avec leur proportion<sup>1</sup>. M. Lockyer, qui a observé ce dernier cas de très près, a constaté que si un élément est en faible quantité, son spectre se réduit à ses raies longues seules, c'est-à-dire à celles qui sont le plus visibles quand on abaisse la température. De plus ces raies se confinent aux environs des électrodes, elles deviennent *courtes* et d'autant plus courtes que le métal est en proportion plus minime. Si donc on pouvait disposer d'une source électrique rigoureusement constante et faire éclater l'étincelle entre des électrodes constituées par divers alliages, présentant toujours la même forme et également écartées, il suffirait de projeter l'image de l'étincelle sur la fente d'un spectroscopé, et de noter la longueur d'une raie donnée sur un micromètre oculaire vertical, pour en conclure la richesse de l'alliage en un certain métal. Les expériences ont été faites à la Monnaie de Londres. Voici quelques-uns des résultats auxquels M. Lockyer et Chandler Roberts sont parvenus.

L'étincelle passait entre un pôle de platine iridié (F) et des morceaux d'alliage monétaire coupés selon la forme indiquée en  $x$  dans la figure 97. La distance explosive était réglée à l'aide d'un microscope; on marquait comme abscisse, sur du papier quadrillé, la division du micromètre vertical pour laquelle telle raie du métal le moins abondant présentait une intensité donnée (courbe B). D'autres fois on reportait de la même façon la largeur d'une raie déterminée à sa base (courbe A). Les ordonnées

1. M. Lecoq de Boisbaudran a pu retrouver les traces de certains métaux dans une liqueur donnée en y ajoutant un sel de plomb pur, acidifiant et précipitant le plomb par le zinc ou par la pile. Le cadmium, le cuivre, le thallium, l'argent, l'indium, se retrouvent alors dans le plomb que l'on fond avec précaution. On tire l'étincelle entre deux fragments de cet alliage.

représentaient la teneur de l'alliage en métal précieux. On obtenait ainsi une courbe empirique, d'après laquelle, les circonstances expérimentales restant les mêmes, on pouvait déterminer la richesse d'un échantillon inconnu. La méthode, comme on le voit par l'examen de la courbe B, présentait une assez grande précision.

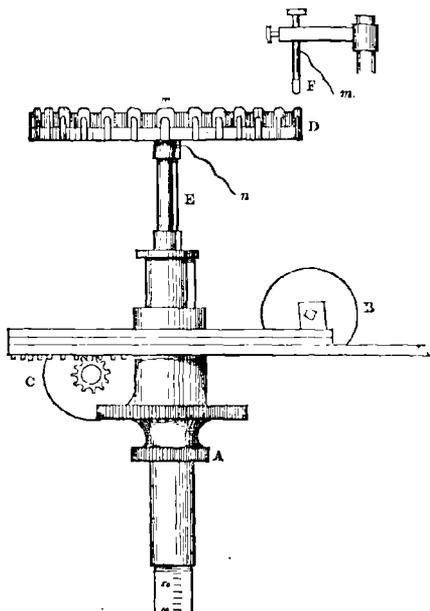


Fig. 97. — Appareil de MM. Lockyer et Roberts pour tirer l'étincelle entre un pôle de platine et des fragments d'alliages monétaires.

M. Lockyer a fait beaucoup d'autres observations sur les spectres des alliages, entre autres celles-ci : lorsqu'un métal existe dans un alliage en trop faible proportion, il ne donne pas de lignes du tout, mais il peut cependant altérer jusqu'à un certain point le spectre de l'autre métal. Nous verrons plus tard la signification de ce fait<sup>1</sup>.

59. Les tubes de Geissler sont des

Or pour 1000.

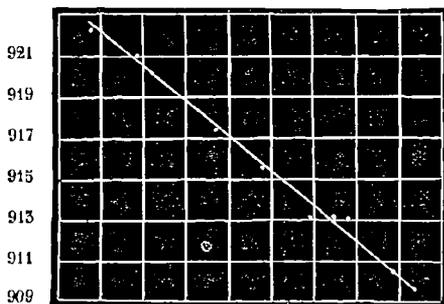


Fig. 98. — Courbe A.

Or pour 1000.

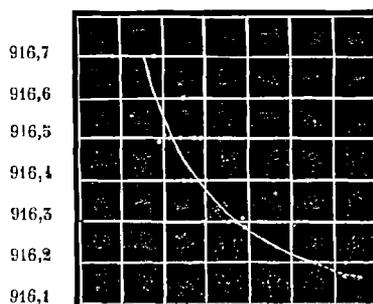


Fig. 99. — Courbe B.

vaisseaux de verre de forme variée dans lesquels on introduit des gaz

1. Lockyer, *Studies in spectrum analysis*, p. 199.

très raréfiés : ils s'illuminent brillamment quand on y fait passer l'étincelle électrique. Ces instruments servent en spectroscopie pour obtenir les spectres des gaz, mais on y introduit aussi des solides assez volatils qu'on vaporise à l'aide d'une source de chaleur extérieure; exemple en sera donné plus tard lorsqu'on parlera des spectres du soufre, de l'iode, du phosphore, etc. Rien n'empêche de traiter de la même façon des métaux comme le mercure, le sodium, le potassium, le calcium; on observera alors, en faisant passer l'étincelle, les spectres correspondant à de très hautes températures. La méthode ne se prête pas aux recherches chimiques, elle n'a d'intérêt que pour la solution de certains problèmes dont nous parlerons au Chapitre X. M. Lockyer a pu obtenir avec ces tubes un spectre du sodium où ne se trouve pas la raie correspondant à D du soleil; le métal était chauffé au-dessous d'une des électrodes, le tube étant vertical, et les vapeurs s'illuminaient jusqu'au bain métallique. A cet endroit la lumière était verte et les raies vertes et rouges du sodium apparaissaient seules (avec H $\alpha$ ): (Salet, *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 274, 1876. — Lockyer, *Proceedings of the Royal Society*, n° 197, 1879.)

Toutefois, les tubes de Geissler sont excellents pour produire le spectre du mercure qu'il est très difficile d'obtenir commodément avec l'étincelle

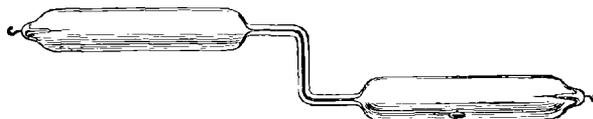


Fig. 100. — Tube de Geissler à mercure.

ordinaire. On opère avec le tube coudé, reproduit dans la figure 100, tube qui a été fermé sur du mercure bouillant. On vise avec le spectroscopie la partie capillaire verticale et l'on chauffe doucement les portions élargies, où l'on a laissé quelques gouttes de mercure. Le spectre est extrêmement lumineux, mais les lignes sont légèrement diffuses. M. Peirce a chauffé dans des tubes de Geissler de petites quantités de sels halogénés du mercure. Sous l'influence de l'électricité ils ont donné des spectres particuliers composés d'une bande principale dégradée de gauche

à droite et de raies du mercure. La bande caractéristique du bromure est intermédiaire entre celle du chlorure et celle de l'iodure (*Annalen der Chem. u. Phys.* [2], VI, 597).

60. Nous avons vu que Van der Willigen produisit pour la première fois les spectres électriques des métaux en se servant de leurs sels, et Seguin en employant leurs solutions. Voici ce qu'écrivait ce dernier en 1863<sup>1</sup> : « L'intervention des électrodes dans la lumière de l'auréole est très manifeste lorsque l'on fait éclater l'étincelle verticalement entre un fil de platine et la surface d'une solution saline. La base du sel lui imprime alors une coloration assez intense pour que l'emploi du spectroscope soit superflu. Toutefois l'effet n'est bien marqué que si la dissolution forme le pôle positif (*négalif*) parce que la force d'arrachement est plus grande à ce pôle qu'à l'autre. Alors si le fil de platine est très près du liquide, l'étincelle est comme une petite flamme rouge avec les sels de strontiane, jaune avec les sels de soude, etc. Pour une plus grande distance on distingue un trait de feu extrêmement brillant... entouré d'une gaine rouge, jaune, etc. (Voyez aussi Becquerel, *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1097, 1867, et t. LXVI, p. 121). Mitscherlich colora aussi les étincelles à l'aide de solutions salines et décrivit les spectres obtenus, notamment avec du plomb, de l'or, du fer, du cuivre.

M. Lecoq de Boisbaudran généralisa beaucoup cette méthode, qui est maintenant aussi employée et aussi fructueuse que celle de Bunsen et Kirchhoff, et il en simplifia le dispositif expérimental. Il se servit de petits tubes de verre plus ou moins hauts, bouchés à la partie inférieure et traversés en cet endroit par un fil de platine. Ce fil de platine, contourné sur lui-même, sert à amener dans la solution l'électricité négative de la bobine d'induction, il n'émerge pas du liquide. L'étincelle éclate entre la surface de celui-ci et un fil de platine plus gros qui est l'électrode positive. La distance explosive peut varier à volonté.

Quand l'étincelle est fort petite, elle est cachée au spectroscope par le ménisque. On peut, pour remédier à cette inconvénient, prendre un tube

1. *Ann. de Chimie et de Phys.* [3], t. LXIX, p. 108.

moins long et l'emplir complètement. Mais, dans ce cas, la matière saline pulvérisée par l'étincelle salit la fente de l'instrument<sup>1</sup> et en tout cas elle est perdue pour l'analyse. Il faut s'attacher à ce qu'elle ne lèche pas le verre, car elle pourrait donner alors le spectre du calcium, du potassium, du sodium, du plomb et même du magnésium, du fer, du manganèse, etc.

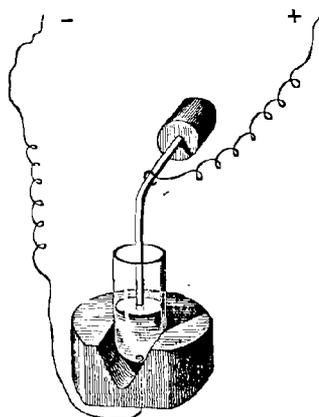


Fig. 101. — Tube à étincelles de M. Lecoq de Boisbaudran.

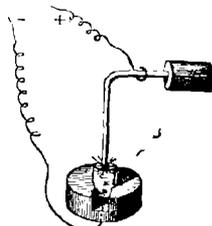


Fig. 102. — Tube fonctionnant avec une goutte de liquide.

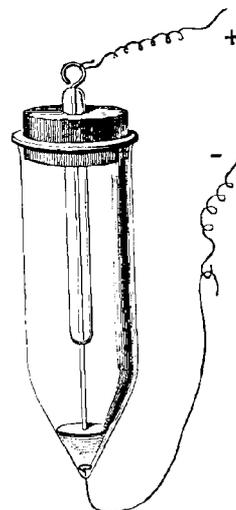


Fig. 103. — Tube à étincelles clos.

Nous reproduisons ici les divers appareils de M. Lecoq de Boisbaudran et aussi celui qui nous a servi depuis bien longtemps. La figure 101 se rapporte au tube généralement employé par M. Lecoq, la figure 102 au tube extrêmement petit destiné à fonctionner avec une goutte de liquide; le tube fermé (fig. 103) sert lorsqu'il y a intérêt à ne rien perdre. Notre tube (fig. 104) est solidaire avec l'électrode positive, qui peut facilement être rapprochée plus ou moins de la surface liquide; il se fixe sur la pince du support déjà décrit. Nous ajoutons à tous ces instruments l'appareil de

1. On garantit facilement la fente à l'aide d'une lamelle de mica, mais ce dispositif introduit quelquefois (quand la lame n'est pas tout à fait plane) des bandes d'interférences gênantes.

M. A. Dupré qui est fort pratique et où il n'y a aucun fil à décrocher lorsqu'on veut enlever la cupule. Le bouchon qui la soutient repose par trois pointes de fer sur un disque métallique (une pièce de 10 centimes), lequel est en relation constante avec le pôle négatif de la bobine. Le pôle positif est en rapport avec une balle de plomb que l'on a fendue et dans

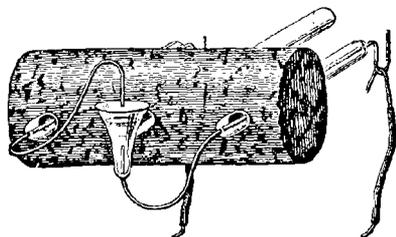


Fig. 104. — Appareil à étincelles (Salet).

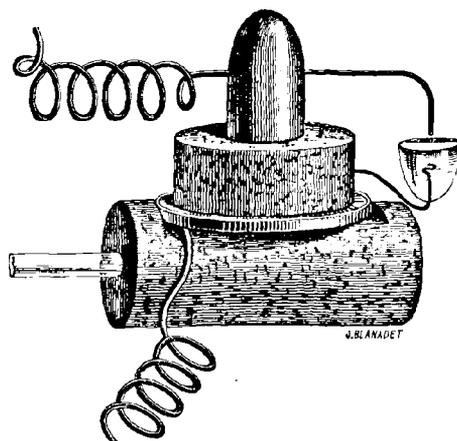


Fig. 105. — Appareil à étincelles à cupule mobile (Dupré).

laquelle on a fait passer le fil de platine. Comme on le voit, rien de plus facile que de fabriquer soi-même tout ce petit matériel (fig. 105).

M. Dupré se sert également d'un petit appareil attaché à demeure à la lunette du spectroscope, disposition commode, mais qui entraîne quelques inconvénients. Sur un support en ébonite sont fixées deux tiges métalliques en rapport avec les pôles de la bobine; l'une des tiges communique avec un gros fil de platine qu'on peut enlever ou déplacer à volonté et qui est tenu par une pince, l'autre avec un petit tube de verre contenant une goutte de mercure, sur lequel on place la cupule à expérience. Le fil de platine de la cupule entre dans le mercure et établit la communication (fig. 106, *La Nature*, 1882, 1<sup>er</sup> semestre, p. 220).

MM. Delachanal et Mermet ont imaginé un dispositif très ingénieux qui permet d'observer pendant un temps très prolongé les spectres des disso-

lutions métalliques<sup>1</sup>. C'est un tube de verre de 1 centimètre 1/2 de diamètre, traversé à sa partie inférieure par l'électrode négative de platine. On la coiffe d'un tube capillaire légèrement conique qui la dépasse d'un 1/2 millimètre. En regard se trouve l'autre électrode, fixée, à l'aide d'un

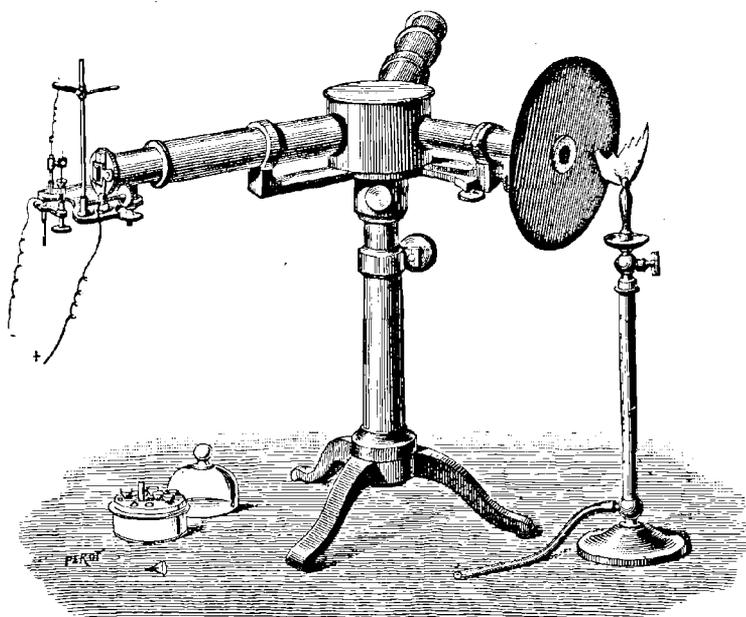


Fig. 106. — Appareil à cupules mobiles placé sur le spectroscopie (Dupré).



Fig. 107. — Appareil à étincelles (fulgurateur), de MM. Delachanal et Mermet.

tube de verre, au bouchon de l'appareil. On verse de la solution dans le tube jusqu'à la moitié de la hauteur de l'électrode négative. La capillarité l'amène jusqu'à la pointe du tube étroit et y maintient le niveau du liquide au fur et à mesure de sa pulvérisation par l'étincelle. Le tube est clos, ce qui garantit la fente du spectroscopie et permet de le conserver tout chargé pour la comparaison. De plus il n'y a pas de perte de substance et

1. *Journ. de Phys. de Almeidaq*, t. V, p. 10, 1876.

l'étincelle est bien fixe; ce sont de grands avantages. Seulement l'étincelle lèche presque toujours la surface du verre et peut donner ainsi, comme dans les appareils précédents lorsque le même cas se présente, le spectre du calcium, du plomb, etc.

61. M. Lecoq de Boisbaudran a figuré avec une exactitude extrême les spectres qu'on obtient avec ses appareils, en employant les solutions concentrées des divers métaux, principalement des chlorures. Nous décrivons quelques-unes de ses planches avec quelques remarques qui les accompagnent dans son ouvrage; mais comme l'impression typographique ne se prête pas à l'égal de la taille-douce à la reproduction des « ombrés » qui caractérisent un certain nombre de spectres, nous avons figuré ceux-ci par des courbes à la façon de Bunsen et Kirchhoff. Le lecteur se reportera à la planche en couleurs pour l'aspect de ces ombrés.

Fig. 108. — Nous donnerons d'abord le spectre de l'effluve violet-rosé, qui s'étend depuis le pôle positif jusqu'à une petite distance du pôle négatif quand on fait éclater l'étincelle dans l'air entre des électrodes de pla-

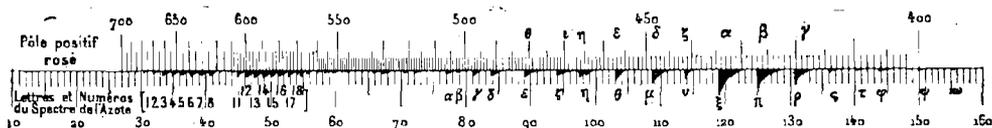


Fig. 108. — Spectre de l'effluve positif violet-rosé.

que faiblement écartées. Lorsqu'elles sont presque au contact, la gaine bleue du pôle négatif recouvre les deux électrodes. On remarque surtout l'éclat des bandes violettes dégradées à droite :  $\alpha = 454,6$ ,  $\beta = 427,1$ ,  $\gamma = 420,3$  (bords gauches); les bandes orangées sont toutes composées d'une raie suivie d'une bande dégradée à droite, nous les décrivons à propos du spectre de l'azote.

Fig. 109. — La gaine bleue négative donne les bandes précédentes plus deux raies :

$$\alpha = 427,6 \quad \text{et} \quad \delta = 425,5$$

qui communiquent un grand éclat à la bande 426,9; et encore

$$\beta = 470,6 \quad \text{et} \quad \gamma = 464,8 \text{ nébuleuse.}$$

La raie 656,2 appartient à l'hydrogène.

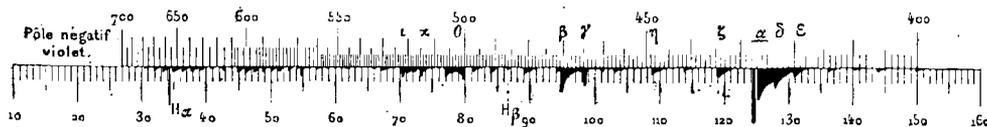


Fig. 109. — Spectre de la raie négative bleu-violet.

Fig. 110. — Le trait de feu, qu'on obtient le mieux avec la bouteille de Leyde, fournit des raies dont voici les principales :

$H\alpha = 656,2$   $Az\alpha = 500,5$  double,  $Az\beta = 567,7$  double,  $Az\gamma = 517,7$  double, et  $Az\delta = 595,5$  double.

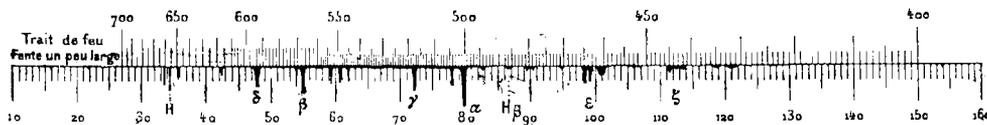


Fig. 110. — Spectre du trait de feu dans l'air.

ce sont les raies de Masson. On signalera comme moins brillantes :

464,8 un peu nuageuse, 463,3 un peu nuageuse, 460,5 large et nébuleuse, 444,9, 441,7.

Fig. 111. — En diminuant beaucoup la distance explosive et en faisant éclater l'étincille entre le platine et une solution chlorhydrique un



Fig. 111. — Spectre de l'étincille courte éclatant sur l'acide chlorhydrique concentré.

peu concentrée, on obtient des raies particulières, dues principalement au chlore ; si on intervertit les deux pôles (le fil devenant négatif), le spectre est plus net. On a en première ligne :

$Cl\gamma = 524,6$ , puis  $Cl\beta_1 = 559$  et  $Cl\delta = 510,5 - 507,9$ .

Le platine ne tarde pas à fournir des traces de ses raies.

Fig. 112. — L'étincille éclatant à la surface d'une solution de chlorure de

**baryum**, avec un léger excès d'acide chlorhydrique, donne un brillant système de bandes et de raies nébuleuses visibles surtout dans le vert et parmi lesquelles on remarque une bande dégradée à gauche, assez nette à droite, et dont le milieu tombe à 524,2 ( $\text{BaCl}^2\alpha$ ). Une autre semblable, mais un peu moins forte, est centrée sur 513,6 ( $\text{BaCl}^2\beta$ ). On signalera ensuite la

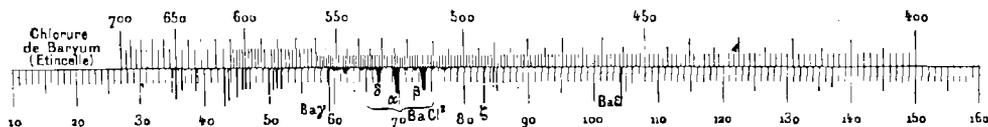


Fig. 112. — Spectre du chlorure de baryum dans l'étincelle.

raie nette 553,5 =  $\text{Ba } \gamma$ , qui domine dans le spectre des flammes et dans celui qu'en obtient en faisant éclater l'étincelle à la surface d'une solution étendue de chlorure de baryum, enfin la bande  $\text{BaCl}^2\delta = 551,2$ , puis deux lignes en 455,6 et de 493,2.

L'ordre des lettres grecques dans la figure et dans les suivantes est celui des intensités.

Fig. 113. — La solution de **chlorure de strontium**, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, donne un système compliqué de bandes orangées dégradées à droite, sauf la bande multiple  $\text{SrO}\alpha$ . Voici les longueurs

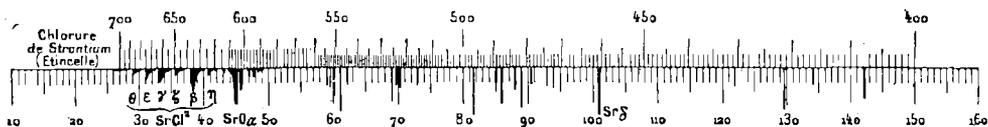


Fig. 113. — Spectre du chlorure de strontium dans l'étincelle.

d'onde des principaux éléments de ce spectre; les détails dans lesquels nous sommes entrés au sujet des figures précédentes nous dispenseront d'une longue description.

Bande  $\text{SrO}\alpha$  : milieu de la raie diffuse de gauche (la plus intense) = 605,8;  
milieu de la raie diffuse de droite = 603,1.

Bande  $\text{SrCl}^2\beta$  : bord gauche = 636,4. Bande  $\text{SrCl}^2\gamma$  : bord gauche = 662,7. Raie  $\text{Sr}\delta = 460,7$ .

Bande  $\text{SrCl}^2\epsilon$  : bord gauche = 674,7. Bande  $\text{SrCl}^2\zeta$  : bord gauche = 649,7.

Bande  $\text{SrCl}^2\eta$  : bord gauche = 624,3. Bande  $\text{SrCl}^2\theta$  : bord gauche = 686,7.

Le **chlorure de calcium**, traité comme les sels précédents, donne un spectre compliqué dans lequel on remarque des raies et bandes dans l'orangé et des bandes vertes.

Raies  $\alpha$  : elles se détachent sur un fond lumineux commençant à 626,5 (bord gauche d'une bande dégradée à droite), et ont pour longueur d'onde 620,2 et 618,1.

Bande  $\beta$  : milieu de la raie diffuse de gauche (la plus forte) = 554,3; milieu de la 2<sup>e</sup> raie = 551,7

Raie  $\gamma$  (ou bord gauche d'une courte bande) = 593,3.

Raie  $\delta$  = 422,6. Raie  $\varepsilon$  = 606,8 — 604,4.

La raie  $\delta$  appartient au calcium métallique; elle apparaît avec un grand éclat lorsque le composé calcique ne contient pas de chlore et lorsqu'il est solide, ou à l'état de fusion ignée; on la trouve aussi dans le spectre des métaux exposés aux poussières des pays crayeux.

L'aspect de ce spectre est presque identique avec celui du  $\text{CaCl}^2$  dans la flamme (fig. 70, page 107). Il n'en diffère que par l'apparition de raies très faibles dues au métal et dont les longueurs d'onde sont :

526,3 (assez visible), 518,8, 504,1, 487,7, 458,5, 445,7 (assez visible),  
443,5, 442,5, 431,5, 430,5, 430, 396,8 et 393,3.

Fig. 114. — Le **chlorure de magnésium** en solution ne donne guère dans l'étincelle que les raies correspondant à  $b$  du soleil.

$\text{Mg}\alpha = 518,3; 517,2; 516,7.$

Les deux dernières lignes ne se séparent que par l'emploi d'une fente fine.

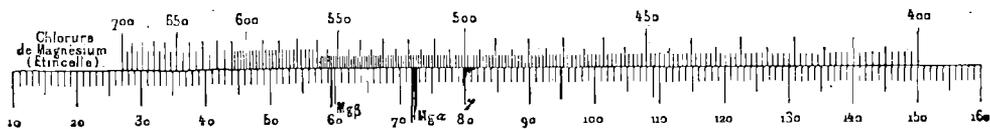


Fig. 114. — Spectre du chlorure de magnésium dans l'étincelle.

La bande ombrée  $\gamma$  est due à la magnésie.

Fig. 115. — Le **chlorure de gallium** en solution donne, surtout avec une étincelle un peu longue (de 1/2 à 2 mill.), un spectre composé de raies violettes attribuables au métal lui-même :

$\text{Ga}\alpha = 417$  et  $\text{Ga}\beta = 403,1.$

C'est la réaction qui a permis à M. Lecoq de Boisbaudran, en août 1875, de déceler le nouveau métal dans une gouttelette de solution qui en renfermait environ un centième de milligramme. Ce gallium avait été extrait d'une

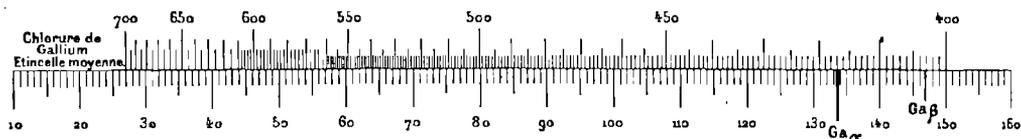


Fig. 115. — Spectre du chlorure de gallium dans l'étincelle.

quantité très considérable de blende (plus de 50 kilogrammes) par une méthode particulière, conçue en vue de la séparation de l'élément encore inconnu, mais dont la place était marquée à l'avance dans la classification des corps simples <sup>1</sup>.

Fig. 116. — Les solutions de **chlorure de chrome** donnent, avec une étincelle très courte, des raies qui sont accompagnées de bandes dégradées

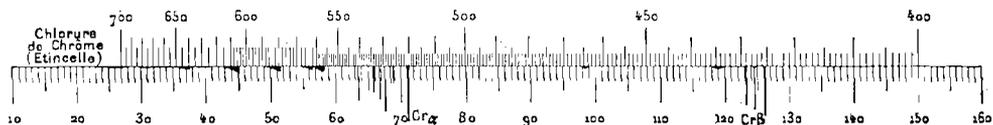


Fig. 116. — Spectre du chlorure de chrome dans l'étincelle

à gauche lorsque l'étincelle est plus longue. Le dessin correspond à des conditions intermédiaires. On a :

$$\text{Cr}\alpha = 520,5 \quad \text{et} \quad \text{Cr}\beta = 429 - 427,5 - 425,5.$$

Fig. 117. — Le **chlorure de manganèse** en solution donne un spectre com-

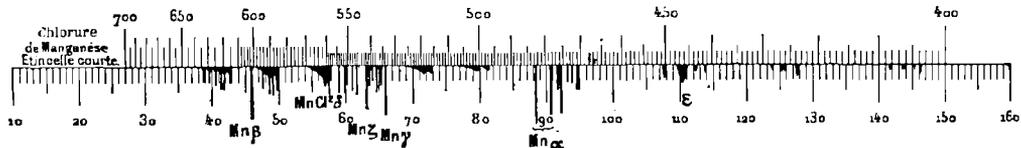


Fig. 117. — Spectre du chlorure de manganèse dans l'étincelle.

posé de raies étroites et de bandes dégradées à gauche. Celles-ci gagnent en éclat lorsque l'étincelle est un peu longue, elles se présentent alors comme

<sup>1</sup> *Ann. de Chimie et de Phys.*, [5], t. X, p. 100.

de magnifiques cannelures. La figure se rapporte au cas de l'étincelle courte. On y remarque :

$Mn\alpha = 482,5 - 478,4 - 476,6$  (faible et un peu nuageuse) —  $475,5$ .  $Mn\beta = 601,8$  (double).  
 $Mn\gamma = 553,9$ .

Bande  $\delta$  dégradée à gauche (bord droit) =  $557,8$ . Raie diffuse  $\epsilon = 446,2$ .

Fig. 118. — Le chlorure de fer en solution donne des raies et quelques bandes, qui gagnent en éclat quand l'étincelle n'est pas très courte. Les raies

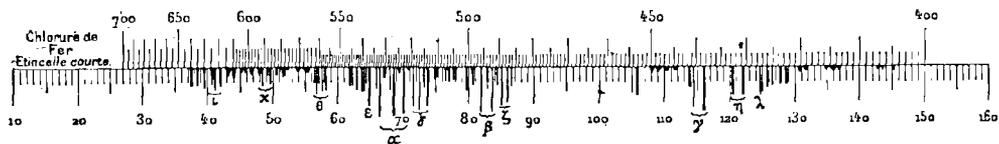


Fig. 118. — Spectre du chlorure de fer dans l'étincelle.

violettes ( $\gamma$ ) sont les plus caractéristiques lorsque la solution est très étendue, pourvu que l'étincelle soit un peu forte. On a :

$Fe\alpha = 532,6 - 526,7 - 523,1$ .  $Fe\beta = 495,9 - 492,3$ .  $Fe\gamma = 440,6$  (assez faible) —  $438,3$ .  
 $Fe\delta = 519,2 - 516,8 - 513,9$ .

$Fe\epsilon = 537$ .  $Fe\zeta = 489,1 - 487,4$ .  $Fe\eta = 432,6 - 430,7$ .

Fig. 119. — Le chlorure de cobalt donne un spectre de raies :

$Cb\alpha = 555,3 - 554,0$ .  $Cb\beta = 527,9 - 526,5$ .  $Cb\gamma = 486,8$ .  $Cb\delta = 521,2$ .  
 $Cb\epsilon = 548,3$ .  $Cb\zeta = 484,0$ .  $Cb\eta = 411,9$ .  $Cb\theta = 453,3$ .

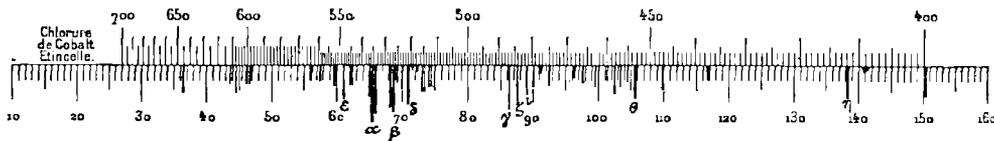


Fig. 119. — Spectre du chlorure de cobalt dans l'étincelle.

Fig. 120. — Le chlorure de nickel donne un spectre analogue au précédent :

$Ni\alpha = 547,6$ .  $Ni\beta = 508,1$ .  $Ni\gamma = 471,5$ .  $Ni\delta = 503,6 - 501,7$ .  
 $Ni\epsilon = 498,4$ .  $Ni\zeta = 440,1$ .

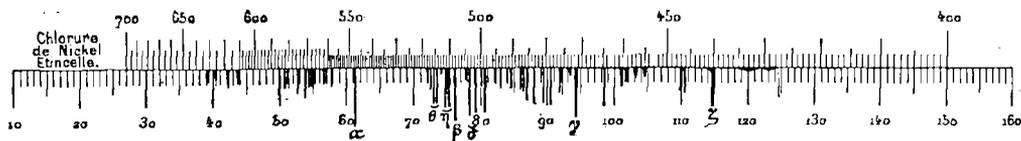


Fig. 120. — Spectre du chlorure de nickel dans l'étincelle.



Fig. 124. — Le chlorure de bismuth fournit les raies suivantes :

$\text{Bi}\alpha=472,4$  (réaction très sensible du bismuth).  $\text{Bi}\beta=555,2$ .  $\text{Bi}\gamma=520,9$ .  $\text{Bi}\delta=411,8$ .

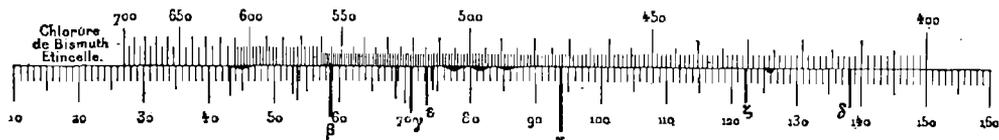


Fig. 124. — Spectre du chlorure de bismuth dans l'étincelle.

Fig. 125. — L'azotate de plomb donne des raies accompagnées de quelques bandes dues à l'oxyde et dégradées vers la gauche. — Voici les longueurs d'onde des raies métalliques :

$\text{Pb}\alpha=405,6$   $\text{Pb}\beta=500,7$ .  $\text{Pb}\gamma=520,1$ .  $\text{Pb}\delta=600,1$  et  $\text{Pb}\varepsilon=560,7$ .

$\text{Pb}\varepsilon$  ne se voit guère qu'en renversant les pôles. Les bords droits des bandes sont situés vers  $567,7$  (bande la plus forte),  $546,2$ ,  $560,7$  et  $590,3$ .

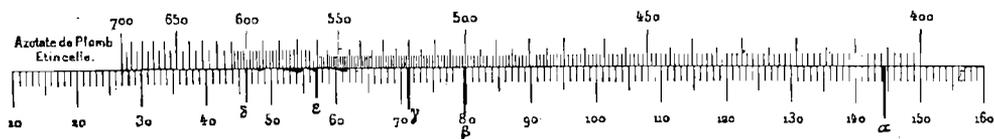


Fig. 125. — Spectre de l'azotate de plomb dans l'étincelle.

Fig. 126. — La solution de protochlorure d'antimoine donne, surtout avec une étincelle courte (mais nourrie), les raies suivantes :

$\text{Sb}\alpha=600,2$ .  $\text{Sb}\beta=556,8$ .  $\text{Sb}\gamma=612,7$ .  $\text{Sb}\delta=607,7$ .

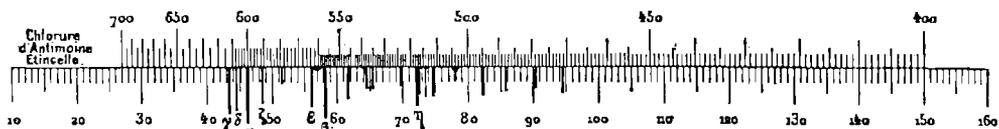


Fig. 126. — Spectre du chlorure d'antimoine dans l'étincelle.

Fig. 127. — Le chlorure cuivrique fournit des raies métalliques, accompagnées de faibles bandes dégradées à gauche dans le bleu et le violet ; et qui sont dues au chlorure lui-même. Ce sont elles qui dominent dans le spectre des flammes :

$\text{Cu}\alpha_1=521,8$ .  $\text{Cu}\alpha_2=510,6$ .  $\text{Cu}\beta=515,5$ .  $\text{Cu}\gamma=578,1$ .  $\text{Cu}\delta=570,0$ .

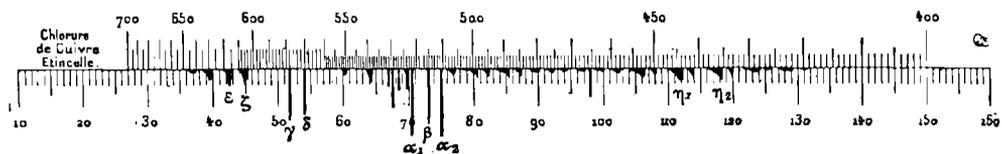


Fig. 127. — Spectre du chlorure de cuivre dans l'étincelle.

Fig. 128. — Les solutions de **nitrate d'argent** assez concentrées donnent, avec une étincelle nourrie, et l'électrode supérieure ayant été plongée au

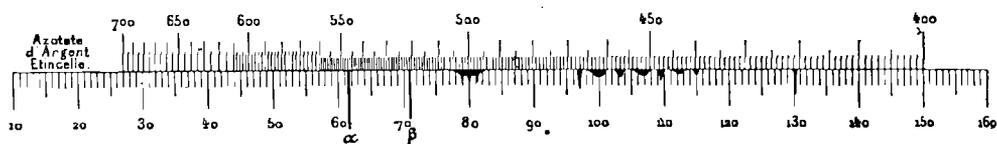


Fig. 128. — Spectre de l'azotate d'argent dans l'étincelle.

préalable dans le liquide, un spectre composé de deux raies et de bandes diffuses :

$$\text{Ag}\alpha = 546,4. \quad \text{Ag}\beta = 520,8.$$

Avec une étincelle très forte et des solutions concentrées, les bandes violettes gagnent en éclat et sont accompagnées d'autres bandes plus réfrangibles.

Fig. 129. — Le **chlorure mercurique**, traité comme le sel précédent,

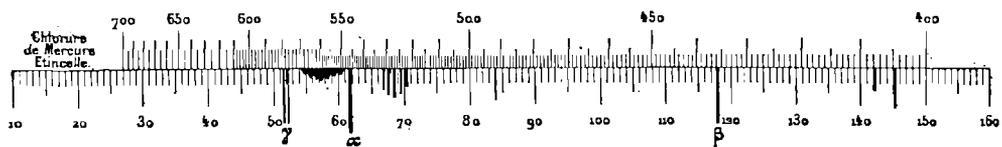


Fig. 129. — Spectre du chlorure de mercure dans l'étincelle.

donne une raie très forte  $\text{Hg}\alpha = 546,0$ , accompagnée de :

$$\text{Hg}\beta = 455,7 \text{ et de } \text{Hg}\gamma = 579,0 - 576,8 \text{ et de bandes cannelées.}$$

Fig. 130. — Le **chlorure d'or** fournit des raies brillantes avec des bandes ombrées. — La solution n'a pas besoin d'être très concentrée.

$$\begin{aligned} \text{Au}\alpha &= 583,6. & \text{Au}\beta &= 627,8. & \text{Au}\gamma &= 479,3 \text{ (la plus brillante avec une forte étincelle).} \\ & & \text{Au}\delta &= 523. & \text{Au}\epsilon &= 506,3. & \text{Au}\zeta &= 565,8. \end{aligned}$$

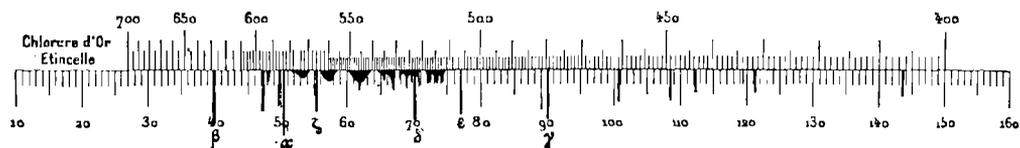


Fig. 130. — Spectre du chlorure d'or dans l'étincelle.

Fig. 131. — La solution de **chlorure de platine**, de concentration moyenne, donne facilement, avec l'étincelle courte, un spectre de lignes très net où l'on remarque :

$$\text{Pt}\alpha = 547,6. \quad \text{Pt}\beta = 530,2. \quad \text{Pt}\gamma = 505,9. \quad \text{Pt}\delta = 522,8. \quad \text{Pt}\epsilon = 539,0. \quad \text{Pt}\zeta = 444,2. \\ \text{Pt}\eta = 455,4.$$

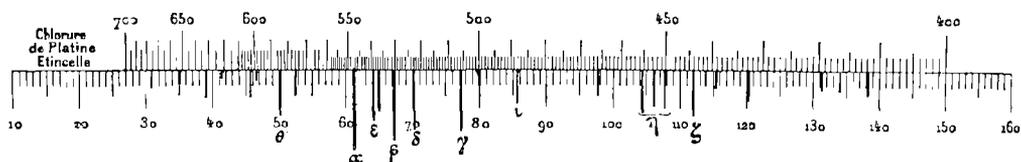


Fig. 131. — Spectre du chlorure de platine dans l'étincelle.

Fig. 132. — Le **chlorure de palladium**, dans les mêmes conditions, donne un spectre encore plus net :

$$\text{Pd}\alpha = 529,4. \quad \text{Pd}\beta = 516,5. \quad \text{Pd}\gamma = 554,7. \quad \text{Pd}\delta = 569,6 - 566,8. \quad \text{Pd}\epsilon = 421,4. \\ \text{Pd}\zeta = 511,4 \text{ (milieu de deux raies nébuleuses)}. \quad \text{Pd}\eta = 539,3.$$

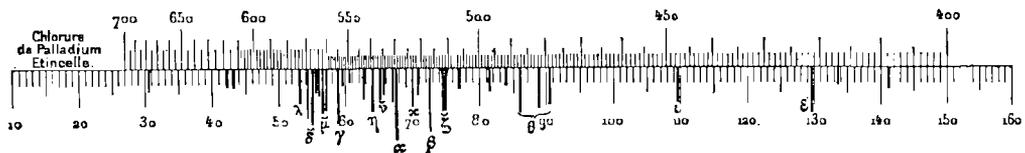


Fig. 132. — Spectre du chlorure de palladium dans l'étincelle.

Tels sont les dessins publiés jusqu'ici par M. Lecoq de Boisbaudran, dont l'atlas doit être consulté aujourd'hui par tous ceux qui s'occupent d'analyse spectrale.

62. M. Lecoq de Boisbaudran s'est servi récemment des mêmes appareils pour produire certains spectres dans des conditions toutes différentes des précédentes. Il renverse le sens du courant et constate à la surface du

liquide salin devenu positif l'existence d'une tache fluorescente caractéristique, dans le cas assez rare, bien entendu, où la substance employée est apte à présenter la fluorescence. Le même procédé employé avec

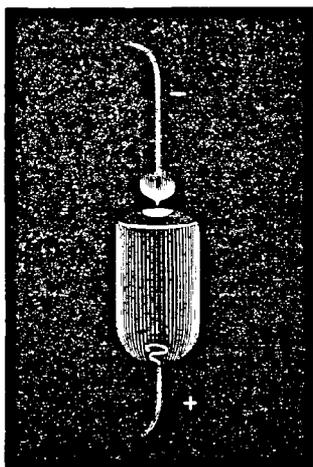


Fig. 153. — Production des spectres de l'ammoniaque (Lecoq de Boisbaudran).

la solution concentrée d'ammoniaque donne aussi une tache lumineuse, mais celle-ci est au-dessus du liquide; elle est verdâtre. En même temps une sorte de lumière jaunâtre rejoint et entoure le conducteur négatif.

La flamme jaune donne le spectre de l'ammoniaque en combustion, en voici la description :

Groupe  $\gamma$  : deux raies nébuleuses = 652,5 et 629,3, celle de droite plus forte; Raie  $\eta$  = 618, nébuleuse un peu moins forte que 629,3; Groupe  $\beta$  : Raie assez forte nébuleuse = 604,5; Raie assez forte et nébuleuse = 600,8, moins forte que 604,5; Raie  $\zeta$  = 596,4, nébuleuse plus faible que 600,8; Raie  $\alpha$  = 570,2, presque étroite mais nébuleuse; la plus forte; Bande  $\delta$ , un peu dégradée de droite à gauche, paraissant résoluble, de 547 à 540,6; Bande  $\epsilon$  = 525,2, milieu.

Le disque verdâtre au contraire ne donne que deux bandes voisines et liées entre elles par un fond lumineux. Milieux des bandes 568,1 et 564,3;

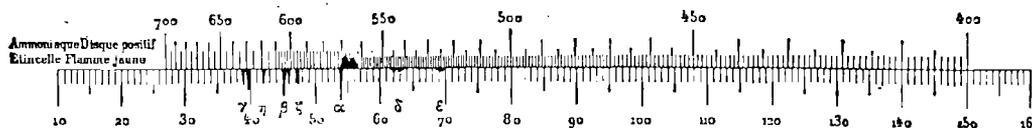


Fig. 154. — Spectres de l'ammoniaque. Disque positif en haut, flamme jaune en bas.

elles forment, avec une fente large, une bande unique centrée sur 565,5. L'étincelle d'induction éclatant dans l'ammoniaque sèche donne la bande 565,5 surtout au pôle +. On n'aperçoit que des traces de la bande  $\beta$ ; toutes les bandes apparaissent lorsque l'on opère en présence de l'air<sup>1</sup>.

1. Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, t. CI, p. 43 (1885).

63. Bunsen a, dans ces derniers temps, imaginé un mode de production des spectres électriques, qui ne se prête pas aussi bien que la méthode de M. Lecoq aux recherches analytiques ; il nécessite l'emploi de quantités de substance un peu plus fortes et qui sont perdues pour les recherches. De plus, il n'offre pas autant de garanties contre la présence d'impuretés inconnues : il donne à la vérité des spectres assez éclatants<sup>1</sup>. Voici en quoi il consiste : on prépare d'abord par calcination, en creuset fermé, de petites baguettes coniques de charbon d'un centimètre de long environ. On les purifie ensuite en les faisant bouillir dans une capsule de platine, d'abord avec de l'acide fluorhydrique, puis avec de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et enfin de l'acide chlorhydrique, puis on les sèche. On imbibe alors avec la solution à examiner une paire de baguettes et on fait éclater entre leurs pointes l'étincelle d'induction. Une baguette ne peut servir que pour une substance ; en revanche elle donne pendant très longtemps le spectre de celle dont on l'a imprégnée, et on peut la conserver dans un tube bouché pour les besoins ultérieurs. Bunsen a publié les spectres des chlorures d'erbium, d'yttrium, de cérium, de lanthane et de didyme obtenus de cette façon. — Nous les reproduirons plus loin à propos des spectres d'émission et d'absorption des mêmes corps dont nous parlerons plus tard. Quant aux longueurs d'onde des raies, nous les avons données à la page 145 d'après le travail postérieur de Thalén, qui offre toutes les garanties en ce qui concerne les déterminations optiques. Il n'est pas inutile de faire remarquer que les recherches chimiques qui se poursuivent actuellement, feront peut-être changer dans la suite le nom de l'élément auquel telle ou telle raie doit être attribuée. — Les substances employées par Thalén ont été cependant purifiées avec le plus grand soin par M. Clève<sup>2</sup>.

64. M. Lecoq de Boisbaudran a fait éclater l'étincelle d'induction entre des perles de sels potassiques ou sodiques maintenus fondus à l'aide d'un trait de chalumeau. Il a réussi à obtenir ainsi un nombre relativement grand de raies qu'on ne pourrait produire autrement qu'en faisant jaillir

1. *Poggendorff's Annalen*, t. CLV, p. 250 et 366.

2. *Journ. de Phys.*, t. IV, p. 33.

l'électricité entre des pôles formés avec les métaux alcalins eux-mêmes, ou en illuminant les vapeurs de ceux-ci dans les tubes de Geissler<sup>1</sup>.

Cette méthode d'obtention des spectres doit être rapprochée par ses résultats de celle indiquée par M. Demarçay et dont nous avons parlé page 134.

65. Le même savant se sert d'une perle de carbonate de baryte pur (1 à 2 milligrammes), fondu à la chaleur du rouge blanc sur une boucle de fil de platine assez gros ( $\frac{3}{4}$  de millimètre de diamètre) pour rechercher par le spectroscope, et en se servant de l'étincelle, des traces de **chlore** ou de **brome**. Il tourne vers le sol la convexité de la boucle et y dépose une goutte du liquide à examiner (autant que possible exempt d'acide azotique), il évapore à sec et pousse même la chaleur pendant un temps *très court* — pour ne pas perdre de substance — jusqu'à la fusion partielle de la matière saline. Il laisse refroidir et amène à 1 millimètre au-dessous de la perle, et légèrement en avant, un second fil de platine qui sert d'électrode positive. L'étincelle donne alors, suivant le cas, le spectre du bromure ou du chlorure de baryum et principalement les raies larges,

$$\text{BaBr}^{\alpha} = 535,8$$

$$\text{BaBr}^{\beta} = 520,6$$

$$\text{BaCl}^{\alpha} = 524,2$$

$$\text{BaCl}^{\beta} = 513,6$$

On peut reconnaître ainsi  $\frac{1}{3000}$  de milligramme de brome et une quantité encore plus faible de chlore<sup>1</sup>.

1. *Spectres lumineux*, pl. V.

2. *Comptes rendus*, t. XCI, p. 902 (1881).

## CHAPITRE V

### SPECTRES DES MÉTALLOÏDES (ÉMISSION)

66. Après avoir passé en revue les principaux spectres métalliques obtenus à l'aide des flammes ou de l'électricité, nous allons étudier de la même façon les spectres des métalloïdes. Ces derniers éléments offrent dans leurs propriétés physiques de bien plus grandes différences que les métaux, aussi ne nous étonnerons-nous pas de voir les méthodes spectroscopiques appliquées à leur étude présenter une grande variété. Nous allons trouver en même temps, pour la première fois, des cas de pluralité de spectres pour une même substance élémentaire, pluralité qui semble incompatible avec le principe que nous avons posé plus haut : « *Le spectre est caractéristique de l'espèce chimique* ». Il nous sera possible d'expliquer cette apparente contradiction par des considérations d'allotropie que les idées modernes de la chimie nous ont rendues familières.

Les spectres des métalloïdes *dans les flammes* sont trop peu nombreux pour que nous puissions leur consacrer un chapitre entier. Nous les réu- nissons donc aux spectres électriques, renvoyant au Chapitre VI tout ce qui a rapport à l'absorption.

L'**hydrogène**, en brûlant dans l'air ou dans l'oxygène, donne une flamme peu lumineuse, légèrement violacée, mais qui peut devenir éclairante lorsque les gaz sont comprimés jusqu'à vingt atmosphères, comme l'a fait voir M. Frankland. La lumière de cette flamme fournit un spectre continu sans lignes ni bandes dans le spectre visible<sup>1</sup>, elle donne dans l'ultra-violet des bandes dont nous parlerons plus tard. La pointe extrême

1. Dibbits, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXII, p. 497 ; Frankland, *Proceedings of the Royal Society*, t. XVI, p. 419.

du dard du chalumeau oxyhydrique, lorsque l'oxygène domine, se prolonge par une trainée jaunâtre d'un très faible éclat signalée d'abord par E. Becquerel<sup>1</sup>, et que ce savant semble attribuer à la phosphorescence de l'oxygène. Plücker a vu les raies de l'hydrogène dans le spectre de la même flamme si l'hydrogène est en excès.

Le **chlore**, introduit dans la flamme de l'hydrogène, lui donne de l'éclat sans qu'il y ait production de spectre discontinu; amené dans la flamme du gaz, il lui communique une belle teinte verte caractérisée par l'accroissement d'éclat des bandes peu réfrangibles du spectre ordinaire des flammes hydrocarbonées. Il semble qu'il n'y ait là qu'un effet de l'abaissement de température. (Salet, *Annales de Chim. et de Phys.* [4], t. XXVIII, p. 26, 1873, et Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*, texte, p. 43.)

Le spectre de certains chlorures est assez différent de celui des autres composés du même métal pour pouvoir servir à caractériser le chlore. Nous avons vu plus haut le procédé de M. Lecoq de Boisbaudran, fondé sur la production du spectre électrique du chlorure ou du bromure de baryum; employée de la même façon, la méthode des flammes, quoique beaucoup moins sensible, donnerait cependant des résultats. Diacon avait, dès 1864, proposé l'emploi du chlorure de cuivre pour retrouver le chlore; le mode opératoire consistait à préparer une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre, à la porter encore incandescente sur la substance à essayer préalablement pulvérisée, et à présenter le tout à l'extrémité du dard intérieur du chalumeau; on observe alors généralement les magnifiques cannelures du chlorure de cuivre.

Le **brome**, volatilisé dans les flammes, donne les mêmes résultats que le chlore, la flamme d'hydrogène devient jaune laiton, celle du gaz jaune verdâtre. La recherche du brome peut se faire comme celle du chlore.

L'**iode** colore le noyau de la flamme de l'hydrogène en jaune, et la périphérie en verdâtre. (A. Mitscherlich). Cette dernière coloration est vraisemblablement due à l'acide iodique, elle se retrouve à la périphérie

1. *La Lumière*, t. I, p. 196

de toutes les flammes iodées<sup>1</sup>. Elle fournit le spectre dessiné dans la figure 135. On a pu d'ailleurs manifester la présence de l'acide iodique

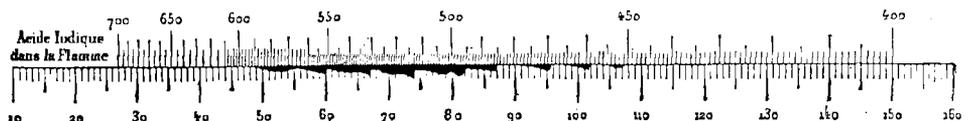


Fig. 135. — Spectre de l'acide iodique dans la flamme.

dans les flammes iodées en les entourant d'un étroit serpentín de platine traversé intérieurement par un courant d'eau froide. L'eau de condensation qui se dépose et coule à sa surface peut être recueillie et donne les réactions de l'acide iodique<sup>2</sup>.

Lorsqu'on volatilise une petite quantité d'iode dans une flamme d'hydrogène, on peut discerner dans celle-ci le spectre de bandes du métalloïde (Wüllner, A. Mitscherlich). On obtient plus souvent encore le spectre d'absorption, qu'il est très facile de confondre avec le premier, les bandes claires étant assez serrées et à peu près de la même largeur que les intervalles obscurs. Ce spectre apparaît quand l'iode est en excès.

Il est facile de prouver que l'iode chauffé donne réellement un spectre de bandes par émission. Si l'on chauffe au rouge vif de la vapeur d'iode dans un tube de verre de Bohême, le contenu de celui-ci présente le même aspect qu'une tige de fer rougie au feu. Le spectre de l'iode rouge

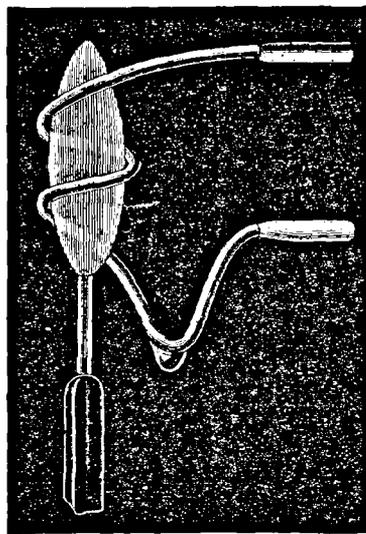


Fig. 136. — Serpentin de platine refroidi intérieurement par un courant d'eau, pour montrer le pouvoir oxydant de la zone extérieure de la flamme d'hydrogène.

1. Salet, *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XXVIII, p. 33.

2. Salet, *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXXX, p. 884, 1875. — Voir l'application générale de l'appareil décrit ci-dessus, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIV, p. 182.

de feu est continu ; mais si la température est plus élevée, on y voit paraître les cannelures du spectre de bandes. Il faut, pour faire cette expérience, chauffer la masse de vapeur d'iode par sa surface extérieure. On n'obtiendrait que le spectre d'absorption si, opérant autrement, l'on plongeait dans la vapeur d'iode un corps chaud, comme une spirale de fil de platine portée à l'incandescence par la pile, et si l'on observait au spectroscopie la *flamme sans combustion* qui, dans cette jolie expérience, paraît se jouer autour du fil. (Salet.) L'on verra plus loin (Chapitre X) qu'au rouge blanc la vapeur d'iode devient incolore.

L'**oxygène** ne donne pas de spectre particulier dans les phénomènes de combustion. Nous avons vu plus haut, en parlant de la flamme oxyhydrique, qu'il peut cependant s'illuminer.

67. Le **soufre**, en brûlant dans l'air, donne une flamme peu lumineuse et peu chaude dont le spectre est continu, il se prolonge très loin dans le violet. Si la combustion s'effectue dans l'oxygène, on voit paraître quelques bandes du spectre primaire que nous décrirons plus tard en parlant du spectre électrique. La flamme de l'hydrogène sulfuré ne présente pas non plus de bandes, il en est de même de toutes les flammes carbonées où l'on introduit du soufre. Le sulfure de carbone, brûlant dans le bioxyde d'azote ou dans l'oxygène, donne une lumière éblouissante dont le spectre est surtout développé du côté de l'ultra-violet. Dans la lampe Sell, qui est fondée sur cette combustion et qui était destinée aux opérations photographiques, la base de la flamme donne les bandes primaires du soufre d'une façon magnifique. La flamme elle-même ne fournit qu'un spectre continu <sup>1</sup>.

Lorsqu'on introduit une trace de soufre, ou d'un composé sulfuré décomposable, dans la flamme de l'hydrogène, l'axe de celle-ci, et cet axe seul, prend une belle coloration d'un bleu violet (Mulder, 1864; Barrett). Le spectre fourni par cette portion lumineuse est formé par les cannelures primaires représentées dans la figure 137. Leur éclat relatif n'est pas le même que celui du spectre primaire ordinaire qu'on obtient surtout avec l'électricité. Nous

1. Vogel, *Deut. Chem. Gesell.*, t. VIII, p. 97, et *Spectralanalyse*, p. 178.

avons, pour rendre la comparaison facile, numéroté les bandes des deux spectres <sup>1</sup>.

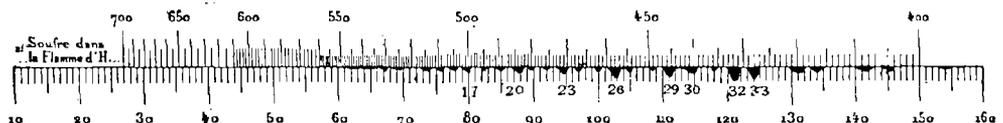


Fig. 137. — Spectre du noyau de la flamme d'hydrogène coloré par le soufre.

Puisqu'il est prouvé par l'expérience que la coloration bleue de la flamme d'hydrogène contenant des traces de soufre se trouve confinée dans le noyau, c'est-à-dire dans un endroit dont la température est peu élevée et où domine le gaz réducteur, on peut agrandir à volonté l'espace où se trouvent réalisées ces conditions et lui donner une forme commode pour l'observation spectrale. Le long d'une lame verticale de marbre ou de métal on fait couler une nappe d'eau ; contre cette surface toujours froide et toujours propre on écrase la flamme de l'hydrogène. Le gaz doit être bien pur et l'ajutage de platine présenter un diamètre d'un millimètre environ. La coloration bleue apparaît alors le long de la surface refroidie lorsqu'on introduit des traces de composés sulfurés dans la flamme, et, si on l'examine au spectroscope par la tranche, elle donne un spectre cannelé d'un éclat suffisant. La réaction est bien due au soufre en nature, car, même quand le métalloïde est introduit à l'état d'acide sulfureux, il se dépose du soufre sur les objets froids qu'on plonge dans la flamme, et cela précisément aux endroits où apparaissent l'enduit lumineux.

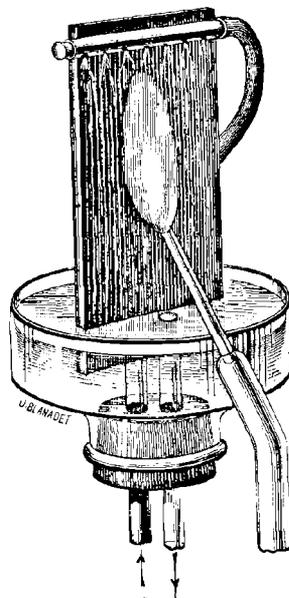


Fig. 138. — Appareil pour refroidir une portion de la flamme de l'hydrogène pour la recherche du soufre

1. Salet, *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XXVIII, p. 43, et *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXVIII, p. 404 (1869).

Le réfrigérant à lame d'eau et la lampe à hydrogène constituent pour le soufre un instrument de recherche très délicat. On produit très aisément la coloration bleue caractéristique, c'est-à-dire confinée sur la surface refroidie, en volatilissant dans la flamme 2 millièmes de milligramme de soufre. On peut retrouver ainsi ce métalloïde dans un brin de laine, un cheveu, etc. Tous les objets exposés aux poussières des grandes villes et sur lesquels on promène une flamme d'hydrogène donnent ainsi la réaction du soufre <sup>1</sup>, mais celle-ci est excessivement rare à la campagne.

Lorsqu'on porte dans la flamme refroidie une petite quantité d'un sulfite, d'un hyposulfite ou d'un sulfate décomposable, la coloration bleue apparaît et se distingue très bien de celle due à la base du sel, laquelle s'observe dans la flamme entière et s'arrête généralement à la zone froide colorée par le soufre. Lorsque le corps soumis à l'épreuve n'est pas décomposé par la chaleur seule (comme le sulfate de baryte), on peut encore y retrouver le soufre en le chassant à l'aide du sel de phosphore. Seulement les composés phosphorés communiquent une coloration verte au noyau de la flamme et il faut tenir compte de cette coloration; celle-ci, d'ailleurs, ne se confond pas avec celle du soufre, car elle ne se produit pas tout à fait à la même distance de la surface refroidie. On doit, pour cet essai, calciner la perle de sel de phosphore jusqu'à ce qu'elle ne donne plus par elle-même la réaction du soufre, ce qui est parfois assez long. (Salet.)

Le sélénium brûlant dans l'air ou volatilisé dans un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage qu'on allume, donne une flamme bleue qui fournit un spectre primaire très visible; les bandes se suivent jusqu'à  $\lambda = 410$ ; on les trouvera décrites avec le spectre électrique de ce métalloïde.

Lorsqu'on volatilise du tellure dans un tube de verre de Bohême traversé par un courant d'hydrogène et qu'on enflamme le gaz au bout d'un ajutage de platine (p. 114), on remarque un noyau verdâtre entouré d'une zone de combustion vert bleu. Le spectre du noyau est caractérisé par des bandes qui cessent vers la raie F. Elles sont suivies par des bandes plus réfrangibles lorsqu'on observe la zone de combustion. Ces dernières pour-

1. Cette observation est due à M. Barrett, *Philosophical Magazine*, t. XXX, p. 313 (1865).

raient donc être dues à l'acide tellureux ; cependant il ne serait pas impossible d'expliquer leur apparition par la seule différence de température des deux zones.

L'**azote** ne donne pas de spectre dans la flamme, mais l'**ammoniaque**, malgré son peu de stabilité, en présente un<sup>1</sup>. On sait en effet que l'hydrogène chargé d'ammoniaque brûle avec une flamme livide, et que le gaz ammoniac brûle dans l'oxygène avec une flamme semblable, mais beaucoup plus éclairante et se prêtant bien à l'examen optique ; ce spectre se compose de bandes très larges ; on ignore à quel composé de l'azote il est réellement dû. Nous donnons plus loin le dessin d'un spectre tout semblable obtenu par voie électrique par M. Lecoq de Boisbaudran.

Le **phosphore** en brûlant ne donne pas de raies ni de bandes, ou du

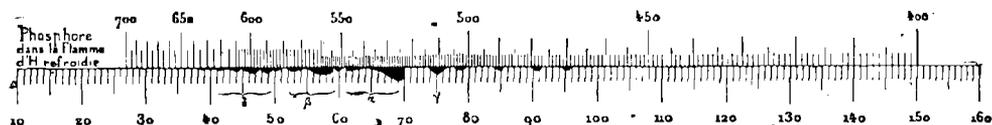


Fig. 159. — Spectre du phosphore dans la flamme d'hydrogène refroidi.

moins ne peut-on les apercevoir au milieu du spectre continu fourni par l'acide phosphorique. Dans la flamme de l'hydrogène, et pourvu qu'il soit en petite quantité, il donne, comme le soufre, une réaction colorée très nette. Le noyau prend une magnifique teinte verte (Wæhler) et le spectre produit contient 3 bandes vertes (Christoffe et Beilstein<sup>2</sup>). La réaction se produit lorsqu'on introduit dans l'appareil à hydrogène un composé phosphoré pouvant être réduit, phosphure de fer, acide phosphoreux, etc., ou du phosphore libre. Elle peut servir à la recherche du phosphore dans les empoisonnements. Dans ce cas on la rend encore plus sensible en insufflant de l'air de bas en haut à l'entour de la flamme d'hydrogène, comme on le voit dans l'appareil figuré ci-contre. C'est en réalité un moyen de la refroidir<sup>3</sup>. Les bandes les moins réfrangibles (599) gagnent surtout en éclat et tout le spectre devient beaucoup plus visible (Salet).

1. Dibbits, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXII, p. 518 ; Hofmann, *Ibid.*, t. CXLVII, p. 95.

2. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LVI, p. 599, 1865.

3. *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XXVIII, p. 56, et Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*, texte p. 187.

Voici les positions des bandes observées.

$\delta$ . . . . .	{	609. Faible et diffuse.	Bande verte $\gamma$ .	511.
	{	599. Maximum; dégradée vers le violet.	Bandes faibles.	505.
	{	590. Faible et diffuse.		491.
	{	584. Faible et diffuse.		478.
Bande jaune	{	576. Commencement.		470.
verdâtre $\beta$ .	{	559. Maximum.	Lorsqu'on n'emploie pas le réfrigérant à courant d'air, l'ordre des intensités n'est plus $\alpha, \beta, \gamma$ , mais	
	{	552. Faible.	$\alpha, \gamma, \beta$ , et $\delta$ n'est plus guère visible.	
Bande verte $\alpha$ .	{	547. Faible et dégradée vers le violet.		
	{	525. Maximum; dégradée vers le rouge.		

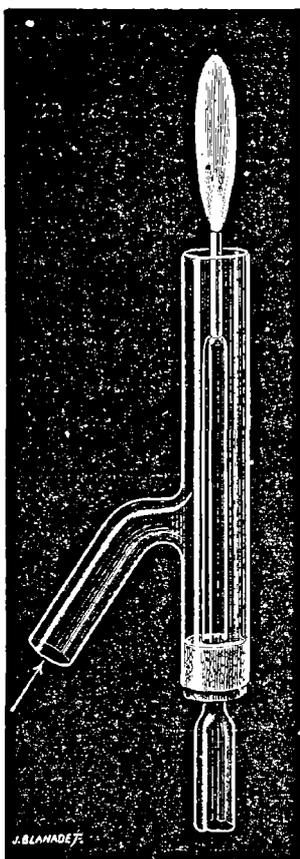


Fig. 140. — Appareil pour refroidir la flamme de l'hydrogène pour la recherche du phosphore.

Il faut remarquer que les gaz carbonés ne donnent pas la réaction, et qu'ils la font disparaître lorsqu'on les mélange avec l'hydrogène. On obtient les plus beaux spectres en faisant passer l'hydrogène (pur) sur un bâton de phosphore ou quelques cristaux de perchlorure de phosphore. Si l'on choisit le phosphore on peut, en chauffant celui-ci légèrement, faire une singulière expérience. On n'allume pas le jet au bout de l'ajutage de platine et l'on voit bientôt s'y développer une sorte de flamme extrêmement pâle, dans laquelle le phosphore en vapeur subit la combustion lente. Cette flamme est absolument froide; en l'aplatissant sur un morceau de papier et en examinant la tache lumineuse par la tranche, on observe un spectre diffus dans lequel les bandes 525 et 559 sont visibles en clair, on aperçoit même des traces de la bande 511; c'est le seul spectre connu de combustion lente. Vient-on à souffler sur cette flamme, elle ne s'éteint pas, et s'il y a assez de phosphore, elle se couronne d'une sorte de seconde flamme beaucoup plus claire qui n'allume cependant pas encore l'hydrogène (Salet). Il est

assez difficile d'établir à quelles substances ces diverses lumières sont dues.

Lorsqu'on volatilise dans les mêmes appareils à hydrogène les composés de l'étain, la flamme se colore diversement, comme on l'a vu au précédent chapitre (p. 114). La lumière verte du bromure d'étain pourrait être prise à première vue pour celle du phosphore, tant elle a d'éclat, mais elle ne présente qu'un spectre continu (Salet) <sup>1</sup>.

L'arsenic et l'antimoine ne donnent pas, dans les flammes, d'images spectrales caractéristiques.



Fig. 141. — Spectre de l'acide borique dans les flammes.

68. Le bore, volatilisé à l'état de chlorure ou de fluorure de bore ou d'acide borique dans la flamme d'hydrogène, donne des bandes vertes, diffuses et brillantes, qui apparaissent dans la zone d'oxydation. La flamme du bec de Bunsen fournit la même réaction. Il est possible de retrouver d'assez petites quantités d'acide borique dans un sel en mêlant celui-ci avec du fluorure de calcium, ajoutant un grand excès d'acide sulfurique, dans l'appareil figuré ci-contre, et chauffant légèrement. Le gaz d'éclairage, qu'on introduit par l'orifice latéral, étant allumé après son mélange avec l'air, brûle avec une belle flamme verte et donne le spectre ci-dessus (Salet, *Agenda du chimiste*, 1879, p. 116). M. Diculafait se contente d'ajouter au mélange salin de l'acide sulfurique et de porter le tout dans la flamme extérieure de l'hydrogène. Bien avant l'apparition des raies métalliques, l'acide borique mis en liberté et volatilisé colore

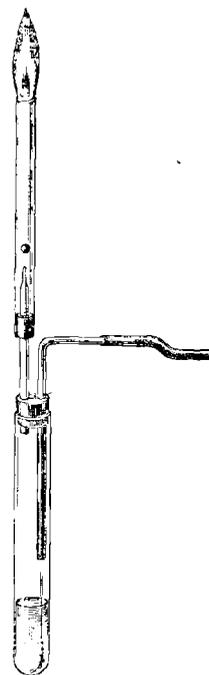


Fig. 142. — Appareil pour la recherche de l'acide borique.

<sup>1</sup> *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], XXVIII, p. 70, 1875.

la flamme en vert et donne son spectre particulier (*Annales de Chim. et de Phys.*, [5], t. XII, p. 518, 1877).

Voici, exprimés en longueurs d'onde, les maxima approchés des bandes observées, lesquelles sont fort larges et fort diffuses :

640	B <sup>2</sup> O <sup>5</sup> β. 520
620	B <sup>2</sup> O <sup>5</sup> δ. 491
605	470
B <sup>2</sup> O <sup>5</sup> γ. 580 bande assez nette à droite (vers 575).	454
B <sup>2</sup> O <sup>5</sup> α. 548 (ligne près du bord gauche).	

69. Le **carbone** ne donne pas de lignes ni de bandes en brûlant, il en est de même de l'oxyde de carbone; mais tous les composés hydrocarbonés, et même le cyanogène, fournissent de magnifiques bandes spectrales dont l'origine est encore entourée de mystère.

Il est vraisemblable, malgré l'opinion soutenue dans ces derniers temps par Ångström, que la plupart d'entre elles sont dues au carbone lui-même : toujours est-il qu'elles sont caractéristiques de cet élément, qu'on les obtient par voie électrique ou par voie de combustion et qu'elles sont très importantes à connaître, puisqu'elles se retrouvent à la base de toutes les flammes hydrocarbonées; or celles-ci sont souvent employées pour volatiliser les corps dont on cherche à produire le spectre. On les observe avec une grande netteté quand on vise avec l'instrument le dard bleu verdâtre de la lampe d'émailleur fonctionnant avec beaucoup d'air, ou même la calotte d'un bleu pur qu'on remarque à la base de la flamme d'une bougie. Elles ont été signalées par Wollaston en 1802 et ont fait l'objet d'un important mémoire de la part de Swan<sup>1</sup> avant la découverte de Bunsen. Swan les attribuait aux hydrocarbures. Attfield, qui les étudia en 1862, émit l'opinion qu'elles sont dues au carbone<sup>2</sup>. Les expériences qui paraissaient décisives à Attfield et qui le paraissent encore à la plupart des savants, sont celles-ci<sup>3</sup> :

1. *Philosophical Transactions of Edinburgh*, t. XXI, p. 411, 1857.

2. *Philosophical Transactions*, t. CLII, p. 221, 1862.

3. Nous empruntons une grande partie de ce résumé des discussions auxquelles le spectre en question a donné naissance à M. Schuster, rapporteur de la Commission nommée par l'Association britannique pour préciser l'état actuel de nos connaissances sur l'analyse spectrale. Session de 1880.

1° La flamme du cyanogène, brûlant dans l'oxygène, montre concurremment avec d'autres bandes le spectre de Swan, et cela avec un *grand éclat même* lorsque les gaz ont été séchés avec soin. Le cyanogène brûlant dans l'air le montre aussi, mais plus faiblement. L'expérience a été répétée tout récemment par MM. Liveing et Dewar, qui partageaient originairement l'opinion d'Ångström. Ces savants se sont convaincus que le cyanogène, préparé à l'état liquide dans un état de siccité absolu, donne en brûlant dans l'oxygène sec le spectre de Swan entier. (*Proceedings of the Royal Society*, t. XXXIV, p. 418.)

2° On l'obtient aussi en faisant passer l'étincelle dans le cyanogène, l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, préparés et séchés avec soin. Or ces gaz n'ont, s'ils sont purs, que le carbone comme élément commun.

Morren<sup>1</sup>, de Marseille, ayant entrepris des recherches pour combattre les conclusions d'Attfeld, fut amené à les confirmer; il insiste sur l'éclat des bandes de Swan dans le spectre du cyanogène brûlant dans l'oxygène. Dibbits arriva à la même opinion. Il répondit le premier à une objection théorique qui paraît d'abord irréfutable, et que voici. La température de la flamme d'une bougie n'est certainement pas assez élevée pour volatiliser le carbone; comment donc cet élément peut-il fournir un spectre discontinu? Il fit remarquer que le carbone est avant la combustion combiné à l'hydrogène, et qu'après la combustion il est combiné à l'oxygène. Il a donc dû être libre à un certain instant; rien n'empêche qu'il ne donne alors son spectre. L'oxyde de carbone ne le donne pas parce que le carbone en brûlant complètement ne passe pas par l'état de liberté<sup>2</sup>. Au reste la mince surface bleue qui donne les bandes de Swan dans le bec de Bunsen paraît, d'après les expériences de M. Gony que nous avons citées plus haut, posséder une très haute température, puisque les raies métalliques qu'on y observe, lorsqu'on y introduit des solutions salines pulvérisées, sont celles qu'on retrouve dans l'étincelle électrique. Van der Willigen, Plücker et Hittorf, Wüllner, se rallièrent à l'opinion d'Attfeld. Watts<sup>3</sup>, après de longues

1. *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. IV, p. 505, 1865.

2. *Poggendorff's Annalen*, t. CXXII, p. 497, 1864.

3. *Philosoph. Magazine*, t. XXXVIII, p. 249; *ibid.*, t. XLVIII, p. 369 et 456; *ibid.*, t. XLIX, p. 104.

recherches, s'y rallie aussi; il annonce avoir obtenu le spectre de Swan par voie électrique avec le chlorure de carbone pur. Lockyer a répété l'expérience et a obtenu le même résultat, son produit étant assez pur *pour ne pas donner de raies de l'hydrogène* avec de fortes étincelles <sup>1</sup>.

Il semble donc prouvé que le spectre de Swan est dû au carbone. Voici maintenant l'opinion d'Ångström : vivement frappé de ce fait que les corps composés présentent tous un spectre de bandes, il fit avec Thalén une série d'observations desquelles il crut pouvoir tirer la conclusion que le spectre de Swan est dû à un composé de carbone et d'hydrogène, à l'*acétylène*. Il ne publia pas cependant le résultat de ses recherches, qui ne furent connues qu'après sa mort <sup>2</sup>. Selon lui, le spectre de Swan n'apparaît, dans les gaz ne contenant pas normalement d'hydrogène, que par le fait d'impuretés, par la présence de la vapeur d'eau principalement. Cependant il ne nie pas l'importance de l'observation d'Attfeld et de Morren touchant la production du spectre de Swan avec un grand éclat dans la combustion du cyanogène dans l'oxygène. Pour Ångström le spectre en question est un spectre de *corps composé*, et comme tel, se trouve dans l'auréole non instantanée qui entoure le trait de feu, surtout au voisinage des électrodes, or c'est là qu'on observe le spectre des oxydes métalliques quand on fait éclater l'étincelle entre des métaux. Si l'on se sert d'une forte bouteille de Leyde, actionnée par une grosse bobine de Ruhmkorff, et si l'on fait éclater l'étincelle entre des pôles de charbon purifié par l'action du chlore au rouge, on obtient un trait de feu donnant les raies du carbone à ses deux extrémités et au milieu celles du gaz interposé; en même temps on observe une auréole autour de chaque électrode, et celle-ci fournit les bandes attribuées au cyanogène si l'étincelle éclate dans l'azote, les bandes de l'oxyde de carbone si le gaz est l'oxygène, et enfin le *spectre de Swan* si l'on emploie l'hydrogène. Or on sait que le charbon s'unit directement à l'hydrogène au blanc éblouissant et qu'il donne alors naissance à l'acétylène, le spectre de Swan est donc celui de ce dernier gaz. Telle était la conclusion d'Ångström et Thalén, conclusion soutenue d'abord par Liveing et Dewar,

1. *Proceedings of the Royal Society*, t. XXX, p. 152 et 494.

2. *Nova Acta Reg. Societatis Sc. Upsalensis*, [3], t. IX.

qui répétèrent les expériences avec l'arc électrique. Ceux-ci, il est vrai, obtinrent toujours le spectre de Swan en opérant dans l'azote ou le chlore, mais avec moins d'intensité que dans l'hydrogène. Pour eux, cependant, l'hydrogène était indispensable pour sa production, mais il était fourni par le charbon, qui en contient toujours des traces même après son traitement par le chlore<sup>1</sup>. Nous savons que dans un travail ultérieur, ces mêmes savants sont arrivés à attribuer comme Atfield le spectre de Swan au carbone lui-même, car ils l'ont obtenu avec du cyanogène pur brûlé dans l'oxygène sec.

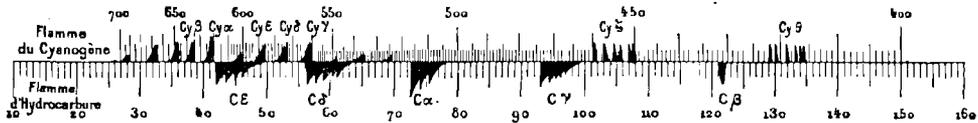


Fig. 145. — Spectre de la flamme des hydrocarbures (Swan) et spectre du cyanogène.

Voici, d'après Ångström et Thalén, les longueurs d'onde des lignes principales formant les bords gauches des bandes de Swan.

	Å ET TH.	WATTS.		Å ET TH.	WATTS.		
Groupe orangé Cε.	}	}	Groupe vert Cα.	}	618,73	516,40	516,55
					611,90	512,80	513,04
					605,65	509,75	510,00
					600,08	473,60	473,98
Groupe jaune Cδ.	}	}	Groupe bleu Cγ.	}	595,35	471,40	471,72
					563,50	469,70	469,84
					558,50	468,20	468,42
					553,80	468,20	467,07
					550,00	431,10	
	546,60	547,84	Indigo Cβ.		431,10		
						Large.	

Piazz Smith a signalé en outre une faible bande dans le rouge au delà de C.

La partie inférieure de la figure 145 représente ce beau spectre.

La flamme du cyanogène donne, du côté le moins réfrangible du spectre, de belles bandes caractéristiques, dégradées vers la gauche,

1. *Proceedings of the Royal Society*, t. XXX, p. 452-494 (1880).

c'est-à-dire en sens inverse des bandes précédentes. Plücker et Dibbits les ont figurées les premiers. Morren, Watts et Ciamician<sup>1</sup> les ont retrouvées et ont constaté qu'elles ne gagnent pas en éclat autant que le spectre de Swan (dont on aperçoit toujours la bande verte), quand la combustion du cyanogène s'effectue dans l'oxygène au lieu de se produire dans l'air : le gaz combustible est alors décomposé en trop grande quantité. De même elles s'étendent bien plus loin dans le jaune lorsqu'on les obtient par combustion du cyanogène dans l'air que lorsqu'on observe l'étincelle éclatant dans le cyanogène à la pression ordinaire. Indépendamment des bandes rouges et jaunes, la flamme du cyanogène montre une série de cannelures dégradées vers la droite, dans le bleu, le violet et l'ultra-violet, lesquelles ont été longtemps attribuées au carbone, parce qu'elles ont été obtenues avec les composés carbonés les plus divers : mais Liveing et Dewar ont prouvé qu'elles disparaissent quand on se met en garde contre la présence de l'azote, ce qui tranche la question de leur origine<sup>2</sup>. Ce spectre présente le seul cas connu de cannelures attribuées au même corps et dégradées tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre : son origine peut sans doute être l'objet de nouveaux travaux. Voici le tableau des longueurs d'onde de toutes ces bandes ; on doit y ajouter une bande de 5 éléments située dans l'ultra-violet entre L et II et ayant, selon Liveing et Dewar, des longueurs d'onde comprises entre  $\lambda = 588,55$  et  $585,0$ , une autre voisine de N ( $\lambda = 558,9 - 558,1$ ), et même une bande encore plus réfrangible paraissant coïncider avec P du soleil ( $\lambda = 555$ ). Lockyer avait annoncé déjà le renversement très étrange de l'un des groupes violets dans le spectre solaire.

<i>Bandes rouges, orangées et jaunes</i> , bords droits des bandes dégradées à gauche.	Cy3. Bande forte à double cannelure. . . . .	655,5
Deux bandes diffuses, la seconde. . . . .		et 654
Bande diffuse. . . . .	Cy2. Bande très forte à double cannelure. . . . .	621,5
Bande moins diffuse et plus visible. . . . .		et 620
	Bande faible. . . . .	601

1. *Sitz. der Akad. der Wissensch. Wien*, t. LXXXII, 1880.

2. *Proceedings of the Royal Society*, t. XXX, p. 452 et 494.

Cy $\epsilon$ . Bande plus visible et à double cannelure. . . . .	587,5	} 460,0
et	586	
Cy $\delta$ . Bande assez forte à double cannelure. . . . .	575	} 455
et	573,5	
Cy $\gamma$ . Bande forte à double cannelure. . . . .	561,8	} 451,4
et	560,7	
Faible. . . . .	560	} 422,0
Bande très faible. . . . .	548	
Bande faible. . . . .	535,8	} 419
Bande faible. . . . .	524	

<i>Groupe bleu Cy<math>\zeta</math>.</i>	} 460,0
Bande à 7 cannelures dégradées à droite. (C $\zeta$ de Watts.)	
<i>Groupe violet Cy<math>\theta</math>.</i>	} 455
Bande à 6 cannelures dégradées à droite. (C $\theta$ de Watts.)	
	} 451,4
	} 450,5
	} 422,0
	} 421
	} 419
	} 417,4
	} 416,6
	} 416
	} 415,8

L'oxyde de carbone, qui donne de belles bandes avec l'électricité, n'en fournit pas en brûlant; la flamme de l'hydrogène chargé de très minimes quantités d'acide carbonique prend une teinte bleu lilas caractéristique, mais ne donne pas de réaction spectroscopique.

70. **Silicium.** Mitscherlich a obtenu un spectre continu en faisant brûler un mélange d'hydrogène et de fluorure de silicium; si l'on répète l'expérience avec le chlorure de silicium, on remarque un noyau jaune verdâtre, devenant plus lumineux par injection d'air autour de la flamme et présentant un spectre de bandes. Avec le bromure et l'iodure de silicium on obtient des résultats analogues et des bandes qui pour la plupart se correspondent, sinon comme éclat, du moins comme position; mais on ne peut affirmer qu'elles soient dues au silicium lui-même. Voici les longueurs d'onde de ces bandes, l'ordre des lettres grecques et celui des intensités (Salet).

CHLORURE DE SILICIUM.	BROMURE DE SILICIUM.	IODURE DE SILICIUM.
622	620	620
612 } Faibles.	»	»
605 } Faibles.	605 Très faible.	»
595	595	595
587 } Faibles.	»	»
578 } Faibles.	579 Faible.	»

CHLORURE DE SILICIUM.	BROMURE DE SILICIUM.	I DURE DE SILICIUM.
δ 567	567	567
559 } Faibles.	556 } Faibles.	»
551 } Faibles.	548 } Faibles.	551 Faible.
β 545	545	545
537 } Faibles.	535 } Faibles.	533 Faible.
527 } Faibles.	527 } Faibles.	»
α 522	522	522
514 Faible.	»	»
507	507	507
γ 501	501	»
495 Très faible.	495 Très faible.	495
ε 487,5	487,5 Faible.	488
481	»	»
474 Très faible.	477 Faible.	
469		
465 Très faible.		
457 Faible.		
452 Très faible.		
446 Faible.		

71. L'étincelle électrique nous offre le meilleur moyen pour produire les spectres des métalloïdes. Dans certains cas très rares, par exemple avec l'antimoine, l'arsenic et le tellure, on peut opérer comme avec les métaux et faire éclater l'étincelle entre des pôles façonnés avec la substance à expérimenter; d'ordinaire on amène celle-ci à l'état gazeux, si elle ne s'y trouve déjà, et l'on y fait passer la décharge de la bobine ou d'une bouteille de Leyde à la pression ordinaire ou à une pression très réduite. Dans ce dernier cas, le vase où l'on opère semble rempli d'une lueur assez éclairante et de diverses couleurs. Cette lueur a frappé les premiers électriciens qui la produisaient dans l'*œuf électrique*; on se sert généralement aujourd'hui, pour la faire voir, de tubes de formes très variées, dans lesquels un vide partiel a été fait avec la machine pneumatique à mercure. Les premiers de ces instruments ont été construits par

Geissler à Bonn ; de là le nom sous lequel on les connaît. Nous étudierons successivement les spectres des métalloïdes dans les tubes excitateurs, où l'on produit l'étincelle proprement dite, et dans les *tubes de Geissler*.

Rien de plus simple que la fabrication des tubes excitateurs ; on soude deux fils de platine coudés dans un tube de verre, comme on le voit dans la figure 144. Les fils sont assez longs pour ne pas s'échauffer outre mesure à la soudure, ils sont assez forts pour ne pas vibrer sous l'influence de l'étincelle ; leurs extrémités sont à 2 ou 3 millimètres l'une de l'autre ; on les recourbe à l'extérieur, pour les fixer plus tard contre le verre à l'aide d'un anneau de fil de cuivre dont les bouts formeront le crochet auquel on attachera les rhéophores de la bobine. On étire le tube au-dessus et au-dessous des électrodes, de façon à pouvoir le fermer avec deux traits de chalumeau. On y fait passer un courant d'air en le chauffant fortement avec une lampe de Bunsen, puis on y dirige un courant du gaz sur lequel on veut opérer : au bout de quelque temps on scelle la pointe extrême et enfin celle qui est du côté de la source. Pour se servir de semblables appareils, on relie les électrodes aux armatures d'une bouteille de Leyde, mises elles-mêmes en communication avec les pôles de la bobine de Ruhmkorff, ou bien on se sert de la machine de Holtz, pourvue de ses bouteilles en cascade ; on dit dans les deux cas qu'on se sert de la *décharge condensée*. Si l'on employait la décharge directe de la bobine, les fils de platine rougiraient et les spectres seraient moins beaux.

**Hydrogène.** Il donne dans le tube exciteur un spectre composé de raies de plus en plus élargies et diffuses à mesure qu'on s'approche de

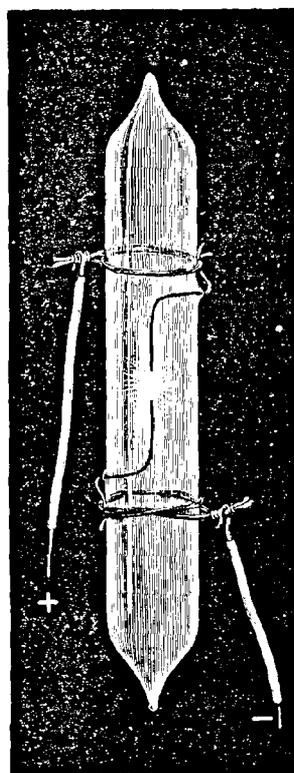


Fig. 144. — Tube exciteur pour faire éclater l'étincelle dans les gaz.

l'ultra-violet.  $H\alpha = 656 = C$  solaire, est presque linéaire;  $H\beta = 486 = F$  solaire, est très large et diffuse;  $H\gamma = 434$  l'est encore davantage. Quant à  $H\delta = 410 = h$  solaire, à peine est-elle discernable à l'état de bande très vague. Si l'on n'emploie pas de bouteille de Leyde et si la distance entre les fils de platine est fort petite, les raies deviennent moins diffuses, ce qui est le cas toutes les fois que la décharge est moins chaude. On peut obtenir le même résultat en raréfiant le gaz. Nous discuterons plus tard ces expériences <sup>1</sup>.



Fig. 145. — Spectre de l'hydrogène (étincelle disruptive).

72. L'étincelle condensée, éclatant dans le **chlore** à la pression atmosphérique, fournit une lumière blanc-bleuâtre très éclatante et des lignes nombreuses réparties sur le spectre tout entier <sup>2</sup>. Lorsqu'on fait varier la pression d'une façon fort étendue, certaines lignes gagnent en éclat et

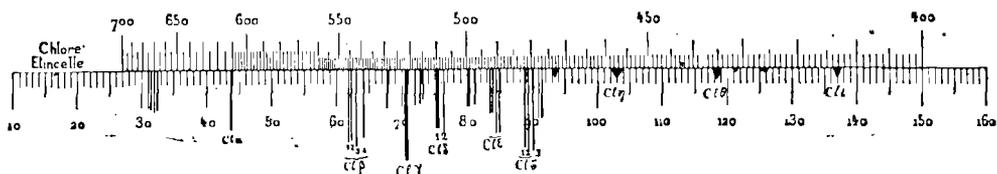


Fig. 146. — Spectre du chlore (étincelle disruptive).

s'élargissent et d'autres disparaissent. Ciamician a étudié ces changements, qui prouvent que le chlore peut fournir, selon les circonstances, plusieurs systèmes de lignes. Nous discuterons plus tard des faits analogues qui se présentent dans les spectres métalliques.

1. Ångström, *Poggendorff's Annalen*, t. XCIV, p. 141. — Secchi, *Comptes rendus*, t. LXX, 1870. — Wüllner, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVII, p. 359. — Plücker et Hittorf, *Philosophical Transactions*, t. CLXX, p. 37. — Salet, *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XXVIII, p. 17.

2. Van der Willigen, *Poggendorff's Annalen*, t. CVI, p. 624, 1859. — Plücker, *ibid.*, t. CVII, p. 518, 1859. — Plücker et Hittorf, *Philosophical Transactions*, t. CLV, p. 24, 1865. — Salet, *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XXXVIII, p. 24. — Ciamician, *Wiener Berichte*, t. LXXVIII, p. 872, 1878. — Thalén, *Journ. de Physique de d'Almeida*, t. IV, p. 37, 1875.

Nous donnons les mesures de Thalén et les nôtres.

	SALET.	THALÉN.
Bande résoluble en 4 lignes.	675 à 667 environ.	»
Cl <sub>α</sub> , bien visible. . . . .	610,7	»
Cl <sub>β</sub> , lignes fortes. . . . .	1 . . 546	545,55
	2 . . 544,5	544,55
	3 . . 542,5 notabl. forte.	542,30
	4 . . 538,9	539,15
	»	535,50
	522	522
Cl <sub>γ</sub> , très forte double. . . . .	521,6 la plus forte.	521,65
Cl <sub>δ</sub> . . . . .	1 } 510,2	510,27
	double. } 509,8	509,82
	2 . . 507,9 assez forte.	507,70
	499,5	499,40
	497,2	»
	1 } »	492,35
	double. } 491,8	491,65
Cl <sub>ε</sub> . . . . .	2 . . 490,3 assez forte.	490,52
	3 . . 489,6 assez forte.	489,55
Cl <sub>ζ</sub> . . . . .	1 . . 482 forte.	481,77
	2 . . 481 forte.	480,97
	3 . . 479,3 notabl. forte.	479,50
	478	477,95
	477	»
Diffuse . . . . .	473,5	»
	»	470,45
Cl <sub>η</sub> bande. . . . .	457,3	»
Cl <sub>θ</sub> diffuse. . . . .	454,5—456	»
diffuse. . . . .	451 —452	»
bande. . . . .	425 —427	»
Cl <sub>ι</sub> bande. . . . .	413,3	»

**Brome.** Les tubes excitateurs renfermant du brome à la tension que ce liquide présente pour la température ordinaire, donnent, avec la bouteille de Leyde, une étincelle jaunâtre et un spectre de lignes dont on verra plus



Br $\alpha$ .....	}	1.... 552,6 forte.	}	Br $\nu$ assez forte.....	474,2
		2.... 550,4 assez forte.			472
		527,3			470,4
		526,5			467,6
		3.... 524 forte.			461,7
Br $\eta$ .....	}	4.... 518,3 forte.	}	Br $\pi$ .....	454,2
		5.... 516,5			436,5
Br $\zeta$ .....		506			
Br $\theta$ bien visible.....		495		Vagues..	428,7
Br $\mu$ .....	}	1 bien visible.	}	Br $\rho$ .....	425 environ.
		2 assez forte.			418 environ.
		478,7			398
		476,6			

L'iode, introduit dans un tube excitateur que l'on ferme pendant que le métalloïde est à l'ébullition, donne facilement un spectre de raies, quand on le volatilise par la chaleur. L'emploi de la bouteille de Leyde ou de la machine de Holtz donne de bons résultats; avec la bobine seule, les électrodes, si elles sont en platine, émettent des particules qui recouvrent vite le tube

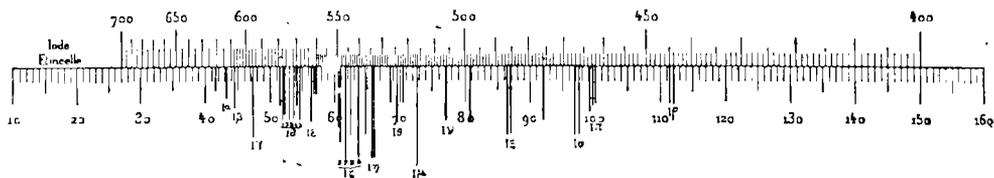


Fig. 148. — Spectre de l'iode (étincelle disruptive).

d'un enduit noir, il n'en est plus de même si elles sont en aluminium. Autour de l'étincelle bleuâtre on observe (dans le cas de la bobine) une couche orangée donnant un spectre continu. Le trait de feu fournit des lignes dont les plus réfrangibles n'apparaissent que lorsque les autres sont déjà élargies. Voici les longueurs d'onde des principales raies (Salet).

	625,7	}	579	
I $\alpha$ .....	621		I $\beta$ .	1.. 577,3 bien visible.
J $\beta$ .....	612,5 bien visible.			2.. 576
I $\gamma$ .....	607,8 double.			3.. 573,8 assez forte.
	595,2 assez forte.	4.. 571,1 assez forte.		

## SPECTRES DES MÉTALLOIDES (ÉMISSION).

I <sub>5</sub> .	{	568,8 bien visible.		497,5
	{	567,3 assez forte.		I <sub>5</sub> ..... { 486,5 bien visible.
I <sub>6</sub> .....		562,4 assez forte.		{ 485 faible.
		561		480,5 très faible.
		559,6		476,3 très faible.
		550,1		472,9 très faible.
	{	1.. 549,4 assez forte.		I <sub>6</sub> ..... { 467,7 bien visible.
	{	2.. 546,1 forte.		{ 466,8 bien visible.
I <sub>7</sub> .	{	3.. 543,3 bien visible.		{ 464
	{	4.. 540,3 forte.		I <sub>π</sub> ..... { 463,4
		536,6		{ 462
	{	1.. 534,4 assez forte.		I <sub>ρ</sub> ..... { 445,6
	{	2.. 533,6 assez forte.		{ 445
		526,5		{ 444
I <sub>8</sub> .....		524,3		{ 441
		521,5		{ 440
I <sub>μ</sub> .....		516,2 forte.		434,1
I <sub>ν</sub> .....		506,5		I <sub>ς</sub> ..... 422

**Fluor.** Cet élément n'était pas connu à l'état de liberté; on a été réduit pour déterminer son spectre à comparer ensemble ceux du chlorure et du fluorure de silicium. Les raies qui ne sont pas communes sont dues au fluor et au chlore ou aux composés eux-mêmes. Il faut naturellement employer, pour détruire ceux-ci, l'étincelle la plus chaude, c'est-à-dire celle de la bouteille de Leyde; avec la bobine seule on obtient de magnifiques ombrés lumineux dus au fluorure de silicium. On en voit encore des traces dans le spectre de la bouteille de Leyde.

Raies attribuables au fluor :

Fl <sub>α</sub> .	{	1.. 692	} environ.
	{	2.. 686 assez forte.	
	{	3.. 678	
Fl <sub>β</sub> .....		640 forte.	
Fl <sub>γ</sub> .....		623 forte.	

75. Lespectre électrique de l'**oxygène** a été décrit et dessiné bien des fois. Ångström en a déterminé les principales lignes dans le spectre de l'air; mais il ne les a pas séparées des lignes de l'azote; ce dernier travail a été

fait par Huggins. Plücker et Hittorf ont étudié le gaz dans les tubes de Geissler, les résultats ont été un peu différents. Ces savants ont signalé ce fait que les raies se dilatent à une haute température, mais très inégalement : parmi des raies très voisines certaines peuvent se dilater fortement pendant que d'autres restent linéaires. Schuster a repris la question avec beaucoup de soin, nous verrons les résultats importants auxquels il est parvenu en traitant des tubes de Geissler. Voici les longueurs d'onde du

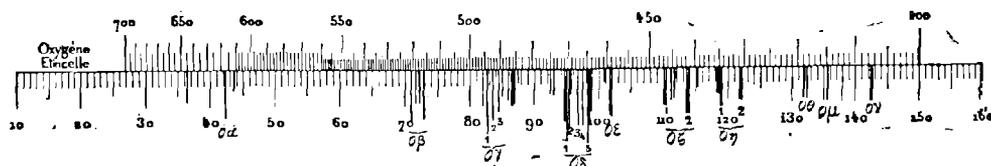


Fig. 149. — Spectre de l'oxygène. (Étincelle disruptive.)

spectre ordinaire de l'oxygène, tel qu'on l'observe, soit à la pression normale, soit dans des tubes de Geissler actionnés par la décharge d'une bouteille de Leyde, décharge ayant franchi un certain espace dans l'air : nous appellerons pour abrégé ce mode d'illumination « emploi du condensateur avec interruption ». Ces nombres sont dus à Schuster<sup>1</sup>, sauf ceux qui sont marqués GS et qui sont de nous ; ces derniers sont seulement approximatifs. Les lettres grecques sont celles de notre mémoire. Les intensités sont celles de Schuster. (Max = 12).

		INTEN- SITÉS.			INTEN- SITÉS.			INTEN- SITÉS.
O <sub>α</sub>	(G. S.)	.. 645	—	O <sub>γ</sub> .....	.. 495,44	3	486,40	3
		.. 617	—		1. 494,22	8	486,02	3
		.. 612	—		.. 494,02	3	485,62	4
O <sub>β</sub> .....		1. 520,54	6	2. 492,37	6	485,00	1	(bande.)
		.. 518,96	3	3. 490,61	5	484,16		
		.. 517,54	3	489,01	3	475,01	1	
		.. 515,95	5	487,10	4	474,09	1	

1. *Philosophical Transactions*, 1879, [1], p. 57.

		INTEN- SITÉS.			INTEN- SITÉS.			INTEN- SITÉS.				
O $\delta$ .....	..	470,90	6	O $\varepsilon$ .....	..	460,57	1	O $\zeta$ .....	..	455,35	5	
	1.	470,46	10		1.	459,51	6		1.	454,90	6	
	2.	469,85	8		2.	458,99	6		2.	454,69	5	
	..	469,55	1		..	446,92	4		..	454,50	1	
	3.	467,54	8		1.	446,53	3 <sup>1</sup>		..	454,14	1	
	..	467,51	1		..	445,27	2		..	453,66	1	
	4.	466,07	8		O $\zeta$ .....	..	444,85		2	2.	451,92	5
	5.	464,95	4		..	444,30	1		..	451,65	3	
	..	464,80	12		2.	441,68	7		O $\theta$	419		
	6.	464,06	7		3.	441,45	8		(G. S.)	418,4		
..	463,74	6		459,56	1	O $\mu$	415,5					
	460,80	2 (bande.)		455,62	4 <sup>2</sup>	(G. S.)	414,9					
						O $\nu$	412,3					
						(G. S.)	407,6					
						(G. S.)	407,4					

Le soufre, chauffé à l'ébullition dans un tube excitateur, donne, avec la décharge du condensateur (surtout avec interruption) un beau spectre de lignes décrit et mesuré d'abord par Plücker et Hittorf. Seguin l'avait obtenu déjà

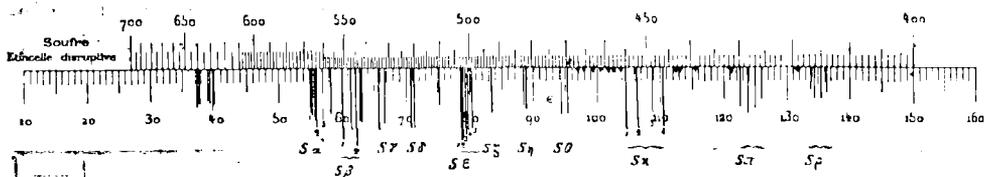


Fig. 150. — Spectre du soufre. (Étincelle disruptive.)

en faisant passer l'étincelle dans l'hydrogène chargé de vapeur de soufre à la pression atmosphérique. On le produit encore avec les tubes de Geissler (et spécialement avec les tubes à gaines) et la décharge condensée.

1. L'espace compris entre ces lignes est faiblement lumineux.
2. Cette ligne ne doit pas être confondue avec celle d'un autre spectre de l'oxygène qu'on obtient avec les tubes de Geissler, et dont on voit parfois des traces en 456,76.

L'étincelle est d'un blanc bleu légèrement verdâtre. Voici les longueurs d'onde des principales lignes (Salet)<sup>1</sup>.

	Environ 640		510,2		1... 455	
	658,5	S <sub>ε</sub> ...	1 forte.... 505	S <sub>μ</sub> .....	2... 452,5	
	651		2 forte.... 502,4		3... 448,8	
	650		3 assez forte 501,3		4... 446,3	
	628,5		4..... 500,8		5... 443,5	
	566,7		5..... 499,3		..... 442,5	
S <sub>α</sub> ...	564,7	S <sub>ζ</sub> .....	492,6	Bande.....	431,5	
	564		482,5		..... 429,9	
	561		481,4		..... 428,4	
S <sub>β</sub> ...	556,4	S <sub>γ</sub> .....	479,3	S <sub>π</sub> .....	427	
	550,9		471,5		..... 425,6	
	547,1		469,5		Bande..... 419	
	545		467		S <sub>ρ</sub> .....	..... 416,8
	543,1		465,5			..... 416,2
542,7	463	..... 415				
S <sub>γ</sub> ...	534,3	Bandes indistinctes.	461		414	
	532		459			
S <sub>δ</sub> ...	521,3		458			
	520,2		456			

Le **sélénium**, plus difficile à volatiliser que le soufre, donne, avec l'étincelle condensée, un spectre de lignes décrit et dessiné par Plücker et Hittorf.

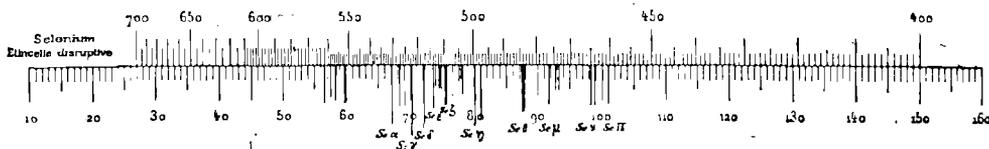


Fig. 151. — Spectre du sélénium. (Étincelle disruptive.)

Voici la position des principales raies en longueurs d'onde (Salet). L'étincelle est verte. Au lieu d'employer un tube excitateur en verre peu fusible,

<sup>1</sup> A. Seguin, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 1272 (1864). — Plücker et Hittorf, *Phil. Trans.*, t. CLV, p. 15, 1865. — Salet, *Ann. de Chimie et de Phys.*, 4<sup>e</sup>, t. XXVIII, p. 37.

on peut se contenter de faire éclater l'étincelle condensée entre des pôles de platine revêtus de sélénium fondu.

	605,4		513,3	Bandes.....	(... 474,2
	»		511,6		(... 473,5
	562,1		511	Sev.....	464,7 faible.
	559	Sez {	509,6		465,8 Id.
	556,2		509,2		462 Id.
	551,8		506,8	Sev.....	460,3 Id.
Sez.....	assez forte 550,5		503,3	Bandes diffuses.	
Seβ.....	{ ..... 527,1	Sez {	499,5	Bandes.....	427 environ.
			525,3	497,8	
Seγ.....	forte 522,5		484,4		417
Seδ.....	assez forte 517,3	Seθ.....	{ ..... 484		etc.
Seε.....	514,1	Seμ.....	476,5		

Le tellure, véritable métal par ses propriétés physiques, donne un spectre de lignes comme les métaux. Il suffit pour le produire de faire éclater

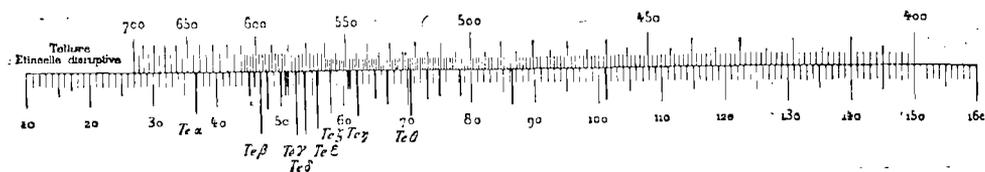


Fig. 152. — Spectre du tellure. (Étincelle disruptive.)

l'étincelle condensée entre deux fragments de cette substance. Les déterminations numériques suivantes sont dues à Thalén <sup>1</sup>.

Tez.....	645,7	Teγ.....	forte 575,5	Teθ.....	551,0
	604,6	Teδ.....	forte 570,7		521,7
	601,2	Teε	assez forte 564,7		515,2
Teβ forte	597,3	Teζ.....	557,4		510,4
	595,5		548,8		503,5
	585,2		547,7		486,6
	582,5	Teη.....	544,7		460,3
	580,5		536,6		

<sup>1</sup> 1. Thalén, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal*, [5], t. VI, 1868, et *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XVIII, p. 202, 1869. (Voy. ci-dessus, p. 144.)

73. L'azote donne des lignes très nombreuses et très belles, quoique un peu larges et estompées, dans le tube excitateur avec la décharge condensée; on les retrouve quand on observe le trait de feu des étincelles éclatant dans l'air. On doit donc s'attacher à les connaître parfaitement. Elles ont été surtout étudiées par Huggins et Thalén; celui-ci a donné

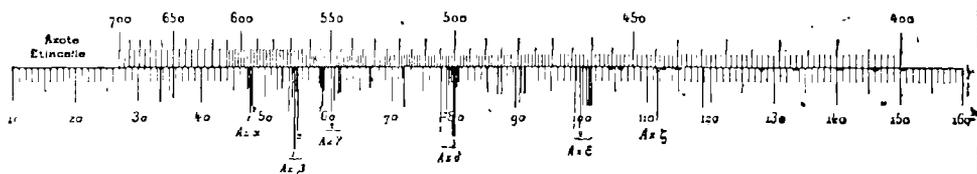


Fig. 153. — Spectre de l'azote. (Étincelle disruptive.)

leur position dans le spectre normal<sup>1</sup>. Elles sont accompagnées d'un faible spectre continu étudié par Wüllner<sup>2</sup>. Voici les longueurs d'onde des principales lignes mesurées par Thalén; nous leur ajoutons quelques mesures effectuées sur des lignes vues par Plücker et Hittorff ou par Huggins et non signalées par Thalén (dans les intensités 1 = *max*).

		INTENSITÉS.			INTENSITÉS.
	660,20	3		554,90	4
	647,95	5		554,10	4
Az $\alpha$ .....	1.. 594,90	4	Az $\gamma$ .....	1.. 553,40	3
	2.. 594,15	1		2.. 549,50	2
	3.. 593,20	1		3.. 547,90	3
	4.. 592,95	4		4.. 546,15	4
	5.. 592,20	4		5.. 545,30	4
Az $\beta$ .....	1.. 576,70	4	6.. 532	4	
	2.. 574,50	4	7.. 518,4	4	
	3.. 571,10	5	8.. 517,8	3	
	4.. 568,65	3	9.. 517,2	4	
	5.. 567,80	1			
	6.. 567,45	3			
	7.. 566,60	1			

1. Ångström, *Poggendorff's Annalen*, t. XCIV, p. 158, 1855. — Huggins, *Phil. Trans.*, t. CLIV, p. 144, 1864. — Plücker et Hittorff, *ibid.*, t. CLV, p. 1, 1865. — Brasack, *Abh. Nat. Gesellsch. Halle*, t. X, 1866.

2. *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXV, p. 524 (1868), et CXXXVII, p. 356 (1869).

		INTENSITÉS.			INTENSITÉS.	
Azδ.....	1.. 504,50	1	Azε.....	1.. 464,2	1	
	2.. 502,5	2		2.. 463,05	1	
	... 501,60	3		... 462,10	2	
	... 501,00	3		... 461,30	2	
	3. {	500,50		1	... 460,65	2
		500,20		1	... 460,1	2
		... 499,35		3	Bande..... 455,3 (Pl. et H.).	—
	... 498,70	3		Id..... 455 (Pl. et H.).	—	
	489,55	4		Azζ..... 444,65	1	
	485,8	—		Bande..... 443,20	3	
	484,9 (Hug.).	—		459,8 (Hug.).	—	
	480,30	1		454,75	1	
	478,80	1		Bande..... 423	2	
	477,90	1		Id..... 417 (Hug.).	—	
		409,4 (Hug.).	—			
		404,00	4			
		399,50	4			

Plücker et Hittorf ont produit ce spectre avec des lignes plus nettes en employant les tubes de Geissler et le condensateur avec interruption.

Le **phosphore**, traité comme le soufre, donne un spectre de lignes peu nombreuses, décrit par Seguin, Plücker, Hittorf et Salet. L'étincelle change très rapidement le phosphore ordinaire en phosphore rouge. Voici les longueurs d'onde des lignes principales :

	650,6	Phγ.....	542
	646,3		554,1
Phα. {	1... forte 604,6		531
	..... 603,5		528,3
Phβ.....	2... forte 602,5	Phδ.. assez forte	524,8
	549,8		494,3
	546,1	Phε..... {	..... 460,2
545,2	..... 458,9		

On fait très aisément ces déterminations avec un tube excitateur contenant du chlorure phosphoreux liquide, mais il faut alors éliminer les raies du chlore.

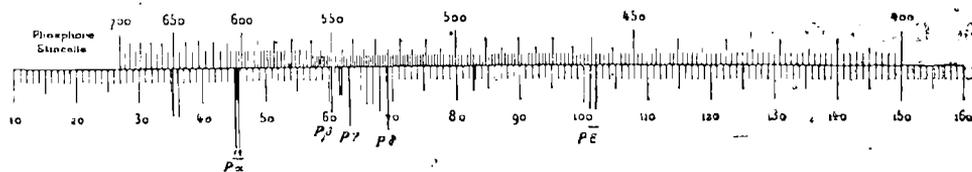


Fig. 154. — Spectre du phosphore. (Étincelle disruptive.)

74. L'arsenic doit être traité comme il vient d'être dit en dernier lieu, c'est-à-dire que l'on doit faire éclater l'étincelle condensée dans la vapeur



Fig. 155. — Spectre de l'arsenic. (Étincelle dans le chlorure.)

de son chlorure et retrancher dans le spectre observé les raies du chlore. Le travail a été fait par Thalén, dont voici les résultats (dans les intensités  $1 = \text{max}$ ) :

	INT.		INT.
616,95 large.	2	555,80 large.	2
611,00 large.	2	549,80 Id.	3
602,15	4	533,15 Id.	3
565,10 large.	2		

L'antimoine donne un spectre d'étincelle comme les métaux. Il a été traité avec eux.

Le bore ne donne pas facilement de spectre. En comparant les raies obtenues en faisant éclater l'étincelle condensée dans le fluorure de bore et le fluorure de silicium, MM. Troost et Hautefeuille ont signalé comme

appartenant au bore des lignes doubles dans le jaune, le vert et le bleu<sup>1</sup>. M. Ciamician, en opérant dans le fluorure de bore, et avec l'étincelle condensée a pu effectuer les mesures suivantes<sup>2</sup> :

B $\alpha$ 1 c...	510,3	
B $\beta$ 2 c...	498,4	}
	496,6	
	496,4	
B $\gamma$ 3 c...	359,6	

Avec de faibles étincelles et sans condensateur il obtient un autre spec-

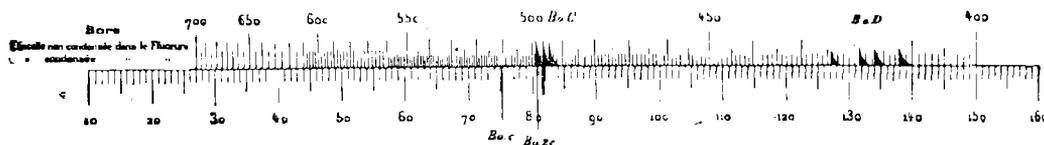


Fig. 156. — Spectre du bore. (Étincelle dans le chlorure.)

tre présentant des bandes dégradées à droite dont voici la disposition .

Bo. C	498,5	}
	496,2	
	494,5	
Bo. D	424,3	}
	419,2	
	416,6	
	412,2	

Nous verrons tout à l'heure des phénomènes semblables présentés par d'autres éléments.

75. **Carbone.** Lorsque de très fortes étincelles condensées éclatent dans l'acide carbonique ou dans l'oxyde de carbone, on voit apparaître, indépendamment des raies de l'oxygène, un petit nombre de raies signalées d'abord par Ångström en 1863, observées par Huggins en 1864, étudiées par Watts et Wüllner en 1869, et mesurées avec une extrême précision par

1. *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 620, 1871.

2. *Sitzb. der. K. Akad. der Wissensch. z. Wien*, t. LXXXII, 1880

Ångström et Thalén queique temps seulement avant la mort du premier de ces savants<sup>1</sup>.

Ce sont les seules lignes connues attribuables au carbone libre. Ångström et Thalén les ont obtenues aussi en faisant éclater de puissantes étincelles dans les hydrocarbures ou le cyanogène (mais alors avec le

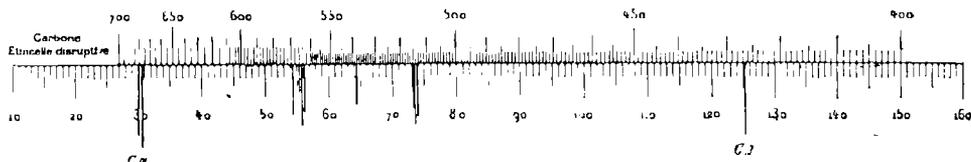


Fig. 157. — Spectre du carbone. (Étincelle disruptive dans l'acide carbonique.)

spectre de Swan ou celui du cyanogène), et même dans un gaz quelconque, au voisinage immédiat des électrodes, quand la décharge est provoquée entre des pôles de charbon. Voici les longueurs d'onde déterminées par les savants suédois : dans la colonne des intensités 1 = *max*.

	INT.		INT.		INT.
C $\alpha$ ...	2	658,50	3	514,42	3
	1	657,75	5	515,50	5
	4	569,41	6	C $\beta$ 426,60 large.	1
	4	566,09	4		
		564,65			
		565,86			
		557,90			
		515,05			

Pour provoquer la décharge dans le cyanogène ou dans les carbures, sans avoir à se préoccuper du dépôt de charbon, on opère dans un courant de gaz et on se sert de l'appareil figuré ci-contre, où l'étincelle est toujours visible. Le spectroscopie se place du côté de la boule. (Salet.) On obtient alors les résultats que nous avons signalés à propos des flammes des

1. Huggins, *Phil. Trans.*, t. CLIV, p. 145, et t. CLVIII, p. 558. — Watts, *Phil. Mag.*, t. XXXVIII, 249, et t. XLI, p. 12. — Wüllner, *Pogg. Annalen*, t. CXLIV, p. 481, 1872. — Ångström et Thalén, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal*, [3], t. IX, 1875,

composés carbonés au paragraphe 69. Avec le cyanogène on observe les bandes de Swan et les bandes bleues que Watts a désignées par  $\zeta$  et  $\theta$ , mais non les bandes orangées de la combustion. Si l'étincelle est fournie par

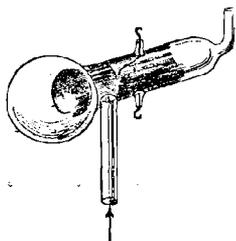


Fig. 458. — Tube pour l'examen spectroscopique de l'étincelle dans un courant de gaz carboné.

une grosse jarre, on observe la raie violette du carbone  $C\beta = 426,60$ , située à droite de la raie large  $\beta$  du spectre de Swan ( $431,10$ ). Fait-on éclater de longues étincelles dans la vapeur d'alcool sous la tension que celui-ci possède à la température ordinaire, on remarque plusieurs particularités intéressantes. Si l'étincelle est fournie par la machine de Holtz, elle apparaît aux électrodes comme composée de courts traits de feu blanc-rosé réunis entre eux par des portions d'auréole d'un vert violacé. Sous l'influence des décharges les traits de feu se rejoignent et l'auréole

disparaît. Si la source électrique est une simple bobine d'induction, l'auréole apparaît aux pôles et le trait de feu, brisé le plus souvent en plusieurs portions, dans l'espace interpolaire. Cette diversité paraît tenir à la température différente des électrodes dans les deux cas. On peut observer les deux sortes de décharge en même temps, en projetant sur la fente l'image de l'étincelle ; on voit alors que l'auréole fournit ce que nous appellerons plus tard les bandes de l'oxyde de carbone, et le trait de feu les bandes de Swan avec les raies de l'hydrogène. La vapeur de phénol offre avec la machine de Holtz des phénomènes plus bizarres. A la température ordinaire et par conséquent pour une tension très faible, on aperçoit une auréole verte et un trait de feu presque globulaire d'un blanc rosé aux environs des électrodes. Les spectres sont ceux de tout à l'heure. Vient-on à chauffer, l'étincelle devient filiforme, verte et rouge, pourvu qu'il n'y ait qu'une courte interruption dans le circuit ; s'il y en avait une plus grande, l'étincelle prendrait l'apparence d'une véritable auréole verte avec les extrémités polaires d'un blanc rosé éblouissant. (Salet.) L'étincelle éclatant dans l'azote entre des pôles de charbons donne les raies de l'azote et du cyanogène. Dans l'hydrogène on obtient des bandes de Swan et les raies de l'hydrogène, dans l'oxyde de carbone celles de ce gaz et le spectre de Swan.

Lorsque l'arc électrique éclate entre deux pôles de charbon dans l'air, on voit dans le spectre les bandes du cyanogène et celles de Swan, et les bandes de l'azote si la pression est suffisamment réduite (25 millim.). On a pu les photographier. Dans l'acide carbonique on a obtenu des traces des bandes du cyanogène 422 et 588,3 avec le groupe triple 458 qui persiste après que les autres ont disparu ; dans l'hydrogène, le même groupe apparaît, mais cette fois avec les bandes de Swan. Dans l'oxyde de carbone on n'observe que le spectre de Swan. (Living et Dewar, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXXIV, p. 125 et 418.)

76. **Silicium.** Ce corps, traité comme les métaux, donne un assez grand nombre de raies ; on peut également observer celles-ci en faisant éclater

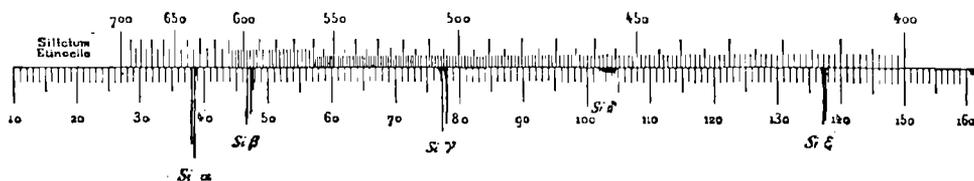


Fig. 139. — Spectre du silicium. (Étincelle dans les composés halogénés.)

l'étincelle dans du fluorure ou du chlorure de silicium et enregistrant les seules raies communes. (Troost et Hautefeuille, Salet<sup>1</sup>.)

Voici quelques déterminations de longueurs d'onde.

Si $\alpha$ ...	{	forte	656,5	}	Si $\gamma$ ...	{	assez forte	505,6	bord droit.
		très forte	654				504	bord droit.	
Si $\beta$ ...	{		598	}	Si $\delta$ ...			456,5	environ vague.
		faible	595,9				Si $\epsilon$ ...	forte	412,9
					Si $\zeta$ ...			590	vague.

Les raies diffuses Si $\gamma$  et Si $\delta$  sont attribuées par Ciamician à un second spectre du silicium analogue au spectre de Swan du carbone<sup>2</sup>. De fait les raies Si $\gamma$  sont ombrées d'un seul côté lorsque l'on opère dans le chlorure de silicium à la tension de ce liquide pour la température ordinaire ;

1. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 620, 1871. — Salet, *Ann. de Chimie et de Phys.*, t. XXVIII, p. 65, 1875.

2. Ciamician, *Sitzb. der K. Akad. der Wissensch. z. Wien*, t. LXXXII, 1880.

elles sont plus nettes dans le cas du fluorure de silicium enfermé dans des tubes de Geissler. Avec ces derniers tubes on dédouble en outre  $\text{Si}\delta$  et  $\text{Si}\epsilon$ .

77. C'est à Plücker que l'on doit l'introduction dans la science, comme appareils de production des spectres gazeux, de tubes de Geissler à partie capillaire, tels que celui dessiné dans la figure 160. Les électrodes sont en platine, ou mieux en aluminium; la partie métallique soudée au verre étant toujours en platine. Ces appareils, dont la forme a été modifiée depuis selon les besoins de l'expérience, ont donné des résultats importants et inattendus. Ils ont conduit à l'établissement de cette vérité, que les spectres des corps simples peuvent être modifiés du tout au tout par des altérations suffisantes des conditions de pression ou de tension électrique. Ils ont soulevé nombre de questions intéressantes, restées encore aujourd'hui sans réponse; enfin, il faut le dire, ils ont parfois donné des résultats fautifs, parce qu'ils permettent de produire des spectres avec des quantités de matière inimaginablement petites, et que dans ce cas on ne sait pas, bien souvent, avec quelle substance on opère.

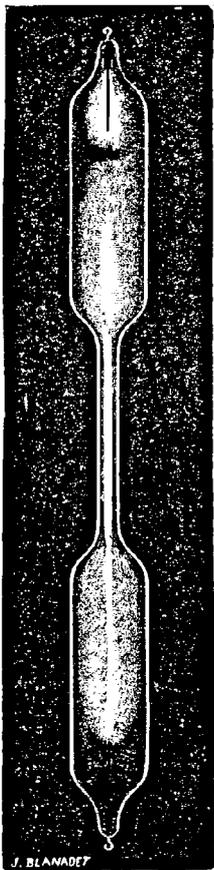


Fig. 160. — Tube de Plücker.

Un phénomène spécial manifesté par les mélanges gazeux vient encore ajouter des incertitudes dans l'emploi des tubes de Plücker; c'est souvent un seul des éléments volatils qui donne un spectre, et ce n'est pas toujours le plus abondant. Vient-on à modifier les conditions, toutes les substances en présence concourent à la formation de l'image spectrale. De là des variations d'aspect difficiles à expliquer.

Il eût été impossible de préparer des tubes de Plücker avec les machines pneumatiques ordinaires; on eût pu, à la rigueur, atteindre des pressions suffisamment basses, puisque beaucoup de tubes fonctionnent à une pression de 1 ou 2<sup>mill.</sup> de mercure; mais l'huile des pistons eût été une source

constante d'impuretés. Geissler a fabriqué ses tubes, dès le principe, avec une *machine à mercure*, renouvelée des anciennes machines dites à *vide de Torricelli*. Nous ne donnons pas la figure de l'appareil primitif, qui a été perfectionné par Morren de Marseille<sup>1</sup>, par M. Jean et par M. Tœpler, mais celle du dernier modèle construit par Alvergnyat. Dans ce nouvel appareil, on a réuni une *pompe à mercure* (à droite), avec une *trompe à mercure* (à gauche) destinée à compléter le vide. Nous verrons dans un instant le fonctionnement du second appareil. Le premier se compose d'un tube vertical en verre épais d'une hauteur de 1 mètre environ, et dont la partie supérieure est élargie en vase ovoïde. Ce tube renferme du mercure et communique par un conduit en caoutchouc avec une cuvette contenant également du mercure et suffisamment élevée. Vient-on à abaisser celle-ci en faisant fonctionner une chaîne de Vaucanson à l'aide d'une roue à engrenage, aussitôt l'expérience de Torricelli se fait, le mercure se fixe dans le tube vertical à environ 76 centimètres au-dessus de son niveau extérieur et le vase ovoïde est vide; mais celui-ci est en communication avec le tube à épuiser par l'intermédiaire d'un vase renfermant de l'acide sulfurique et la pression s'égalisant dans l'appareil, un commencement de vide est produit. On

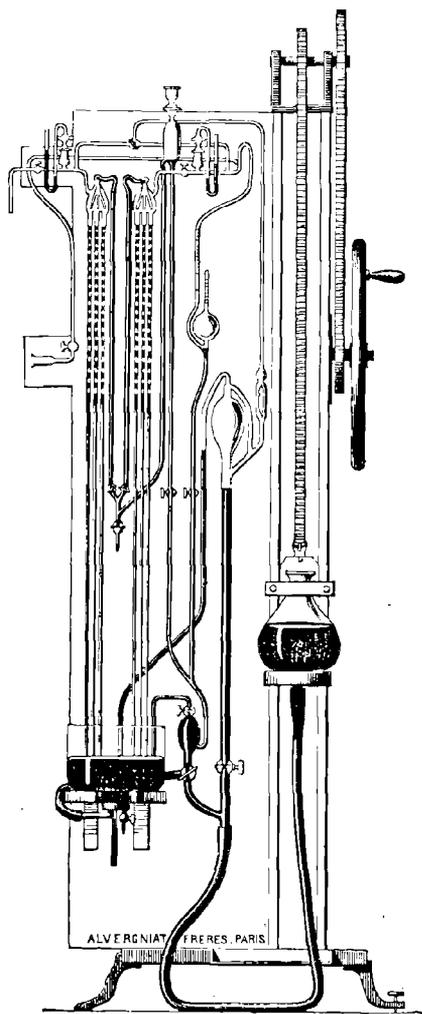


Fig. 161. — Pompe-trompe à mercure d'Alvergnyat pour faire le vide dans les tubes de Geissler.

<sup>1</sup> Ann. de Chimie et de Phys., [4], t. IV, p. 520.

remonte la cuvette mobile, le gaz extrait du tube est dès lors comprimé au sommet du vase ovoïde. Il ne peut pas d'ailleurs s'échapper par le tube de droite qui lui a servi d'entrée et qui est maintenant obstrué par le mercure; il est chassé par la pression de celui-ci dans le tube qui prend naissance au sommet de la capacité ovoïde et qui aboutit dans une cuve à mercure inférieure. Là on peut le recueillir ou le laisser perdre dans l'air à volonté. On abaisse alors la cuvette mobile, le vide se fait dans le vase ovoïde, le mercure de la cuve remonte dans le tube de gauche, bientôt la communication entre la capacité vide et le tube à épuiser est rétablie par la baisse du mercure dans le tube de droite et l'on peut relever à nouveau la cuvette mobile. On répète la manœuvre autant de fois qu'il est nécessaire pour que ce manomètre marque une pression de 5 millimètres, 2 millimètres, 1 millimètre, ou  $1/2$  ou  $1/5$  de millimètre de mercure, selon les cas. Cela fait, on détache le tube épuisé de la machine à l'aide d'un trait de chalumeau.

Lorsqu'on veut opérer avec un gaz déterminé, voici la marche qu'il convient de suivre : on commence par souder le tube de Plücker à la machine en fondant les bords de la future soudure avec une lampe d'émailleur qu'on tient à la main. Cette lampe fonctionne à l'aide d'une trompe soufflante à eau ou bien d'un petit soufflet au pied. Pendant ce temps on effectue la soudure en soufflant par le tube de la machine, qui est muni à cet usage d'un second orifice portant robinet. On souffle à la bouche à l'aide d'un tube de caoutchouc et par l'intermédiaire d'un appareil desséchant à chlorure de calcium. Le tube de Plücker étant soudé par une de ses extrémités, on ouvre l'autre par un trait de couteau à verre et par l'application d'une perle de verre fondu sur la fente, puis l'on adapte à l'ouverture une série de tubes desséchants finissant par un tube à acide phosphorique. On fait passer par cette suite d'appareils un courant très lent d'air atmosphérique appelé vers la pompe à mercure par l'aspiration d'une trompe à eau, dont on a réuni le tube d'aspiration à l'orifice où tout à l'heure on avait adapté un tube à chlorure de calcium pour le soufflage à la bouche; pendant ce temps on porte le tube de Plücker à une température voisine du rouge. Puis on le ferme définitivement

sa partie la plus éloignée de la machine à l'aide d'un trait de chalumeau. Cela fait, on vide aussi complètement que l'on peut, avec la trompe à eau, le tube et la pompe à mercure elle-même. On ferme le robinet, on améliore le vide à l'aide de la pompe à mercure et, détachant le tube de communication de la trompe à eau, on le remplace par le tube à dégagement du gaz qu'on veut étudier. En ouvrant doucement le robinet, ce gaz remplit tout l'appareil. On le raréfie à son tour, autant que possible, avec la pompe à mercure. On introduit ensuite une autre quantité de gaz, puis on recommence l'opération et cela plusieurs fois. Enfin, on détache le tube à l'aide d'un trait de chalumeau après avoir noté la pression.

Dans beaucoup de cas, le spectroscopiste étudie le tube de Geissler lorsqu'il est encore en relation avec la pompe, afin de connaître les variations qui peuvent survenir dans le spectre au fur et à mesure que le vide se perfectionne. Il peut en même temps, d'après certains indices, reconnaître la présence de diverses impuretés et par suite les faire disparaître sans avoir à souder de nouveau le tube à la machine. Il doit éviter de faire fonctionner pendant longtemps des tubes détachés, car le métal des électrodes échauffé par la décharge ne manque jamais alors de dégager des gaz; encore moins doit-il employer pour des recherches originales des tubes tout préparés achetés dans le commerce. Lorsque l'on a fermé définitivement le tube spectral quelques instants après y avoir fait le vide au degré nécessaire, on n'a généralement pas à constater la présence de la vapeur de mercure. La diffusion de celle-ci à travers un tube long et étroit est assez lente pour qu'il soit inutile dans ce cas d'interposer un absorbant du gaz métallique, soufre ou sélénium. L'impureté la plus fréquente dans les tubes de Geissler (surtout les tubes à hydrogène) n'est d'ailleurs pas le mercure, elle est d'origine carbonée, et ne disparaît tout à fait que si l'on chauffe fortement l'appareil en y faisant passer de l'air ou de l'oxygène, et si l'on n'emploie pas de robinets lubrifiés par de la graisse, c'est-à-dire si l'on scelle à demeure le producteur de gaz à la machine, ou bien si l'on se sert d'une fermeture au mercure telle que celle de M. Cornu que l'on décrira à propos de l'hydrogène.

Comme on l'a vu dans les lignes précédentes, l'opération qui consiste

à préparer un tube de Plücker est longue et fastidieuse. On peut la rendre bien moins fastidieuse, mais plus longue encore, en se servant non plus de la *pompe*, mais de la *trompe* à mercure. C'est à M. Lallemand qu'on doit les premiers instruments en ce genre; ils datent de 1857; en 1865, M. Sprengel les perfectionna par l'addition d'un *purgeur*, c'est-à-dire d'un tube vertical doublement recourbé, dans lequel le mercure doit se mouvoir avant d'atteindre la trompe proprement dite. Par l'action de ce purgeur, le mercure passe dans un espace vide, qu'on voit à la partie supérieure de la figure, avant d'être employé; il se dépouille donc des gaz qu'il pourrait contenir. Il y a intérêt à multiplier les tubes de chute, car on ne peut les faire d'un diamètre supérieur à 4 millimètre. Le mercure qui s'écoule par goutte dans ces tubes donne naissance à une série de pistons liquides mus par leur simple pesanteur et qui emprisonnent entre eux une faible portion de gaz. La hauteur de chute doit être modérée et les tubes doivent avoir environ 2 mètres. Il importe que l'appareil agisse déjà sur une atmosphère raréfiée pour fonctionner régulièrement; de plus, il n'extraît que peu de gaz en un temps donné. De là la nécessité de commencer le vide avec la trompe à eau ou avec celle-ci et la pompe à mercure, disposition qui permet de gagner du temps.

Dans la *pompe-trompe* dont l'agencement est dû à M. Alvergnyat, la même cuvette mobile permet de faire manœuvrer l'un ou l'autre instrument; lorsque la pompe a épuisé son action, on ferme le robinet qui lui amenait le mercure et on ouvre celui qui correspond au purgeur. On relève en même temps la cuvette. Le mercure monte dans le purgeur, y passe dans l'espace vide, redescend et remonte enfin dans les ajutages au nombre de six, qui le projettent par gouttes dans les six tubes de chute. L'appareil fonctionne alors pendant plusieurs heures et tout le mercure du réservoir mobile se trouve au bout de ce temps dans la cuve. On abaisse le réservoir et un tube de fer permet d'y faire rentrer le mercure. On le relève et l'aspiration continue de se faire; les gaz extraits peuvent être recueillis sur la cuve.

On peut avec les *pompes-trompes* faire toute espèce de tubes de Geissler, et pousser à volonté l'épuisement jusqu'au millionième d'atmosphère.

Dans ce dernier cas, il faut dessécher avec soin l'intérieur de l'appareil avec de l'acide phosphorique anhydre, et absorber les vapeurs mercurielles par du soufre, lequel agit à froid avec la plus grande efficacité comme l'a fait voir M. Boussingault; mais le soufre émet lui-même des vapeurs à la température ordinaire; elles sont retenues par du cuivre pulvérulent (Crookes).

Lorsqu'on veut exclure absolument tout robinet graissé de l'appareil à faire le vide, l'introduction du gaz dans le tube ne peut se faire qu'à l'aide d'un tube étranglé que l'on fond à la lampe après l'entrée du gaz ou, plus commodément, à l'aide d'une ouverture fermée par le mercure. Dans ce dernier cas, on recueille le gaz dans un petit gazomètre soudé à la machine par l'intermédiaire d'un tube coudé capillaire, après l'avoir préalablement rempli de mer-

TRAITÉ DE SPECTR.

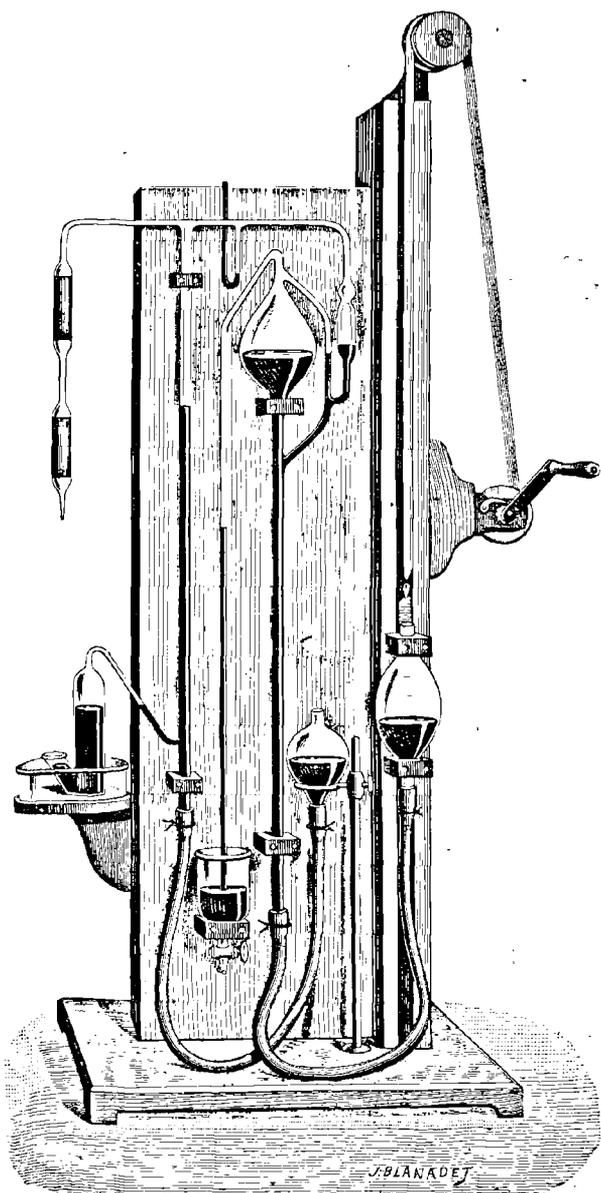


Fig. 162. — Pompe à mercure spécialement disposée pour l'étude des tubes de Plücker (Salct).

cure par le moyen d'un entonnoir adapté à son ouverture latérale. Lorsque la deuxième cuvette mobile, à moitié pleine de mercure, est en place sur son support annulaire, on peut déboucher l'ouverture latérale et y intro-

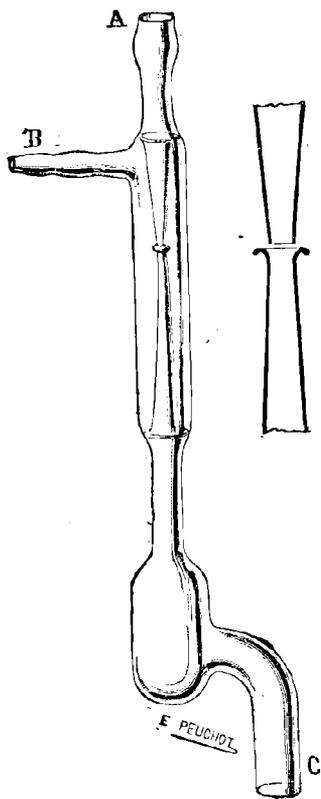


Fig. 163. — Trompe à eau d'Alvergniat.

duire le tube adducteur du gaz. On remplit ainsi le gazomètre aux deux tiers, puis on bouche de nouveau l'orifice de côté. Vient-on à abaisser la cuvette mobile, le niveau du mercure s'abaisse aussi dans le tube de jonction doublement coudé par suite de la dilatation du gaz, et celui-ci s'introduit bientôt dans la chambre vide à travers le mercure du tube vertical. C'est un dispositif imité de celui de M. Cornu pour la préparation des tubes à hydrogène. Lorsqu'on veut préparer un tube spectral, il est utile de nettoyer au préalable la surface interne de l'appareil en y faisant circuler de l'oxygène ou de l'air sec et chaud, comme on l'a dit plus haut, avant de clore l'extrémité effilée de l'appareil spectral. On met alors du mercure dans la petite cuvette à robinet par où le gaz s'échappe en sortant du vase ovoïde, puis on fait agir la pompe et on pousse la raréfaction de l'air que renferme l'appareil aussi loin qu'on le peut, tout en faisant agir la décharge électrique. Lorsque celle-ci ne passe plus que difficilement, on introduit dans le tube spectral, comme il a été dit, quelques bulles gazeuses. On continue de faire agir l'électricité

et l'on renouvelle l'exhaustion ; puis on fait passer de nouveau un peu de gaz dans l'appareil, et ainsi de suite. La même série d'opérations demande à être répétée un bien plus grand nombre de fois si le tube spectral contient des électrodes métalliques.

Pour faire passer le courant d'air sec, et, quand on se sert de la trompe, pour commencer le vide, on emploie généralement une *trompe à eau*. Nous

devons dire quelques mots de cet instrument qui est utilisé maintenant dans tous les laboratoires et qui en a presque entièrement éliminé la machine pneumatique. C'est un appareil fonctionnant d'après le principe connu de l'ajutage divergent et dans lequel l'écoulement de l'eau sous une forte pression (10 à 15 mètres par exemple ou davantage) provoque sur les parois de cet ajutage une aspiration qui peut aller jusqu'à 1 atmosphère, moins la tension de la vapeur d'eau. Le dispositif primitif est dû à M. Lasne, qui l'a décrit dans plusieurs publications scientifiques en 1873<sup>1</sup>. M. Alvergniat, en construisant l'appareil en verre, l'a rendu à la fois plus pratique et moins coûteux.

Il se compose maintenant d'un lanceur A relié à la canalisation, d'un tube B par où se fait l'aspiration et qui est généralement fermé par un robinet, enfin d'un ajutage de sortie C, dont la forme a pour but d'empêcher la trompe de se désamorcer, ce qui arrivait quand le jet liquide se détachait de la paroi conique.

78. La forme des tubes de Plücker indiquée d'abord par ce savant en 1859<sup>2</sup> doit être modifiée selon le but qu'on se propose d'atteindre. Les tubes à espace capillaire très étroit sont très lumineux, mais s'échauffent beaucoup. Il n'est pas rare qu'on trouve dans le spectre qu'ils donnent les raies des éléments du verre, sodium, calcium, etc. Ceux qui contiennent des substances devant être chauffées sont naturellement fabriqués en verre peu fusible et présentent leurs portions élargies horizontalement. Lorsqu'on veut, sans rétrécir par trop la partie étranglée du tube, obtenir beaucoup de lumière, on examine alors celui-ci non plus par le côté, mais par le bout. La méthode a été adoptée indépendamment par nous en 1872, puis plus récemment par le docteur Monckhoven et le professeur Piazzi Smyth. Voici le dessin d'un de nos tubes et celui du tube à *gaines* correspondant<sup>3</sup>, et enfin la représentation d'un tube de Monckhoven.

Nous appelons tubes à gaines des tubes de Plücker dans l'intérieur desquels il n'y a aucune électrode. Ils deviennent cependant suffisamment

1. *Bulletin de la Soc. Chim.* t. XIX, p. 291 [1873].

2. *Poggendorff's Annalen*, t. CVII, p. 497.

3. *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XXXVIII, p. 52, 1873, et pl. I, fig. 2.

lumineux lorsqu'on les fait fonctionner en les électrisant par influence à travers le verre<sup>1</sup>. Voici comment on s'y prend : On recouvre les deux

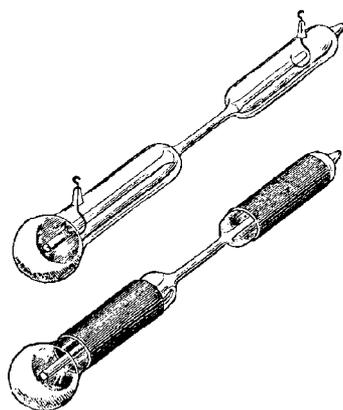


Fig. 164. — Tube à électrodes et tube à gaines pour l'examen spectroscopique « en bout » (Salet).

chambres cylindriques avec de l'étain en feuille ou une lame de clinquant quand on doit avoir à chauffer l'appareil. On relie ces *gaines* avec les électrodes d'une bobine de Ruhmkorff en activité et on change ainsi périodiquement le signe de leur électricité ; chaque changement est accompagné d'une nouvelle distribution électrique dans le gaz conducteur de l'intérieur et d'une recombinaison des fluides à travers la portion capillaire qui s'illumine vivement. Si l'on se sert comme source électrique de la machine de Holtz, on mettra les gaines en communication permanente avec les peignes et l'on s'arrangera pour qu'une série d'étincelles éclatent entre eux. La charge des gaines changera ainsi périodiquement d'intensité,

mais non de signe, et l'illumination sera moindre.

L'avantage des tubes à gaines est de mettre l'observateur à l'abri des

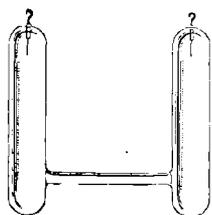


Fig. 165. — Tube de Mouchhoven pour l'examen spectroscopique « en bout ».

impuretés qui sont toujours apportées par les électrodes métalliques, surtout au cours d'un long fonctionnement. Il faut éviter de les fermer sous un angle trop aigu, de peur que la tension électrique ne soit assez forte à la pointe pour la perforer.

Une collection de tubes de Plücker contenant les principaux gaz, alors même que ceux-ci ne seraient pas d'une pureté parfaite, est toujours utile pour les comparaisons des raies principales ; on les maintient devant le spectroscope soit avec une pince de bois, soit à l'aide du support spécial imaginé par M. Laurent et qui sert aussi à fixer les tubes spectro-électriques de MM. Delachanal et Mermet. On ne

1. Salet, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 559, 1871.

doit pas les faire fonctionner trop longtemps de suite, de peur de les altérer. Les altérations qu'on a signalées bien souvent dans les tubes *usés* sont dues à la mise en liberté de gaz occlus dans les électrodes, ou de matières diverses adhérentes au verre ou enfin à des réactions entre les différentes substances contenues dans le tube, réactions favorisées par l'électrisation d'une façon toute particulière et sur laquelle nous avons insisté dès 1876<sup>1</sup>. Parmi ces réactions il faut citer la combinaison de certains gaz avec les métaux des électrodes, combinaison qui peut au bout d'un long fonctionnement amener la disparition presque totale de la matière gazeuse et la non conductibilité du tube. C'est ainsi que les tubes de Geissler à azote et verre d'urane employés pendant quelque temps comme lampes de mineurs, ne s'illuminaient plus lorsqu'ils avaient fonctionné pendant 500 heures.

79. Les tubes à **hydrogène** donnent les quatre lignes caractéristiques avec une plus grande netteté, mais avec un peu moins d'éclat que les tubes excitateurs. Ils présentent une belle couleur rose dans la partie étranglée. Si l'on emploie l'étincelle condensée ou simplement si l'on rétrécit considérablement le tube capillaire, on voit les raies s'élargir comme si on opérât à une plus forte pression. Dans tous ces cas, on élève la température du gaz. L'expérience du père Secchi à ce sujet est très démonstrative; elle consiste à faire souder au bout l'un de l'autre des tubes de plus en plus capillaires et à employer ce tube complexe comme partie étranglée d'un tube de Geissler à hydrogène. On peut, en visant les différentes parties du tube pendant qu'il fonctionne, observer à volonté les lignes fines ou les lignes élargies<sup>2</sup>. Les tubes à hydrogène sont souvent employés pour produire une série de

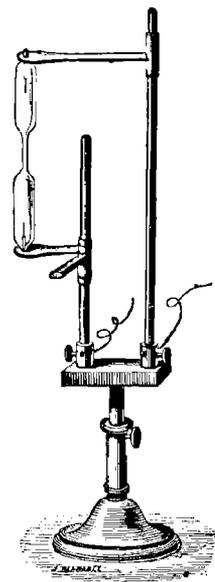


Fig. 166. — Support pour tubes de Plücker et tubes Delachanal et Mermet.

1. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXXXII, p. 223.

2. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXX, p. 81, 1870.

lumières monochromatiques utilisables dans la détermination des indices de réfraction.

Les raies de l'hydrogène apparaissent dans la plupart des tubes de Plücker lorsque les gaz n'ont pas été séchés avec la dernière rigueur. Les tubes contenant seulement de la vapeur d'eau les fournissent aussi, tandis que les raies de l'oxygène ne sont perceptibles que si l'on emploie comme source d'électricité la décharge condensée. Les raies de l'hydrogène sont alors fortement dilatées. L'hydrogène est de tous les gaz celui qui donne le plus facilement un spectre de lignes.

Dans la plupart des appareils on aperçoit aux environs de la raie D des groupes de raies très fines disposées irrégulièrement et qui sont souvent attribuées à l'hydrogène: elles sont vraisemblablement dues à l'acétylène, comme on le verra au paragraphe 84. Quant aux autres spectres attribués à l'hydrogène par Wüllner, ils sont aussi dus, d'après Angström, à des impuretés. Le spectre n° 4, en effet, n'est que celui du soufre<sup>1</sup>.

D'après Crookes, la ligne verte (F) persiste le plus longtemps lorsqu'on atteint les raréfactions extrêmes. Lorsque l'hydrogène n'existe dans un mélange gazeux qu'à l'état de traces, c'est au contraire la raie rouge (C) qui se manifeste la première.

Il existe dans le spectre de l'hydrogène toute une série de raies ultraviolettes que certaines personnes peuvent apercevoir directement. En tout cas on en obtient facilement des photographies. Nous signalerons plus tard les belles recherches de M. Cornu sur ce sujet important. Voici le dispositif adopté par ce savant pour la préparation des tubes à hydrogène pur<sup>2</sup>. On met le tube de Geissler (tube à gaine) en communication avec la machine à l'aide d'un long serpentín formé d'un tube de verre dont le développement dépasse 2 à 3 mètres; la vapeur de mercure ne franchit pas aisément un tel tube qui présente en outre l'avantage d'une certaine flexibilité très commode pour la soudure des diverses pièces de l'appareil. Ces serpentins ont été employés d'abord par M. Crookes, qui a aussi indi-

1. *Ann. de Chimie et de Physique*, [4], t. XXVI, p. 253.

2. *Journal de Physique*. [2]. t. V, p. 100, 1886.

qué le moyen mentionné plus haut de retenir absolument les vapeurs de mercure : du côté de la machine on intercale sur la route du gaz un tube plein de morceaux de soufre (le soufre a été fondu dans le vide), puis, du côté de l'appareil spectral, un tube à tournure de cuivre<sup>1</sup>. Comme il est utile de pouvoir intercepter la communication entre le tube spectral et la machine, on y parvient, sans employer de robinet, en intercalant sur le trajet du gaz et après les chambres à soufre et à cuivre, un baromètre dont la chambre a la forme d'un Y et dont la cuvette est mobile. On peut par le jeu de celle-ci amener le mercure dans la branche double et par là intercepter la communication gazeuse. Une semblable fermeture liquide permet d'introduire des gaz dans l'appareil sans employer de robinet; à cet effet on a disposé un autre baromètre dont la large chambre communique avec le tube spectral. Il présente à son extrémité inférieure un tube latéral doublement coudé presque capillaire qui donne accès au gaz à raréfier; sou-

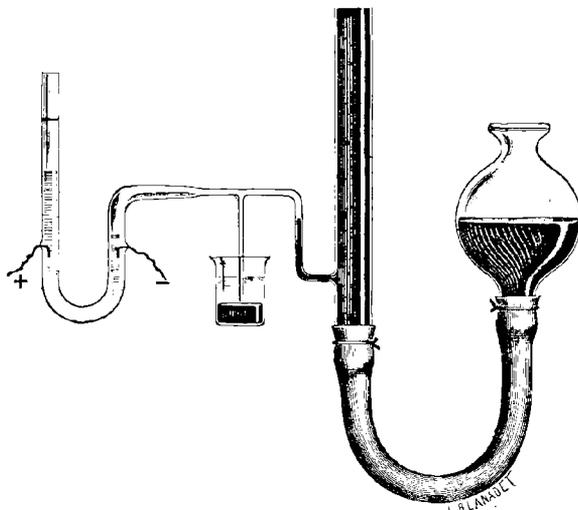


Fig. 167. — Appareil de M. Cornu pour la production et l'introduction de l'hydrogène dans les tubes spectraux.

lève-t-on la cuvette mobile, le mercure sort par le tube latéral. La baisse-t-on, au contraire, le mercure rentre dans le baromètre et après lui autant de bulles gazeuses qu'on le désire.

On obtient de l'hydrogène ne contenant comme impureté que la vapeur d'eau, par l'électrolyse de l'acide phosphorique étendu contenu dans un tube en U soudé au tube latéral. On fait d'abord passer dans l'appareil de l'oxygène électrolytique, puis on électrise par influence ce gaz raréfié à 1 ou 2 mm. de pression en contact avec toute la surface intérieure du

1. Voir *Philosophical Transactions*, 1881, part. II, pl. 55.

verre. Pour cela on colle aux deux bouts de l'appareil deux bandes d'étain que l'on relie aux électrodes d'une bobine de Ruhmkorff. La capacité des divers tubes s'emplit alors de lumière et fonctionne comme un tube à gaine, en même temps l'effluve permet à l'oxygène d'attaquer les diverses impuretés carbonées de la surface du verre, la teinte de l'étincelle blanchit, et bientôt on chasse le gaz impur. On introduit alors de l'hydrogène et l'on recommence; il y a encore attaque des matières carbonées et formation de divers gaz qu'on élimine de même; on recommence l'opération alternativement avec l'oxygène et l'hydrogène jusqu'à ce que le fond sur lequel se détachent les raies de l'hydrogène apparaisse tout à fait noir.

80. Les tubes de Geissler à **chlore** sont difficiles à construire. Ils ne donnent pas d'autres résultats que les tubes excitateurs, mais ils permettent de constater qu'en modifiant beaucoup la pression, certaines lignes paraissent ou disparaissent. C'est le résultat le plus saillant du travail de Ciamician<sup>1</sup>. Nous verrons tout à l'heure des faits analogues observés dans le spectre de l'oxygène par Plücker et par Schuster.

Le **brome**, étudié de la même façon que le chlore, donne lieu à des observations analogues.

L'**iode**, introduit dans un tube à gaine à portion intermédiaire assez large (diamètre = 3 millimètres) et actionné par une faible bobine sans condensateur, donne lorsqu'on ne le chauffe pas, c'est-à-dire à une pression très faible, un spectre composé de 3 maxima diffus dont le premier correspond à la lumière rouge de l'iode chauffé, et présente des cannelures caractéristiques. Ces cannelures sont l'épreuve négative de celles du spectre d'absorption, mais elles n'offrent aucun rapport de position avec les lignes du spectre que l'on obtient dans les tubes excitateurs. Ces dernières lignes apparaissent si l'on chauffe le tube à gaine et si la décharge est « condensée »<sup>2</sup>.

Le **fluor** ne peut donner de spectre élémentaire dans les tubes de Geissler; le fluorure de silicium fournit de magnifiques cannelures bleues

1. *Wiener Berichte*, t. LVXVIII, p. 872, 1878.

2. Salet, *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXXIV, p. 76.

dues à ce composé lui-même; la décharge condensée avec interruption permet, en outre, d'apercevoir les raies du silicium.

81. Les tubes à **oxygène** sont très peu lumineux et très résistants. La lumière de la partie capillaire est jaunâtre, celle de la gaine du pôle négatif légèrement bleuâtre. Ils ont été l'objet de beaucoup de travaux, principalement de la part de Wüllner et de Schuster<sup>1</sup>. D'après les expériences de ce dernier savant, il existe deux spectres de lignes de l'oxygène, c'est-à-dire que, selon les circonstances, un certain système de raies peut en remplacer *complètement* un autre. Il y a de plus un spectre de bandes visibles au pôle négatif et un spectre continu qui semble correspondre à la plus basse température. Voici les conditions dans lesquelles ces divers spectres sont produits. Emploie-t-on un tube de Plücker avec partie capillaire étroite (diamètre = 0,7 millimètre) fonctionnant avec la décharge condensée avec interruption; on obtient les mêmes lignes

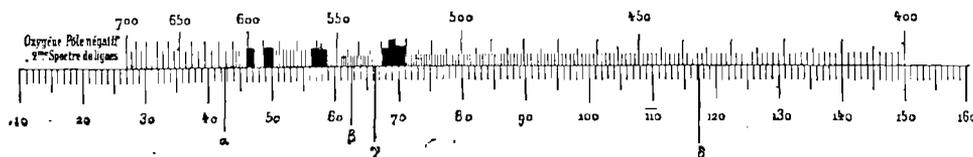


Fig. 168. — Spectre de l'oxygène (pôle négatif) et spectre de lignes dit « composé ».

que dans les tubes excitateurs (elles sont figurées à la page 195). Ce sont les lignes du « *spectre élémentaire* » plus ou moins élargies; la partie capillaire de l'instrument est alors violacée. Mais se sert-on de la bobine seule et exclut-on toute interruption, pourvu que la pression soit assez faible, on voit paraître sur un fond parfaitement noir quatre lignes<sup>2</sup> dont aucune

1. Plücker, *Poggendorff's Annalen*, t. CVII, p. 518. — Wüllner, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXV, p. 515; t. CXXXVII, p. 350; t. CXLIV, p. 481; t. CXLVII, p. 329 (1879). — Schuster, *Philosophical Transactions*, t. CLXX, p. 37 (1879).

2. Piazzi Smyth en opérant avec des tubes vus en bout en a signalé quelques autres; de plus trois des raies de Schuster  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , et trois des raies nouvelles ont été résolues avec une forte dispersion en groupes de trois lignes. (*Proceedings of the Royal Soc. of Edinburgh*), t. XXXII, part. III, p. 445.

ne fait partie du spectre précédent<sup>1</sup>, et dont voici les longueurs d'onde :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = 615,686 \\ \beta = 545,555 \\ \gamma = 552,941 \\ \delta = 456,762 \end{array} \right\} \text{(milieux des raies).}$$

C'est le spectre de lignes « composé » de l'oxygène; nom qui lui a été imposé par Schuster d'après une hypothèse selon laquelle il serait dû à un édifice atomique plus compliqué que celui qui donne le spectre « élémentaire ». L'introduction d'une bouteille de Leyde ne provoque pas de changement sensible, mais si dans ce dernier cas on produit une interruption dans le circuit, aussitôt les quatre lignes disparaissent et sont remplacées par celles du spectre « élémentaire ». Lorsque la portion étranglée n'est pas capillaire, mais possède un diamètre de 1<sup>mm</sup>,5 environ, l'addition de la bouteille et l'emploi de l'interruption ne font pas disparaître totalement les lignes du spectre « composé ». Celles-ci sont seulement grandement dilatées. Les mêmes lignes apparaissent avec les raies « élémentaires » et le spectre continu, lorsqu'on observe l'étincelle éclatant entre des fils métalliques quelconques dans le gaz oxygène, pourvu que la pression soit notablement moindre que la pression atmosphérique, elles sont très visibles à 1/2 atmosphère; le spectre continu est alors confiné aux environs des électrodes; si l'on pousse plus loin l'épuisement, les raies « élémentaires » subissent le même sort et n'apparaissent plus qu'au voisinage des fils métalliques, le milieu de l'étincelle donnant exclusivement les 4 lignes du spectre « composé ». Le *spectre continu* de l'oxygène correspond à la lueur jaune qui emplit le tube lorsque la bobine d'induction fonctionne faiblement et sans condensateur. Cette lueur persiste pendant un temps

1. La ligne 615 686 est voisine de  $O\alpha$  du spectre de l'étincelle disruptive et peut-être se confond avec elle. La raie disruptive est en effet très diffuse, ce qui tend à expliquer les différences notables qui existent dans les déterminations de sa position. L'étincelle éclatant dans l'air fournit une bande diffuse dont le maximum est certainement moins réfrangible que celui de la bande de l'oxygène pur. Ce dernier, à droite de la bande, coïncide sans doute avec la raie relativement étroite des tubes de Geissler. En tout cas et d'après une comparaison faite avec le spectre solaire la valeur  $O\alpha = 617$  adoptée par Ångström et Thalén paraît notablement trop forte.

très court après le passage de la décharge<sup>1</sup>. Quand on illumine par la décharge ordinaire de la bobine un tube à oxygène en y faisant le vide progressivement, c'est le spectre qui apparaît d'abord, l'étincelle présente la forme d'un fuseau, et dans sa partie étranglée par le tube capillaire elle donne, outre ce spectre, les quatre lignes du spectre « composé ». L'action de la pompe continuant, ces lignes gagnent en éclat, le spectre continu disparaît peu à peu, et la lueur du *pôle négatif* qui s'est montrée d'abord à la pointe de l'électrode, puis qui a rempli toute la chambre négative, commence à paraître dans la moitié du tube capillaire. Le spectre continu a alors disparu ; on ne peut observer que les quatre lignes et les bandes du spectre du pôle négatif. C'est dans ces dernières conditions qu'on peut provoquer très facilement l'apparition et la disparition du spectre de lignes ordinaire par l'addition d'une bouteille de Leyde, et l'introduction d'une interruption dans le circuit.

Le spectre du pôle négatif, probablement dû à un groupement d'atomes complexe, a été d'abord décrit par Wüllner ; il se compose, du moins principalement, de quatre bandes qui ne paraissent pas cannelées avec un spectroscopie à un prisme et que Schuster a résolu en lignes larges. Voici les positions des bandes (commencement et fin) d'après ce savant.

601,0	}	$\alpha$ .		563,0	}	$\gamma$ .
596,0	}			555,3	}	
590,0	}	$\beta$ .		529,2	}	$\delta$ .
584,0	}			520,5	}	

Schuster a donné les positions des 13 lignes larges qui forment la bande  $\delta$ , la plus visible est à 525,5 ; il a figuré aussi les 12 maxima lumineux dont se compose la bande  $\gamma$ , le bord gauche du plus brillant, qui se présente comme une cannelure, tombe à 558,6.

Nous verrons, à propos de l'azote, des expériences faites par Schuster en vue d'expliquer comment ces spectres de pôle négatif prennent naissance.

1. E. Becquerel, *La lumière*, t. I, p. 194. Ce savant rapproche cette lueur de l'oxygène électrisé de celle qu'on distingue au delà du dard du chalumeau oxydrique lorsque le gaz oxygène domine dans la flamme. Nous verrons, en traitant de la Phosphorescence, que l'on a attribué la lueur persistante de l'oxygène électrisé, et sans doute aussi le spectre continu, à des impuretés du gaz.

82. La méthode des tubes de Geissler donne en ce qui concerne le **soufre** des résultats extrêmement nets ; on peut obtenir, selon les cas, un spectre de lignes ou un spectre de bandes ; les premières observations et les premières mesures furent faites par Plücker et Hittorf, dont le mémoire<sup>1</sup> est accompagné de très belles planches ; la figure 169 est la reproduction de l'une d'elles. Nous avons confirmé



Fig. 169. — Spectre primaire du soufre (Plücker et Hittorf).

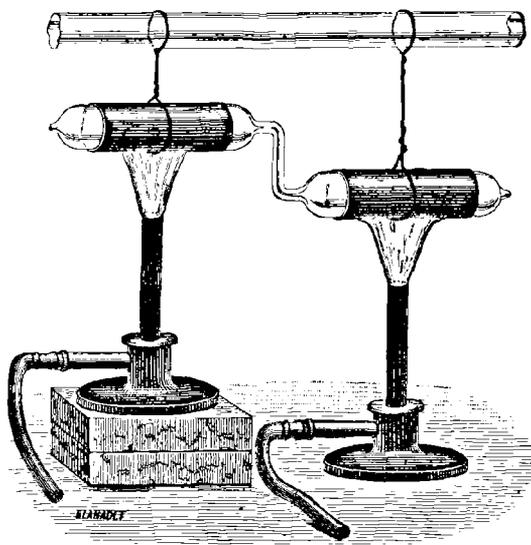


Fig. 170. — Tubes à gaines à soufre (Salet).

les conclusions de ces savants en employant les tubes à gaines, lesquels présentent des garanties spéciales et se prêtent très bien à l'observation, car les gaines servent alors à chauffer le tube régulièrement (fig. 170). Le soufre d'ailleurs était introduit dans l'appareil à l'état de vapeur, puis, lorsqu'il s'en

1. *Philosophical Transactions*, t. CLV, p. 43, 1865.

était condensé une assez grande quantité, on le volatilisait de nouveau, et l'on scellait seulement le tube quand plus de la moitié en était sorti par distillation; le vide avait été fait et maintenu pendant l'opération à l'aide de la pompe à mercure<sup>1</sup>.

On a de plus répété les expériences avec un simple tube exciteur, et les résultats ont été les mêmes.

Si l'on chauffe le soufre d'une façon modérée, de façon à élever fort peu la pression dans l'appareil, et si l'on se sert de la bobine seule, on voit paraître une lumière bleu tendre dont le spectre, véritable type des spectres de bandes (« spectres primaires » de Plücker), se compose de brillantes

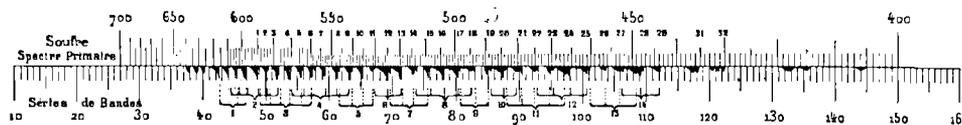


Fig. 171. — Spectre primaire du soufre et répartition des bandes en séries.

cannelures, généralement doubles, paraissant régulièrement dégradées du côté du rouge, mais dans lesquelles une forte dispersion permet de voir une foule de lignes élémentaires séparées par des intervalles obscurs. Certaines bandes marquées dans notre dessin comme faibles, sont au contraire fort brillantes lorsqu'on emploie un puissant appareil d'induction : ce sont les bandes auxquelles nous attribuons les n<sup>os</sup> 14, 18, 22 et 26.

Voici les longueurs d'onde des bords droits de chacune des bandes ou cannelures. (Salet.)

faible	658	milieu apparent,	2...	585,8	cannelure de gauche.
—	652	— —	3...	577,9	— —
—	626,5	— —	4...	571,2	— —
	616,5	— —	5...	565,5	— —
	610	cannelure de gauche.	6...	559,4	— —
	603,6	— —	7...	552,9	bord de droite.
	596,7	cannelure de droite.	8... forte	547	cannelure de gauche.
1 <sup>2</sup> ..	590	cannelure de gauche.	9... —	541,6	— —

1. Salet, *Ann. de Chimie et de Phys.*, [4], t. XXVIII, p. 37, et *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 1251, 1874.

2. Traversée par D solaire.

10..	535,4	bord de droite.	23..	assez forte	470,6	maximum de g.
11..	faible 531	cannelure de gauche.	24..	forte	465,1	cannelure de dr.
12..	forte 524,8	— —	25..	assez forte	460,7	cannelure de g.
13..	— 519,2	bord de droite.	26..	très faible	456,2	bord de droite.
14..	514,4	cannelure de gauche.	27..	assez forte	452,1	cannelure de dr.
15..	assez forte 508,9	cannelure de g.	28..	forte	448	maxim. du milieu.
16..	forte 503,7	bord de droite.	29..	assez forte	443,5	bord droit.
17..	— 499	cannelure de g.	31..		435,5	cannelure de dr.
18..	faible 493,6	cannelure de dr.	32..		430	— —
19..	assez forte 489,5	maximum de g.			417,5	bord dr. approxim.
20..	forte 484,2	cannelure de g.			414,5	-- —
21..	assez forte 478,7	cannelure de dr.			405	— —
22..	faible 474,6	cannelure de g.				

La disposition de ces bandes offre une particularité signalée d'abord par M. Thalén dans les spectres d'absorption de la vapeur d'iode.

Comme on le voit dans la figure 171, les cannelures ne sont pas équidistantes; les maxima lumineux sont simples, doubles ou triples dans chaque bande, et d'une intensité très inégale; cependant il existe une loi très nette qui préside au groupement des maxima. On peut, en effet, les distribuer dans plusieurs séries, dans chacune desquelles les distances entre les maxima sont presque égales et augmentent seulement régulièrement lorsqu'on se rapproche du violet. Ces séries sont indiquées dans les figures par des accolades. Les maxima extrêmes de chaque série sont les moins marqués; ceux du centre le sont davantage. Dans le cas actuel, les premières bandes de chaque série nouvelle viennent s'ajouter à droite des dernières de la série précédente.

On peut, à l'exemple de Thalén, représenter la disposition de ces bandes d'une façon très simple. Par l'axe des abscisses on prend des longueurs 1, 2, 3, etc., et l'on élève aux points ainsi déterminés des ordonnées correspondant aux bandes 1, 2, 3, sur lesquelles on marque des longueurs proportionnelles aux longueurs d'onde des divers maxima de chaque bande. Cela fait, on joint par une courbe les points représentatifs des maxima qui correspondent à une même série. Ces diverses courbes sont presque droites, mais légèrement concaves, et leur ensemble figure une courbe concave. On verra, à propos du spectre d'absorption de l'iode, des

courbes obtenues semblablement et présentant des particularités analogues.

Lorsqu'on illumine le tube à soufre avec la machine de Holtz ou la bouteille de Leyde avec interruption, surtout si la température est assez élevée pour que la pression de la vapeur de soufre soit sensible, on voit l'étincelle devenir grêle et ne pas emplir toujours la portion capillaire du tube; elle est d'un bleu verdâtre et donne le *spectre de lignes* dont nous avons parlé à propos des tubes excitateurs. Les lignes s'élargissent quand la pression croît encore.

On peut, à l'aide de tubes à gaines en verre dur, observer facilement l'un ou l'autre des spectres du **sélénium**, spectre de lignes identique avec celui que nous avons déjà décrit et spectre de bandes semblable à celui qu'on obtient par combustion.

Le premier se produit quand on se sert de la machine de Holtz ou de la décharge condensée avec interruption; le second quand on emploie la bobine seule. On aperçoit, surtout dans la partie jaune, de fines cannelures dégradées vers la gauche, dont l'ensemble forme les bandes diffuses dont nous mentionnerons ici les milieux apparents; elles sont environ deux fois plus espacées que celles du soufre; nous donnons en regard celles du

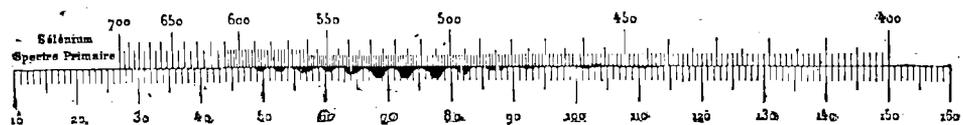


Fig. 172. — Spectre primaire électrique du sélénium.

spectre de combustion qu'on obtient en brûlant le sélénium dans la flamme du gaz ou de l'hydrogène. Ce dernier spectre est extrêmement diffus et presque continu (Salet). La couleur de la flamme et du tube est bleue.

Électricité.		Combustion.	
587	516,5	—	505
575	505	—	495
562	495	562	485
549	485	549	475 très vague
537	Indistinctes	538	467 —
527	jusqu'à 440.	527	461 —
		516,5	Indistinctes jusqu'à 410.

Le tellure, malgré son peu de volatilité, se prête assez bien à l'examen dans les tubes à gaines. En opérant dans un appareil en verre très peu fusible, nous avons pu obtenir au rouge un spectre dont les bandes sont moins espacées que celles du sélénium; elles sont aussi dégradées vers la

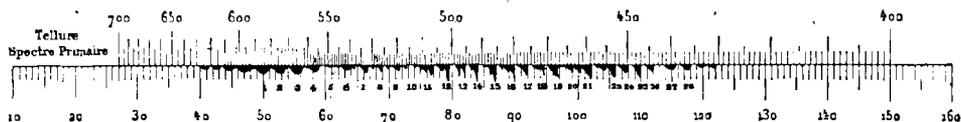


Fig. 173. — Spectre primaire du tellure.

gauche. Voici les milieux approchés des bandes les moins réfrangibles — ce sont celles du noyau de la flamme d'hydrogène chargée de tellure — et les bords droits des cannelures plus caractérisées du vert et du bleu.

624	milieu		{ 497	»
616,5	»		{ 495	»
605	»		{ 491	»
595	forte, vague		{ 486,5	»
583	forte, vague		{ 485	»
575	assez forte		{ 481,5	assez forte
565	milieu		{ 479,5	»
556	milieu		{ 475,8	assez forte
547	environ		{ 472,2	»
539,8	bord droit		{ 470,8	»
537,8	faible		{ 467,5	assez forte
531,6	»		{ 463	»
529	faible		{ 461,2	assez forte
525,5	»		{ 458,8	assez forte
523,6	faible		{ 452,8	assez forte
519	»		{ 449,8	»
516,2	faible		{ 446,7	»
{ 510	faible		{ 443,7	»
{ 508,4	»		{ 438,9	»
{ 506,4	assez forte		{ 435,7	»
{ 502,5	»	{ 430,5	»	
{ 500,6	assez forte	{ etc., etc.		

83. L'azote ou même l'air atmosphérique donne très facilement dans les tubes de Geissler une vive lumière d'un rose doré et un magnifique

spectre cannelé sur lequel bien des travaux ont été faits. Ce spectre a d'abord été observé par Plücker en 1858 et par Van der Willigen un peu plus tard. Plücker et Hittorf en ont donné un beau dessin. Lecoq de Boisbaudran l'a aussi reproduit tel qu'on l'observe en rapprochant beaucoup les électrodes ; il n'est pas besoin alors d'opérer à de faibles pressions.

Ångström et Thalén, dans leurs recherches sur le spectre des métal-

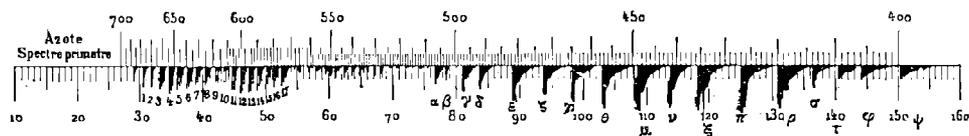


Fig. 174. — Spectre primaire de l'azote.

loïdes, l'ont décrit et mesuré avec une extrême précision ; ils l'ont attribué à un composé oxygéné de l'azote. Cette opinion semble aujourd'hui à peu près abandonnée ; elle avait reçu un appui considérable d'une expérience de Schuster, dont l'interprétation donnée plus tard a absolument changé la signification ; l'azote chauffé au contact du sodium cessait, selon ce savant, de donner le spectre cannelé ; mais c'est le contraire qui est exact, et les observations de Schuster doivent, comme on le verra tout à l'heure, s'expliquer d'une autre façon <sup>1</sup>. Les tubes qui se prêtent à l'examen longitudinal et où la pression n'est pas trop faible fournissent ce spectre de la façon la plus magnifique. Mais on peut le produire aussi avec les tubes capillaires ordinaires ou même avec les tubes excitateurs, pourvu que la pression y soit suffisamment réduite. On y distingue très facilement ; avec 2 ou 3 prismes, les lignes étroites dont se composent les cannelures ; celles-ci prennent alors l'aspect d'un *ombré* produit par la gravure en taille-

1. Dove, *Monatsberichte der Berliner Académie*, février 1859. — Plücker, *Poggendorff's Annalen*, t. CV, p. 76 ; t. CVII, p. 519. — Van der Willigen, *Ibid.*, t. CVI, p. 618. — Plücker et Hittorf, *Philosophical Transactions*, t. CLV, p. 1. — Ångström et Thalén, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.* [5], t. IX, 1875. — Wüllner, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXV, p. 524 ; t. CXXXVII, p. 556 ; t. CXLVII, p. 525 ; t. CXLIX, p. 103. — Vogel, *ibid.*, t. CXLVI, p. 569. — Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*, p. 50, texte. — Schuster, *Proceedings of the Royal Society*, t. XX, p. 482, 1872. — Salet, *Ann. de chimie et de phys.* [4], t. XXVIII, p. 52, et *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXXXII, p. 223 et 274 (1876). — Hasselberg, *Mém. de l'Acad. de Saint-Petersbourg*, VII<sup>e</sup> série, t. XXXII, n<sup>o</sup> 15, 1884. — Piazzì Smyth, *Transactions of the Roy. Soc. of Edinburgh*, vol. XXXII, part. III, p. 415.

douce. Voici les longueurs d'onde données par Ångström et Thalén, et d'autre part par Hasselberg, pour les lignes qui forment le *bord gauche* de chaque cannelure, et pour certaines autres lignes moins importantes. Dans la représentation du spectre, les numéros et les lettres grecques sont ceux de notre mémoire. Dans nos anciennes déterminations de longueurs d'onde pour les bandes de 7 à 15, nous devons signaler des erreurs systématiques qu'il n'est plus besoin de corriger, puisque nous donnons des nombres plus exacts et tout à fait concordants.

ÅNGSTRÖM ET THALÉN		HASSELBERG	ÅNGSTRÖM ET THALÉN		HASSELBERG
SÉRIE PEU RÉFRANGIBLE			SÉRIE PEU RÉFRANGIBLE		
	687 min.		575,07 max.		575,154
1.	678,57		570,58	} min.	570,628
2.	670,10		565,79		565,922
3.	662,18	662,245	561,26		561,377
4.	654,23	654,34	556,79		556,903
5.	646,55	646,73	552,52		552,540
6.	639,25	639,32	551,87		551,807
7.	632,10	632,145	551,34		551,452
	631,38 } max.	631,159	547,69		547,753
	629,49 } min.	629,476	544,19	} max.	544,123
8.	624,92	625,164	543,70		543,602
	624,26 } min.	624,216	542,21		542,169
	622,55 } min.	622,567	540,64		540,621
9.	618,32	618,455	540,17	} max.	540,103
10.	612,54 min.	612,601	538,74		538,712
11.	606,63	606,827	537,17	} max.	537,162
12.	601,18	601,245	536,67		536,641
13.	595,73	595,791	535,32		535,283
14.	590,46	590,464	533,97 min.		533,861
15.	585,30	585,509	530,63 min.		530,584
	584,61 } max.	584,586	527,38		527,397
	583,05 double } max.		524,46		524,308
16.	580,18	580,294	521,31 max.		521,271
	579,53 } max.	579,567	518,34 max.		518,331
	578,06 double } max.		515,37		515,434
17.	575,20	575,383	512,65		512,615
	574,56	574,640	509,77		509,866

ÅNGSTRÖM ET THALÉN		HASSELBERG	ÅNGSTRÖM ET THALÉN		HASSELBERG
SÉRIE RÉFRANGIBLE			SÉRIE RÉFRANGIBLE		
$\alpha$ .	506,56 triple	506,826 506,688 506,533	$\eta$ .	466,60 triple	466,44
$\beta$ .	503,20 tr. faible	503,078 497,571		464,90 triple	464,865
$\gamma$ .	497,20 triple	497,400	$\theta$ .	457,40 triple	457,354
$\delta$ .	491,90 triple	497,223 491,749	$\mu$ .	448,90 triple as. fort	448,945
$\epsilon$ .	481,30 triple	481,407 481,501 481,195	$\nu$ .	441,70 triple	441,59
$\zeta$ .	472,20 triple	472,270 472,161 472,037	$\xi$ .	434,60 tr. forte	435,692
			$\pi$ .	427,10 forte triple	426,941
			$\rho$ .	420,30 forte	420,099
			$\varsigma$ .	414,40 triple	414,107
			$\tau$ .	409,80 groupe	409,42
			$\varphi$ .	406,30 triple	405,872
			$\psi$ .	400,20	399,778
			$\omega$ .	395,20	

Les bandes qui appartiennent à la série peu réfrangible ont un aspect très spécial qu'on ne retrouve pas dans celles de l'autre série; elles se composent d'une première bande très vive et très étroite, dégradée vers la droite, puis d'une seconde plus large et moins vive, et enfin d'une troisième plus large et moins vive encore.

Nous donnons (fig. 175 et 176) l'aspect d'une bande de chacune des séries d'après la planche de M. Hasselberg, dont l'échelle est, comme on voit, très considérable. Avec une dispersion encore plus grande, M. Piazzi Smyth a résolu en lignes délicates les ombrés représentés dans nos dessins. On sera frappé de la disposition par groupes de trois des raies les plus faibles de la bande réfrangible  $\rho$ : c'est un caractère qui se retrouve dans toutes les bandes de la série réfrangible, surtout dans la partie ultra-violette, qui a été étudiée avec soin par M. Deslandres à l'aide de la photographie<sup>1</sup>. Ce savant a fait voir que la série de ces triplets peut être prolongée régulièrement vers la partie la moins réfrangible de la bande; c'est l'enchevê-

1. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. CI, p. 1256, et CIII, p. 375.

irement de ces triplets qui donne à la répartition des lignes l'apparence d'irrégularité qu'on y remarque tout d'abord.

La différence d'aspect des deux systèmes de bandes de l'azote est telle

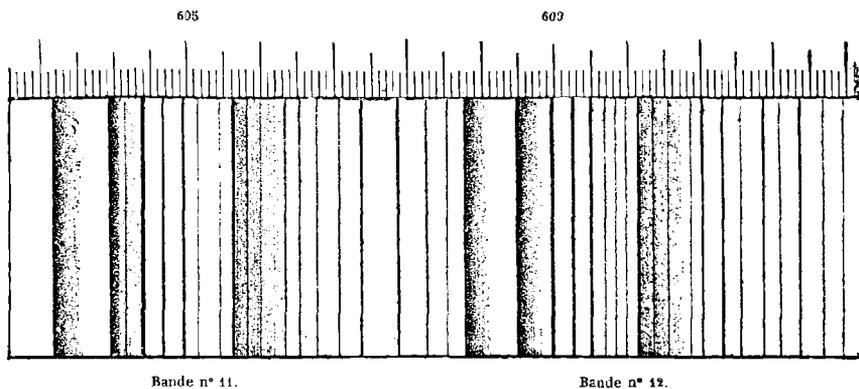


Fig. 175. — Apparence des bandes peu réfrangibles de l'azote avec une forte dispersion (Hasselberg).

qu'on a attribué souvent l'origine de chacun d'eux à un corps différent. D'après Plücker et Hittorf, on peut à volonté faire paraître l'un ou l'autre

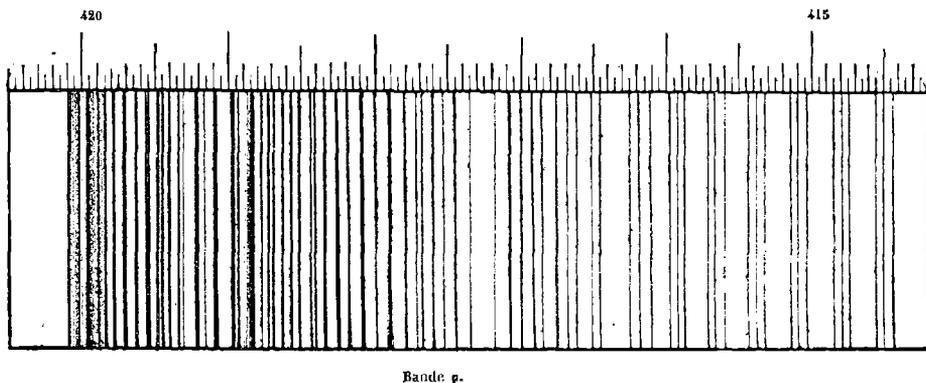


Fig. 176. — Apparence des bandes réfrangibles de l'azote avec une très forte dispersion (Hasselberg).

de ces systèmes; les tubes larges donnent les bandes rouges et jaunes *seules*, les tubes étroits, surtout lorsqu'on emploie la bouteille de Leyde (mais sans interruption dans le circuit), donnent surtout des bandes

réfrangibles ; mais il faut ajouter qu'elles donnent aussi les autres. Il n'y a donc pas à proprement parler deux spectres ; l'influence d'une élévation de température étant caractérisée, d'une façon absolument générale, par le développement des portions les plus réfrangibles des spectres.

En dépouillant l'azote de toute trace d'oxygène libre à l'aide du sodium M. Deslandres a remarqué un renforcement notable de la série réfrangible. Comme dans ce mode opératoire il y a vraisemblablement production d'hydrogène par la réaction de l'humidité du gaz sur le sodium, M. Deslandres a émis l'hypothèse que les bandes réfrangibles seraient dues à un composé hydrogéné de l'azote. Mais l'ammoniaque fournit, comme nous allons voir, un spectre très différent, et il n'est pas impossible que les différences de conductibilité du gaz suffisent pour expliquer les apparences observées.

Lorsque le tube devient très résistant, par exemple, à une très faible pression, ou quand la portion étranglée est très étroite, ou lorsqu'on emploie la décharge interrompue, toutes causes qui produisent une élévation de température encore plus grande, on voit paraître les lignes de l'étincelle disruptive signalées au paragraphe 52. Voici à ce sujet les observations faites par William Crookes, au cours d'une étude de la viscosité de l'azote, sur le spectre de ce métalloïde à des pressions extrêmement faibles. Un tube de Plücker de dimension moyenne était mis en communication avec l'appareil d'épuisement. A la pression de 55 millimètres, le spectre commença à paraître, surtout développé dans le rouge et le jaune ; les bandes bleues devinrent bien visibles à une pression moindre, et à 1<sup>mm</sup>,14 le spectre était dans toute sa magnificence. L'épuisement continuant, on vit bientôt paraître quelques lignes : à 812 millièmes d'atmosphère ou 812 M, les deux spectres pouvaient avoir à peu près le même éclat<sup>1</sup> ; à 450 M, les lignes seules persistèrent ; à 188 M, les lignes des extrémités du spectre (à gauche de 610 et à droite de 400) disparurent. En poussant la raréfaction jusqu'à 5 M, on observa la disparition de presque toutes les lignes, sauf de quelques lignes vertes et bleues parmi lesquelles

1. 1 M = 0 millim. 00076, et 1 millim. = 1315,8 M.

Az $\beta_3$ ; à 2 M, on aperçoit seulement des traces de raies au milieu du spectre continu fourni par la phosphorescence verte du tube<sup>1</sup>.

Si, au lieu de diminuer la pression, on la fait croître, on observe un phénomène particulier, signalé d'abord par Wüllner et Bettendorf<sup>2</sup>. Les raies qui ont remplacé les cannelures restent linéaires, mais se détachent de moins en moins sur un fond qui devient de plus en plus lumineux. L'éclat de celui-ci peut être comparé à celui que donnerait un corps solide à l'incandescence. Aussi nous verrons au chapitre que Cazin a supposé que ce spectre continu est dû aux particules arrachées des électrodes. En tout cas c'est un phénomène très distinct de celui de l'élargissement des raies présenté par l'hydrogène.

Lorsqu'on fait éclater l'éclincelle de la bobine dans l'air atmosphérique, on voit généralement l'électrode négative s'entourer d'une gaine bleu violacé; cette coloration bleue spéciale paraît aussi dans les tubes de Geissler à azote autour de la même électrode, elle fournit un spectre signalé par Van der Willigen et étudié par Ångström et Thalén. Il est caractérisé

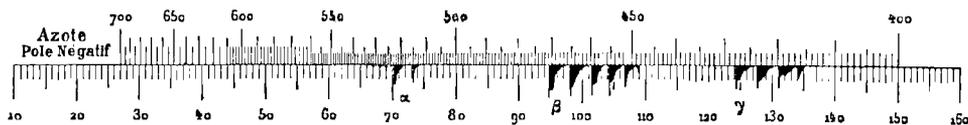


Fig. 177. — Azote spectre du pôle négatif.

par des bandes cannelées dégradées vers la droite. Ces bandes se superposent à quelques-unes de celles du spectre que nous venons de décrire et que l'on aperçoit souvent encore, bien qu'elles soient généralement grandement affaiblies. Il y a là certainement deux systèmes spectraux très différents. Lorsque la pression est faible, la gaine bleue remplit toute la chambre négative du tube de Plücker et les nouvelles bandes apparaissent dans le tube capillaire; avec un vide plus parfait encore on les retrouve dans les deux chambres. L'aspect des bandes négatives diffère à la fois de

1. *Philosophical Transactions*, part. II, 1881, p. 414.

2. *Poggendorff's Annalen*, CXXXVII, p. 557.

celui des bandes rouges et des bandes bleues du spectre ordinaire. Chaque bande se divise en plusieurs cannelures dans lesquelles les lignes élémentaires apparaissent comme très régulièrement espacées, leur intervalle croissant régulièrement avec la réfrangibilité. M. Deslandres, qui a étudié ce beau spectre dans sa portion ultra-violette, a même donné la loi de répartition de ces lignes (voir chapitre X).

Voici les longueurs d'onde de quelques-unes des bandes de la lumière négative d'après Ångström, Thalén et Hasselberg (bords gauches).

ÅNGSTRÖM	HASSELBERG	ÅNGSTRÖM	HASSELBERG	ÅNGSTRÖM	HASSELBERG		
α. {	»	β. {	470,93	470,865	γ. {	428,10	427,803
			465,35	465,120		423,90	423,629
			460,12	459,941		420,50	419,874
			455,52	455,584		417,50	416,655
			451,63	451,534			
			448,492				

Ces bandes ne sont sans doute pas les seules, car le dessin d'Ångström porte la mention : « Il y a en outre une multitude de maxima de lumière, quoique très faibles, entre C et le jaune verdâtre dont les situations dans le spectre ont été indiquées par Ångström sur la planche. » (Thalén.)

84. L'origine des spectres de bandes de l'azote, spectres en tout semblables à ceux des gaz composés, a vivement préoccupé les physiciens qui se représentent les gaz simples comme constitués par des points matériels isolés, par des atomes libres. Plücker et Hittorf, en introduisant dans la science la notion des spectres multiples, attribuèrent tout de suite ceux-ci à des états allotropiques différents des éléments, états pouvant ne pas subsister en dehors des conditions où ils auraient pris naissance. Une telle explication était trop facile à donner pour être acceptée dès l'abord, et il fallait, semblait-il, soumettre en premier lieu au contrôle de l'expérience l'hypothèse contraire selon laquelle les spectres multiples, surtout ceux de bandes, seraient dus à des impuretés de la nature des corps composés.

En ce qui concerne l'azote, gaz difficile à préparer à l'état de pureté et s'unissant sous l'influence de l'étincelle à l'hydrogène et à l'oxygène, les partisans de la deuxième hypothèse, Ångström et Thalén, avaient beau jeu; aussi négligèrent-ils un peu les expériences. Ils enfermèrent une

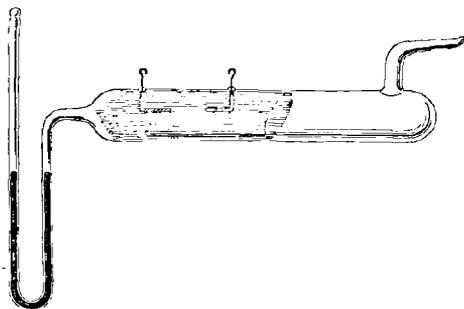


Fig. 178. — Appareil pour chauffer le sodium dans l'azote et le soumettre à l'influence de l'effluve électrique. (Salet.)

solution de sulfate ferreux dans un tube de Plücker à air et, d'après la simple constatation du brunissement de la solution, n'hésitèrent pas à attribuer à un composé oxydé de l'azote, au *biorxyde*, les bandes qu'on obtient avec l'azote préparé avec le plus grand soin. Ne pouvant répondre absolument de la pureté de ce dernier gaz, nous avons essayé d'employer dans les tubes de Plücker de l'ammoniaque ou de l'air

rigoureusement secs. En excluant ainsi soit l'oxygène, soit l'hydrogène, nous avons toujours aperçu les bandes avec le même éclat. M. A. Schuster eut alors l'idée de chauffer du sodium dans un tube de Plücker rempli d'azote et crut un moment avoir réussi à faire disparaître les cannelures tout en conservant les lignes du spectre de l'azote; cette expérience répétée sous bien des formes nous a mené à cette conclusion intéressante que *sous l'influence de l'effluve électrique*, l'azote se porte avec la plus grande facilité sur le sodium; il se fait le vide dans l'appareil, et celui-ci ne peut dès lors donner les bandes du gaz; de fait il ne s'illumine plus à froid et donne à chaud les raies, non de l'azote, mais du sodium. Si l'on n'électrise pas l'azote pendant qu'on volatilise le sodium, on ne provoque, comme on l'a dit plus haut, aucun changement dans le spectre. L'expérience peut se faire dans un tube en verre dur contenant vers l'une de ses extrémités 2 électrodes en regard et un manomètre. On volatilise du sodium dans l'appareil autant de fois qu'on veut, et tant que le métal n'a pas atteint les portions environnées de la lueur électrique, il n'y a pas d'absorption. Les globules brillants qui se déposent sur ces portions sont au contraire vive-

ment attaqués pendant le passage du courant ; ils deviennent bruns et le manomètre accuse une absorption qui peut aller jusqu'au vide, capable d'interdire le passage de la décharge. Quand on casse le tube et qu'on traite le sodium altéré par l'eau, il dégage de l'ammoniaque. Il était donc passé à l'état d'azoture. Ces expériences, qui nous paraissent concluantes, ont été répétées en 1876 par A. Cazin, qui a préparé l'azote avec le bioxyde d'azote, avec l'ammoniaque et avec le cyanogène. Il a obtenu des résultats identiques.

Il est vraisemblable, comme le pensait Schuster, qu'à la température nécessaire pour volatiliser le sodium, celui-ci s'emparerait de l'oxygène de n'importe quel composé oxygéné de l'azote. On peut donc conclure de la première partie de notre expérience que l'azote pur est réellement capable de donner le spectre de bandes ordinaire et aussi le spectre du pôle négatif. Comme il fournit en outre un spectre de lignes, on se trouve dans un certain embarras pour expliquer cette multiplicité de spectres, même par les considérations d'allotropie, car il faut admettre alors trois azotes allotropiques. D'après une théorie que nous avons soutenue<sup>1</sup>, et que l'on discutera au chapitre X, l'existence des spectres de bandes des gaz simples est liée à la complication de leurs molécules, lesquelles, en ce qui concerne l'azote par exemple, se composeraient de deux atomes, comme l'admettent les chimistes. Mais l'azote qui fournit le spectre négatif doit, selon ces mêmes idées, être constitué par d'autres molécules contenant aussi plusieurs atomes, plus de deux conséquemment. Existe-t-il donc un azote allotropique plus condensé que le gaz que nous connaissons et en même temps plus actif, lequel pourrait prendre naissance par le fait de l'électrisation ? Un certain nombre de faits tendent à le faire croire.

Il est certain que l'azote électrisé est d'une activité très grande et tout à fait inattendue. On sait depuis longtemps que, sous l'influence de l'étincelle disruptive, ce gaz s'unit à l'hydrogène et à l'oxygène pour donner de l'ammoniaque et du peroxyde d'azote ; mais en dehors de ces combinaisons qui ont lieu à une température élevée, et avec le gaz qui produit le spectre

1. *Association française*, Comptes rendus de la session de Nantes, 23 août 1875.

de lignes, on a pu signaler de nombreuses réactions effectuées à basse température par l'azote soumis à l'influence de l'effluve ou même de l'électrisation statique. Dans ces conditions l'azote s'unit, d'après M. Berthelot, aux matières organiques les plus diverses et les plus indifférentes <sup>1</sup>. Le premier fait de cet ordre qui ait été observé est l'attaque du sodium dans l'expérience citée plus haut. Comme cette attaque n'a lieu que lorsque le sodium est plongé dans l'effluve lumineux, on peut en conclure que la modification allotropique supposée ne persiste pas en dehors de l'électrisation, du moins dans les conditions de notre expérience. On arrive à la même conclusion si l'on remarque qu'en intervertissant le sens du courant électrique on voit la lueur bleue, laquelle serait produite par l'azote allotropique, quitter une électrode pour se porter instantanément sur l'autre. Cependant il existe des expériences de Schuster, d'après lesquelles ce dernier phénomène serait remplacé, dans certaines conditions, par un autre tout différent. Ce savant opérait à la pression pour laquelle les bandes négatives se montrent dans toute une chambre d'un tube de Plücker, mais dans cette chambre seulement, et il constatait qu'en intervertissant le courant, les mêmes bandes ne disparaissaient de cette chambre devenue positive qu'au bout d'un temps parfaitement appréciable <sup>2</sup>, comme si la matière particulière qui prend naissance à l'électrode négative pouvait persister en présence de l'électrisation contraire. Il y avait là, abstraction faite de toute hypothèse, comme un accroissement lent de la lueur positive, accroissement déjà observé par Hittorf et Schuster <sup>3</sup> et semblable à celui que produit une diminution de pression. Ces expériences méritent certainement d'être reprises, car sous leur forme actuelle elles paraissent comporter plusieurs explications. Parmi celles-ci, celle qui fait intervenir la formation possible d'un azote condensé, serait en harmonie avec les faits suivants, découverts récemment par MM. J. Thomson et Threlfall <sup>4</sup> et qui semblent prouver qu'il existe une modification allotropique de l'azote pou-

1. *Annales de chimie et de physique* [5], t. XII, p. 451 et 456 (1877).

2. *Philosophical Transactions*, t. CLXX, p. 37 (1879).

3. *Proceedings of the Royal Society*, t. XXXVII, p. 354 (1884).

4. *Id.*, t. XL, p. 329 (1886).

vant persister en dehors de l'électrisation et possédant une densité plus forte que le gaz ordinaire.

Ces deux derniers savants, en opérant sur de l'azote ne contenant pas 1/800 d'oxygène et séché au point de ne pas donner les raies de l'hydrogène, ont constaté que sous l'influence de la décharge directe de la bobine, décharge ayant passé à travers une corde mouillée, il se fait à la longue<sup>1</sup> une diminution permanente de volume qui est de 8 à 12 pour 100 si la pression est de 8 millimètres, et de 2 à 3 pour 100 seulement si la pression est deux fois plus forte. Cette diminution de volume atteint les mêmes proportions, que les électrodes soient en platine ou en aluminium, que le tube soit gros ou petit et les surfaces du verre grandes ou faibles. Elle ne se produit pas sous l'influence de fortes décharges condensées et disparaît si on maintient le tube à 100° pendant quelques heures. Cazin avait déjà constaté, en faisant éclater l'étincelle dans la boule d'un thermomètre différentiel à azote dont l'index était formé par de l'acide sulfurique, que celui-ci reprenait sa position primitive dès qu'on faisait cesser le flux d'étincelles (*Spectroscopie*, p. 87 (1878). Il reste évidemment à caractériser cette modification allotropique supposée permanente par d'autres propriétés physiques ou des réactions chimiques. MM. Thomson et Threlfall ont déjà cru remarquer la tendance des tubes à azote modifié à fournir plus facilement une lumière dorée.

**Ammoniaque.** Lorsque le gaz ammoniac est traversé par de faibles étincelles, il donne un spectre particulier. A. Schuster a réussi à construire un tube de Plücker dans lequel le gaz était constamment renouvelé sans que la pression augmentât ; ce tube a fourni un spectre constitué par une bande unique dans le jaune vert de 568,6 à 562,7<sup>2</sup>. (voy. page 168).

**Phosphore.** Les tubes de Plücker donnent uniquement le spectre de lignes précédemment décrit. Le phosphore passe très rapidement à sa modification rouge.

85. **Carbone.** Les composés du carbone introduits dans les tubes de

1. On opérait pendant 3 ou 4 heures par jour, trois jours de suite.

2. *British Association*. Brightou, 1872, p. 38, et *Nature*, t. VI, p. 359.

Plücker fournissent des résultats très variés. Les hydrocarbures et les substances oxygénées ternaires se prêtent assez mal à l'examen spectroscopique. On obtient le spectre de Swan plus ou moins mélangé dans le second cas avec le spectre de l'oxyde de carbone que nous décrirons dans un instant. La naphthaline a donné de bons résultats à Watts, les tubes sont très lumineux ; Watts a remarqué dans leur spectre, outre les bandes de Swan, les groupes qu'il a appelés  $\xi$  et  $\theta$ , et qui sont maintenant attribués au cyanogène<sup>1</sup>. L'azote était sans doute présent.

L'acétylène ou la benzine, introduits à l'état de mélange avec une grande quantité d'hydrogène (plus de 50 volumes) dans un tube de Plücker, donnent un spectre qui a été souvent attribué à l'hydrogène lui-

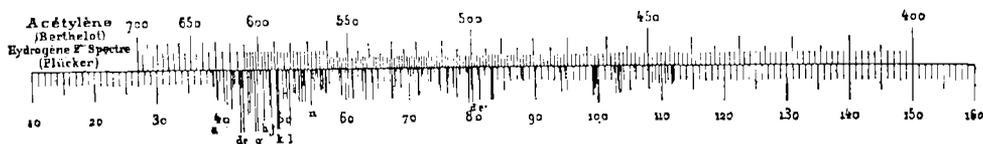


Fig. 179. — Spectre de l'acétylène (Berthelot). 2<sup>e</sup> spectre de l'hydrogène (Plücker).

même et qui se compose d'une quinzaine de groupes de lignes aux environs de la raie D. Il a été découvert par MM. Berthelot et Richard<sup>2</sup>. Les déterminations antérieures faites par Wüllner sur le deuxième spectre de l'hydrogène se rapportent à ce spectre<sup>3</sup>. A la pression ordinaire, l'hydrogène mêlé d'acétylène ne donne qu'un éclairage continu dans la portion du spectre où se produisaient les groupes de tout à l'heure. Plusieurs savants ont été surpris de ne pas trouver dans ce spectre les cannelures caractéristiques des corps composés; les raies y semblent en effet irrégulièrement disposées. Mais nous verrons plus tard que le peroxyde d'azote

1. *Philosophical Magazine*, t. XXXVIII, p. 252.

2. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXXVIII, p. 1546.

3. Plücker et Hittorff, *Philosophical Transactions*, 1864, p. 22; Wüllner, *Ann. de Chimie et de Physique* [4], t. XVI, p. 495, et XXVI, p. 258 et 264; *Wiedemann's Annalen*, t. XIV, p. 355; Ångström et Thalén, *Nova Acta Reg. Soc. Upsal.* [4], t. IX; Seabroke, *Monthly Notice*, vol. XXXII, p. 62; Vogel, *Poggendorff's Annalen*, CXLVI, p. 569; Hasselberg, *Mém. de l'Acad. de Saint-Petersbourg* [7], t. XXX, avril 1882, et t. XXXI, mai 1883.

offre des groupes de raies d'absorption n'affectant pas davantage l'aspect de bandes cannelées.

M. Hasselberg, qui attribue ce spectre à l'hydrogène, en a mesuré avec soin plus de 400 raies. Nous donnons la longueur d'onde des principales, celles seulement dont l'intensité dans le tableau de l'auteur dépasse 3 (6 = *max.*) :

	INTENSITÉ.		INTENSITÉ.
652,587 <i>a</i>	4	593,791	5
629,690	3-4	595,077 <i>i</i>	5
623,726	3-4	592,417	4
622,396 <i>b</i>	4	592,009	4
619,867	4	591,560	4
618,219 <i>c</i>	4	588,787 } <i>k</i>	6
617,557	3-4	588,352 }	6
616,122	3 4	587,808	4
613,445 <i>d</i>	6	587,138	4
612,661 $\delta^1$	4	586,876	4
612,098 <i>e</i>	6	583,545	4
609,520	4	582,200	3-4
609,000	3-4	581,200 <i>l</i>	6
608,000 <i>f</i>	5	578,449	4
606,956	5	577,385	4
605,206 $\varepsilon$	4	575,935 } <i>m</i>	3-4
603,107	6	575,642 }	3-4
602,721	4	573,477	4
602,287	3-4	572,985	4
602,043	4	572,656	4
601,746 <i>g</i>	6	568,810 <i>n</i>	4
600,225	3-4	568,509	3-4
598,217	4	568,164	3-4
597,487 <i>h</i>	5	561,080	4
596,657	3-4	559,565 <i>p</i>	3-4
595,900	3-4	553,640 <i>q</i>	4
594,915	4	550,450 <i>r</i>	4
594,680	3-4	549,845	4

1. Diffuse.

	INTENSITÉ.		INTENSITÉ.
548,004	4	500,270	3-4
543,385	3-4	497,251 <i>e'</i>	4
542,500	3-4	493,354 } <i>f'</i>	5
541,905 <i>t</i>	4	492,795 }	5
538,733 <i>u</i>	4	471,833 <i>m'</i>	4
530,264 <i>w</i>	4	465,310 <i>o'</i>	4-5
519,590 <i>y</i>	3-4	463,068	4
508,456 <i>b'</i>	3-4	462,686	3-4
506,746	3-4	457,944 <i>h'</i>	4
506,332	3-4	457,174 $\delta$	4
505,422 <i>c'</i>	4-5	456,721	4
501,413	4	449,753 <i>r'\delta</i>	4
501,221 <i>d'</i>	4-5		

L'oxyde de carbone donne très facilement des bandes caractéristiques qui apparaissent toutes les fois qu'il existe dans un tube de Geissler de l'air et des impuretés carbonées telles que celles que fournit toujours le travail du verre. C'est pour chasser celles-ci qu'il importe de porter ce

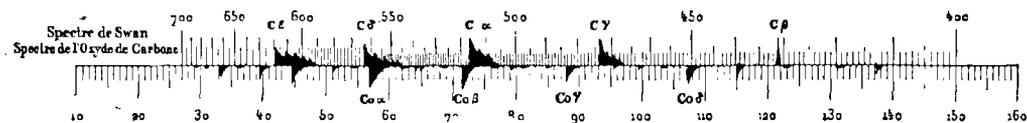


Fig. 180. — Spectre de l'oxyde de carbone.

genre d'instruments au rouge sombre en y faisant passer de l'air. Le spectre a été décrit par Wüllner et mesuré par Watts et par Ångström et Thalén. (Voir les sources citées à propos de la flamme des composés carbonés (p. 201, § 51.) Voici les longueurs d'onde des bords gauches des principales bandes d'après les observateurs suédois :

	662,2	CO $\gamma$ .	485,35
	607,80	CO $\delta$ .	450,90
CO $\alpha$ .	560,75		420,9
CO $\beta$ .	519,70		

D'autres bandes, faibles, sont considérées par les mêmes physiciens comme faisant partie d'une autre série. En voici les longueurs d'onde :

629,85	469,70
581,70	439,40
539,75	413,10
501,50	

Toutes ces bandes sont d'ailleurs facilement résolubles en un nombre très considérable de raies fines qui ont été distinguées par Ångström, Thalén et Piazz Smyth.

Lorsqu'un tube renfermant un hydrocarbure fournit ces bandes, il suffit d'y chauffer du sodium pour qu'elles disparaissent ; elles sont donc bien dues à un composé oxydé (Watts) <sup>1</sup>.

D'après les expériences de Crookes, le spectre est bien développé par 2<sup>mm</sup>,8 ; on y remarque une ligne (515 env.) qui est peut-être due à l'oxygène et qui disparaît à de faibles pressions ; à 553 M, les bandes se résolvent en lignes fines ; à 211, ces lignes sont très visibles et l'éclat du spectre est voisin de son maximum ; à 100 M, elles s'affaiblissent et une ligne de l'oxygène (534) apparaît par instant. En poussant plus loin la raréfaction, elle disparaît ainsi que la plupart des autres raies ; à 4 M, il ne reste guère que CO $\alpha$  et CO $\beta$ .

L'**acide carbonique** donne, dans les tubes de Geissler, les mêmes bandes que l'oxyde de carbone. D'après Plücker, il fournit pendant quelque temps une raie rouge caractéristique <sup>2</sup>, qui disparaît bientôt, par suite de la destruction du gaz. Cette raie est celle du carbone C $\alpha$  (page 201). Wüllner a décrit avec soin les modifications que subit le spectre d'un tube à acide carbonique au cours de son fonctionnement <sup>3</sup>. Les observations n'ont pas été réduites en longueurs d'onde. Suivant Crookes, le maximum d'éclat correspond à la pression de 300 M ; en poussant plus loin la raréfaction, on voit disparaître toutes les bandes, à commencer par la bleue (409-408). A 40 M, il ne reste que 2 lignes 519 et 560 (CO $\alpha$  et CO $\beta$ ).

1. *Philosophical Magazine*, XLVIII, p. 456.

2. *Poggendorff's Annalen*, t. CV, p. 77, 1858, et CVII, p. 533 (1859).

3. *Ibid.*, t. CXLIV, p. 481, 1872.

Le **cyanogène**, dans les tubes de Geïssler, donne les mêmes résultats que dans les tubes excitateurs, c'est-à-dire qu'il fournit les bandes de Swan et les bandes bleues propres au gaz cyanogène ( $\zeta$  et  $\theta$  de Watts), mais les bandes dégradées en sens inverse et obtenues dans la combustion du cyanogène ne sont pas visibles.

La position de  $\zeta$  et  $\theta$  dans le spectre en fait des objets très faciles à photographier, aussi les retrouverons-nous dans l'étude des spectres photographiques.

**Silicium.** Les tubes à fluorure de silicium actionnés par la bobine de Ruhmkorf donnent une belle lumière bleue dont le spectre cannelé est un des plus beaux que l'on connaisse; il a cependant été peu étudié; emploie-t-on la décharge condensée, on voit paraître les raies du silicium avec une grande netteté. Le chlorure de silicium a fourni à Plücker<sup>1</sup> les raies du chlore et cinq raies particulières dont il a déterminé les longueurs d'onde. Ce sont les raies  $Si\alpha$ ,  $Si\beta$ ,  $Si\gamma$ ,  $Si\delta$ ,  $Si\epsilon$  (voyez p. 203 et 204) et les raies *ultra-violettes*. La décharge de la machine de Holtz, sans interruption dans le circuit, donne aux vapeurs de bromure de silicium un vif éclat. Leur lumière blanc jaunâtre est caractérisée par un spectre continu très étendu présentant deux maxima. S'il y a une légère interruption, l'étincelle devient grêle et les lignes du brome et du silicium paraissent (Salet). Le chlorure et le bromure de silicium s'illuminent du reste si facilement dans les tubes de Geïssler (le premier en rose), qu'il est possible de faire fonctionner de pareils tubes, où la vapeur n'est pas à une pression trop faible, en les frottant simplement avec la main, comme l'a fait voir Alvergniat<sup>2</sup>.

1. *Poggendorff's Annalen*, t. CVII, p. 531.

2. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXXIII, p. 1215 (1871).

# TABLE DES MATIÈRES

## CHAPITRE PREMIER. — LES COULEURS. — LE SPECTROSCOPE.

Paragraphes.	Pages.
1. La chromatique et la spectroscopie . . . . .	1
2. Idées des Anciens sur les couleurs . . . . .	2
3. Couleurs produites par la réfraction à travers un prisme. — Kepler. . . . .	3
4. Hypothèse sur la propagation de la lumière et la cause de sa coloration. — Grimaldi . . . . .	4
5. Théorie ondulatoire de la lumière. — Huyghens. — Théorie de la réfraction. Construction du rayon réfracté . . . . .	6
6. Théorie ondulatoire des couleurs. — Euler. . . . .	11
7. Définition de la longueur d'onde, formule du nombre de vibrations. . . . .	14
8. Expérience du spectre solaire. — Newton. — Définition des couleurs simples et composées. — Production d'un spectre pur. — Idées de Newton sur les limites des couleurs dans le spectre, sur l'origine des couleurs et sur la manière dont elles affectent nos sens . . . . .	15
9. Premières observations de spectres discontinus. — Thomas Melvill, Wollaston . . . . .	22
10. Travaux de Fraunhofer sur les différents spectres. Appareil primitif. . . . .	25
11. Lentiprisme de Mathiessen. . . . .	24
12. Spectroscopie de Masson . . . . .	24
13. Spectroscopie de Bunsen et Kirchhoff . . . . .	26
14. Spectroscopie polyprismatique de Bunsen et Kirchhoff . . . . .	29
15. Dispositif de Browning pour la mise au minimum de déviation. . . . .	31
16. Autre dispositif, pour le même objet, par Grubb et Cornu . . . . .	33
17. Spectroscopie à vision directe. Prismes compensés. — Janssen. — Demi-prismes à vision directe. — Christie . . . . .	35
18. Parallépipède de Zenger . . . . .	38
19. Divers dispositifs pour obtenir la vision directe par réflexion. . . . .	40
20. Prismes composés. — Grubb. — Spectroscopie Thollon. . . . .	41
21. Étude mathématique de la dispersion. — Pickering . . . . .	44
22. Étude mathématique de la dispersion. — Thollon. . . . .	45
23. Étude de la dispersion, du pouvoir amplifiant et de la pureté dans le cas où le prisme n'est pas au minimum. — Christie . . . . .	47
24. Étude des couples de prismes. — Thollon. . . . .	53
25. Étude des pertes par réflexion. — Christie . . . . .	54
26. Étude des pertes par absorption. — Pickering . . . . .	56

TABLE DES MATIÈRES.

27. Réfraction dans un prisme en dehors de la section droite. — Cornu. — Courbure des raies. — Crova. . . . .	58
---	----

CHAPITRE II. — LE SPECTROMÈTRE. — COMPARABILITÉ DES MESURES.

28. Spectres produits par les réseaux. — Fraunhofer. — Explication élémentaire de Babinet. . . . .	65
29. Particularités de ces spectres. . . . .	67
30. Dispersion par les réseaux. Spectromètre d'Ångström . . . . .	70
31. Réduction des observations prismatiques en longueurs d'onde à l'aide de formules . . . . .	75
32. Réduction à l'aide d'une construction graphique. . . . .	78
33. Réduction à l'aide de tables numériques. . . . .	81
34. Réduction à l'aide d'échelles de comparaison. . . . .	82
35. Réduction à l'aide de l'intercalation des raies dans le spectre du soleil ou du fer. . . . .	83

CHAPITRE III. — L'ANALYSE SPECTRALE. — SPECTRES DES FLAMMES (MÉTAUX).

36. Observations anciennes sur les spectres des flammes . . . . .	85
37. Observations de Fraunhofer . . . . .	86
38. Spectres des flammes vus par Herschel et Talbot. . . . .	87
39. Spectres des étincelles électriques vus par Wheatstone. . . . .	88
40. Spectres des flammes vus par Miller. Réaction spectrale des composés de la soude. — Swan. — Spectres de l'arc électrique. — Foucault. — Photographie de ces spectres. — Robiquet. . . . .	90
41. Spectres des étincelles électriques éclatant entre divers métaux. — Masson. . . . .	93
42. Spectres électriques des métaux et spectres des gaz interposés. — Ångström. — Spectres des solutions salines et des gaz. — Van der Willigen . . . . .	94
43. Analyse spectrale. — Bunsen et Kirchhoff . . . . .	97
44. Spectre du sodium dans la flamme . . . . .	99
» du lithium           » . . . . .	100
» du potassium       » . . . . .	101
» du rubidium        » . . . . .	102
» du césium           » . . . . .	103
45. Spectre du chlorure de strontium dans la flamme . . . . .	104
» calcium            » . . . . .	106
» baryum             » . . . . .	107
46. Spectre du thallium dans la flamme. . . . .	198
» de l'indium        » . . . . .	108
47. Dispositif de A. Mitscherlich pour introduire les solutions salines dans les flammes. . . . .	109
48. Autres dispositifs. — Bunsen. — Gouy . . . . .	110
49. Emploi de la flamme de l'alcool ou de l'hydrogène. Particularités dans l'emploi de cette dernière. . . . .	112
50. Technique spectroscopique. Disposition du Laboratoire, de l'éclairage, des supports. Manière d'observer et de reporter les observations sur le papier. . . . .	115
51. Les spectres sont dus aux molécules. Spectres des composés. — A. Mitscherlich, Diacon, Lecoq de Boisbaudran. . . . .	119
52. Spectre de la flamme du Bessemer . . . . .	125

TABLE DES MATIÈRES.

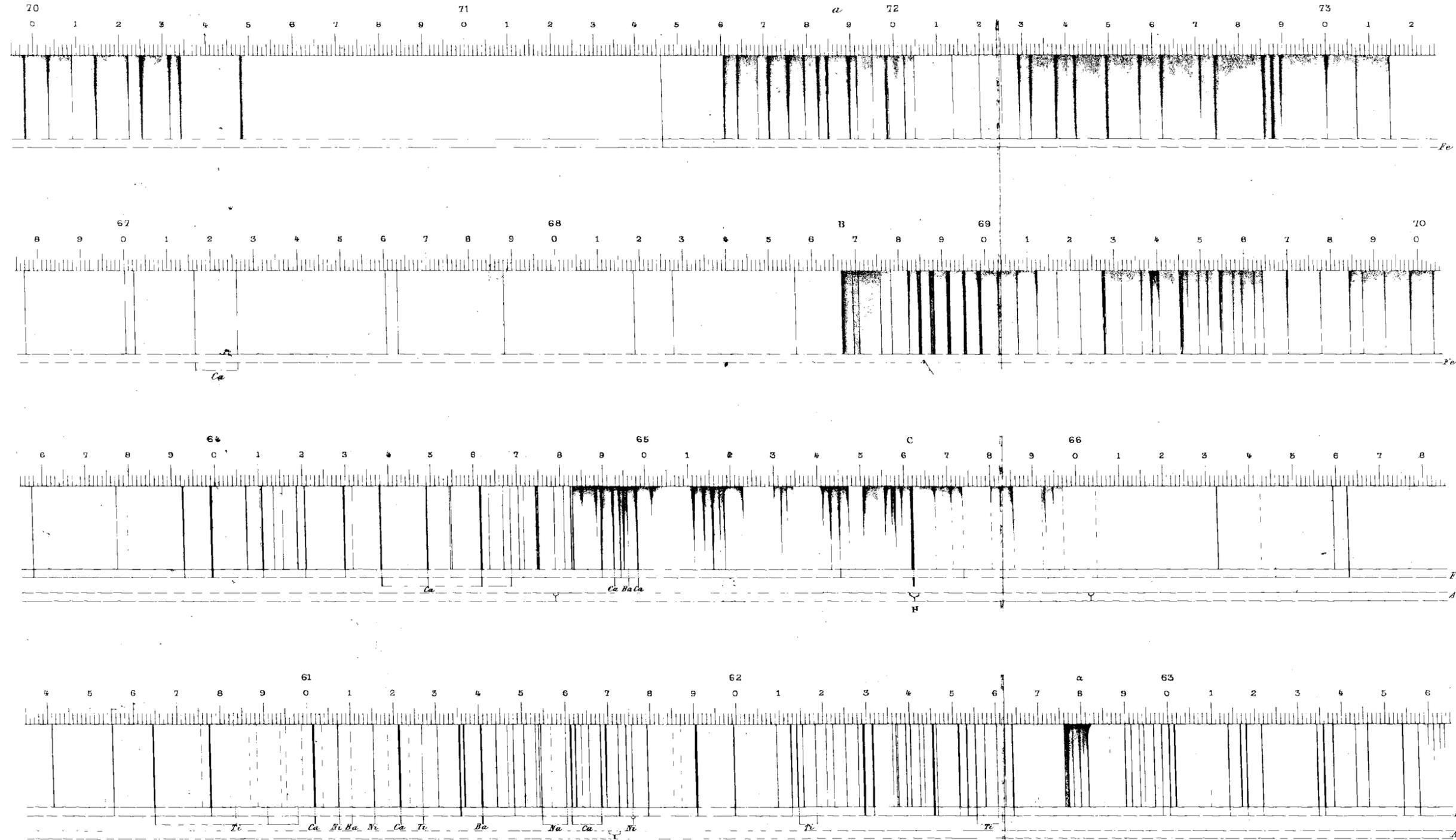
CHAPITRE IV. — SPECTRES ÉLECTRIQUES (MÉTAUX).

53. Emploi de l'arc électrique. Projection des spectres métalliques. Raies longues et courtes. — Lockyer. — Comparaison des raies de l'arc et du soleil. . . . .	128
54. Emploi d'une bobine d'induction à gros fil. — Demarçay. . . . .	134
55. Emploi d'une bobine d'induction ordinaire et d'un condensateur. — Kirchhoff, Huggins, Ångström et Thalén . . . . .	135
56. Tableaux numériques des longueurs d'onde publiés par Thalén . . . . .	137
57. Détails techniques sur la production des spectres des métaux à l'aide de l'étincelle électrique et leur observation . . . . .	148
58. Spectres des alliages métalliques. Essais d'analyse spectrale quantitative. — Lockyer et Roberts. . . . .	151
59. Spectres des métaux dans les tubes de Geissler. . . . .	152
60. Spectres des étincelles éclatant à la surface de solutions salines. — Lecoq de Boisbaudran . . . . .	154
61. Description de différents spectres obtenus avec le procédé de M. Lecoq de Boisbaudran. . . . .	158
Spectre de l'effluve positif . . . . .	158
» de la gaine bleue négative. . . . .	158
» du trait de feu . . . . .	159
» de l'acide chlorhydrique . . . . .	159
» du chlorure de baryum. . . . .	160
»     » de strontium. . . . .	160
»     » de calcium. . . . .	161
»     » de magnésium . . . . .	161
»     » de gallium . . . . .	161
»     » de chrome . . . . .	162
»     » de manganèse . . . . .	162
»     » de fer. . . . .	163
»     » de cobalt. . . . .	163
»     » de nickel. . . . .	163
»     » de zinc . . . . .	164
»     » de cadmium . . . . .	164
»     » de thallium et d'indium. . . . .	164
»     » d'étain. . . . .	164
»     » de bismuth. . . . .	165
» de l'azotate de plomb . . . . .	165
» du chlorure d'antimoine . . . . .	165
»     » de cuivre. . . . .	165
» de l'azotate d'argent . . . . .	166
» de chlorure de mercure. . . . .	166
»     » d'or. . . . .	166
»     » de platine . . . . .	167
»     » de palladium . . . . .	167
62. Procédé de renversement des pôles employé par M. Lecoq de Boisbaudran pour les solutions fluorescentes. Son effet sur la solution concentrée d'ammoniaque . . . . .	168
63. Spectres produits par des étincelles éclatant entre des cônes de charbon saturés de composés salins. — Bunsen . . . . .	169
64. Étincelles éclatant entre des perles de sels fondus . . . . .	169
65. Recherche du chlore et du brome par le procédé précédent. — Lecoq de Boisbaudran. . . . .	170

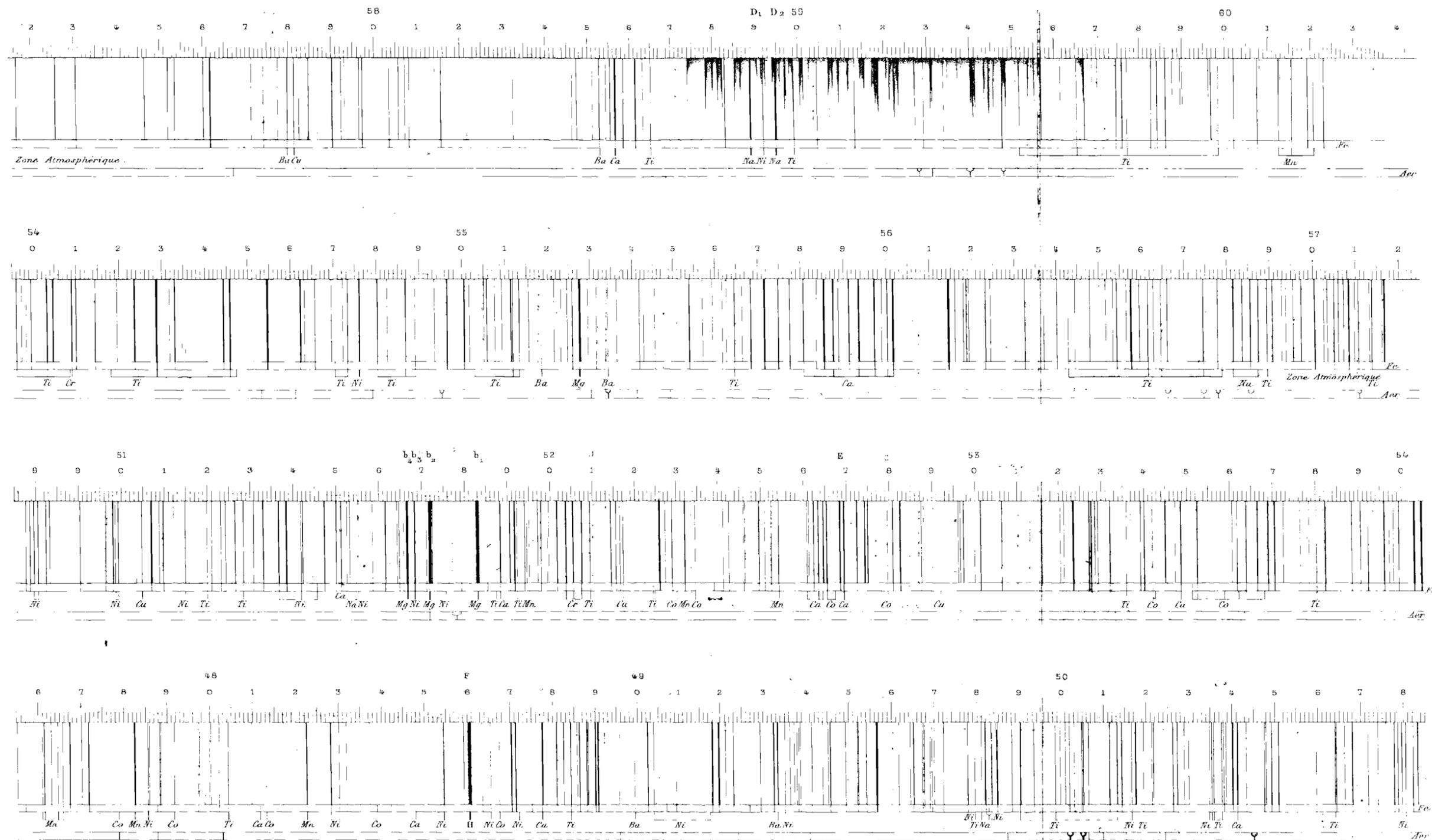
TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE V. — SPECTRES DES MÉTALLOÏDES (ÉMISSION).

66. Spectres de l'hydrogène, du chlore, du brome et de l'iode dans la flamme. . . . .	171
67. Spectres du soufre dans la flamme d'hydrogène. — Salet. — Spectres du sélénium, du tellure, de l'ammoniaque dans la flamme. Spectre du phosphore dans la flamme d'hydrogène. — Christophle et Beilstein. . . . .	174
68. Spectre de l'acide borique dans la flamme d'hydrogène. Procédé de Dieulafoy. . . . .	179
69. Carbone. Spectre de Swan ou des flammes hydrocarbonées. Spectre de combustion du cyanogène. — Plücker, Morren . . . . .	180
70. Spectres des composés du silicium dans la flamme d'hydrogène. . . . .	185
71. Production des spectres d'étincelles dans les gaz à la pression ordinaire. Tubes excitateurs. Spectre de l'hydrogène (étincelle disruptive). . . . .	186
72. Spectre du chlore (étincelle disruptive) . . . . .	188
» du brome . . . . .	189
» de l'iode . . . . .	191
» du fluor (étincelle dans le fluorure de silicium) . . . . .	192
73. Spectre de l'oxygène (étincelle disruptive). . . . .	192
» du soufre . . . . .	194
» du sélénium . . . . .	195
» du tellure . . . . .	196
» de l'azote . . . . .	197
» du phosphore . . . . .	198
74. Spectre de l'arsenic (étincelle dans le chlorure). . . . .	199
» du bore . . . . .	199
75. Spectre du carbone (étincelle disruptive dans l'acide carbonique). — Ångström et Thalén. Étincelle dans les gaz carbonés. Spectres des composés du carbone. . . . .	200
76. Spectre du silicium (étincelle dans les composés haloïdes) . . . . .	203
77. Tubes de Plücker. Détails techniques sur la préparation de ces tubes avec la pompe à mercure, ou la trompe à mercure. Usage d'une pompe spéciale. Trompe à eau. . . . .	204
78. Modifications à la forme adoptée par Plücker. Tubes à gaines et tubes en bout. — Salet. . . . .	211
79. Préparation des tubes à hydrogène pur. — Cornu. — Spectre de l'hydrogène dans les tubes de Plücker. . . . .	213
80. Spectres du chlore, du brome, de l'iode et du fluor. . . . .	216
81. Spectres de lignes de l'oxygène dans les tubes de Plücker. Spectre de l'auréole négative. — Wüllner, Schuster. . . . .	217
82. Spectres du soufre dans les tubes de Plücker. Étude du spectre primaire ou spectre de bandes. — Plücker et Hittorff, Salet. . . . .	220
Spectre primaire du sélénium . . . . .	223
» du tellure. . . . .	224
83. Spectre primaire de l'azote. — Plücker et Hittorff, Ångström et Thalén. Résolution des bandes. — Hasselberg, Piazzi Smyth. — Origine du spectre primaire. . . . .	224
Spectre de l'auréole négative dans l'azote : son origine. . . . .	230
Spectre de l'ammoniaque et du phosphore dans les tubes de Geissler . . . . .	235
84. Carbone. Spectre de l'acétylène (Berthelot et Richard) attribué souvent à l'hydrogène. Détermination des lignes. — Hasselberg. . . . .	236
Spectre de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique . . . . .	238
Spectre du cyanogène. . . . .	240
85. Spectres des composés haloïdes du silicium . . . . .	240

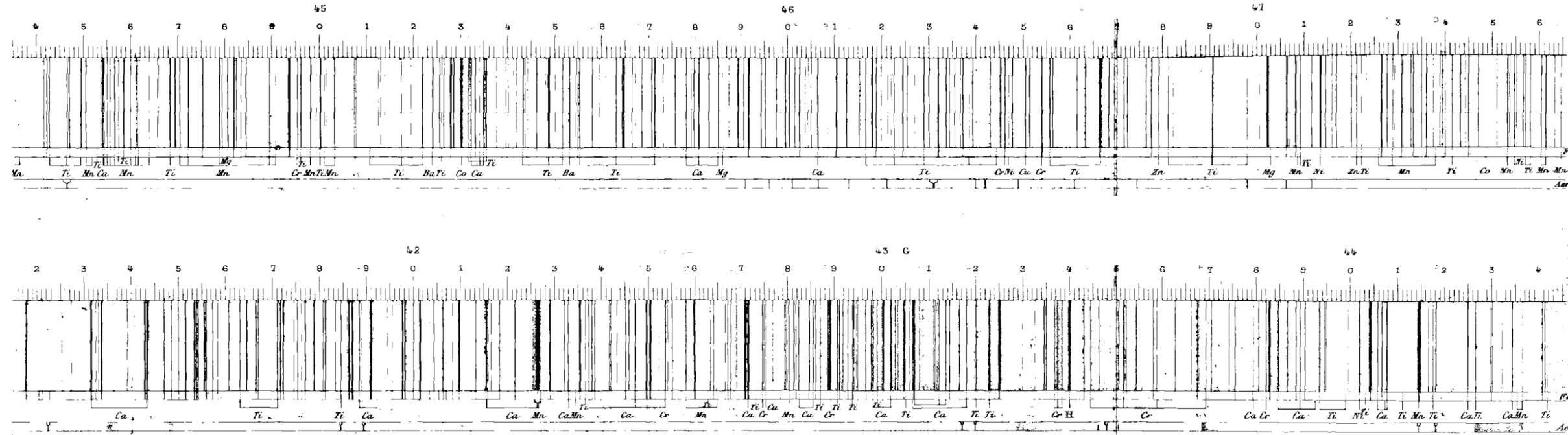




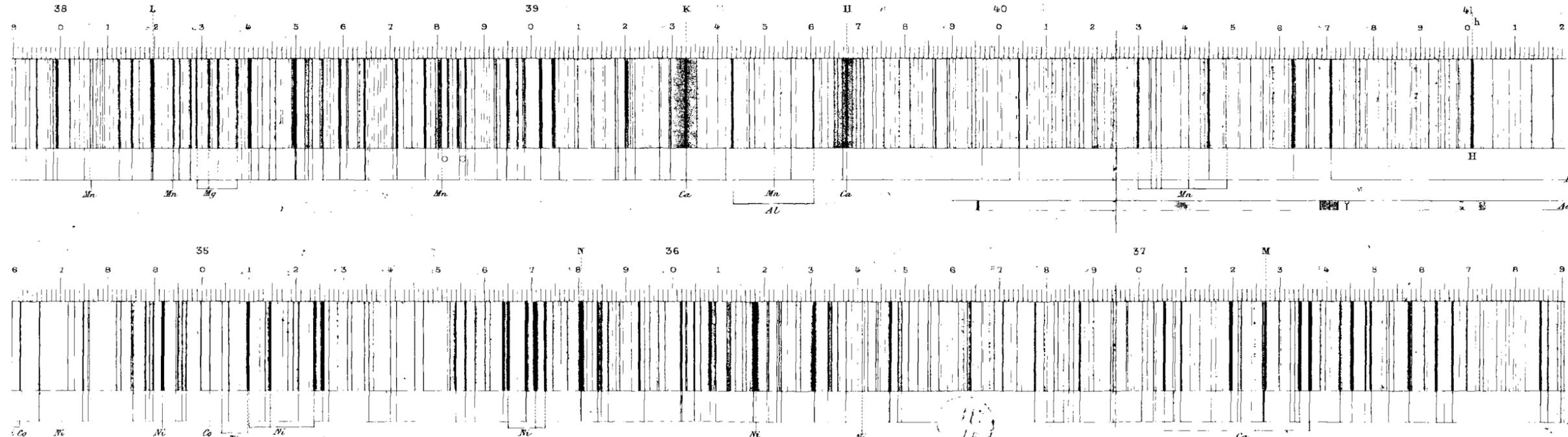




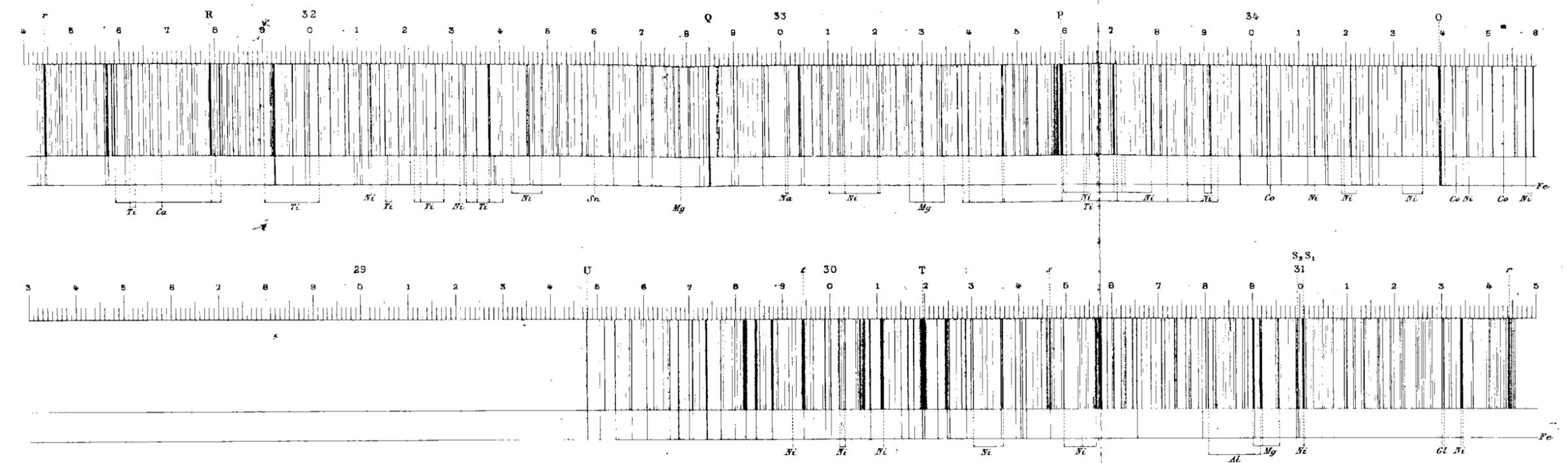
SPECTRE NORMAL DU SOLEIL DESSINÉ PAR ÅNGSTRÖM.



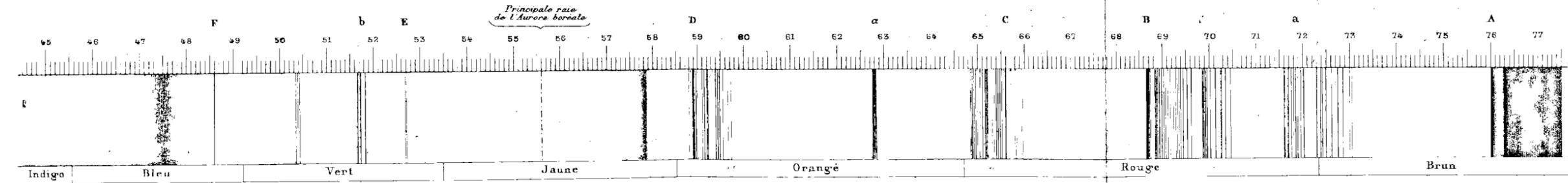
SPECTRE NORMAL DU SOLEIL, PORTION ULTRA-VIOLETTE, DESSINÉ PAR M. A. CORNU.



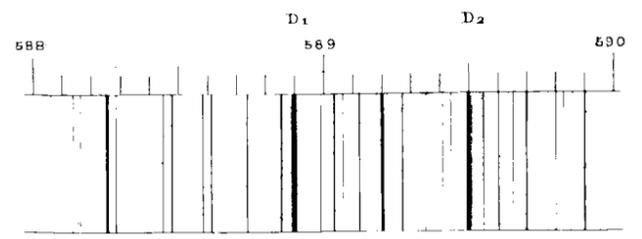




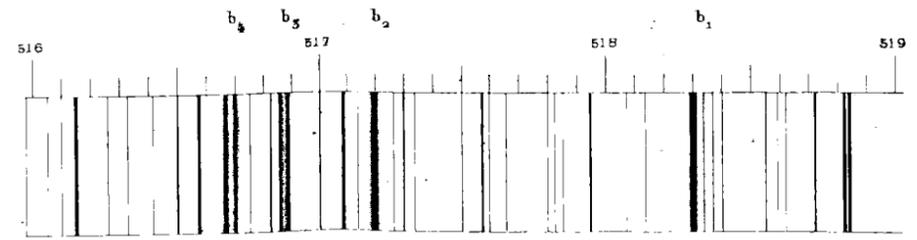
RAIES ATMOSPHÉRIQUES (ANGSTRÖM)



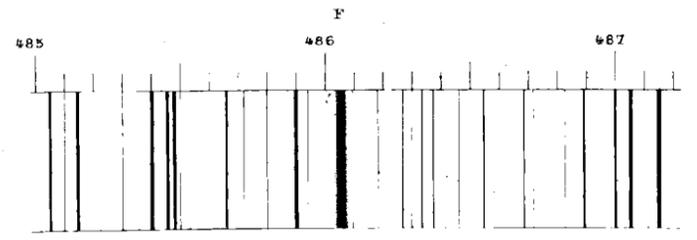
DÉTAILS DE LA RAIE D (PIEVEZ)



DÉTAILS DE LA RAIE b (PIEVEZ)

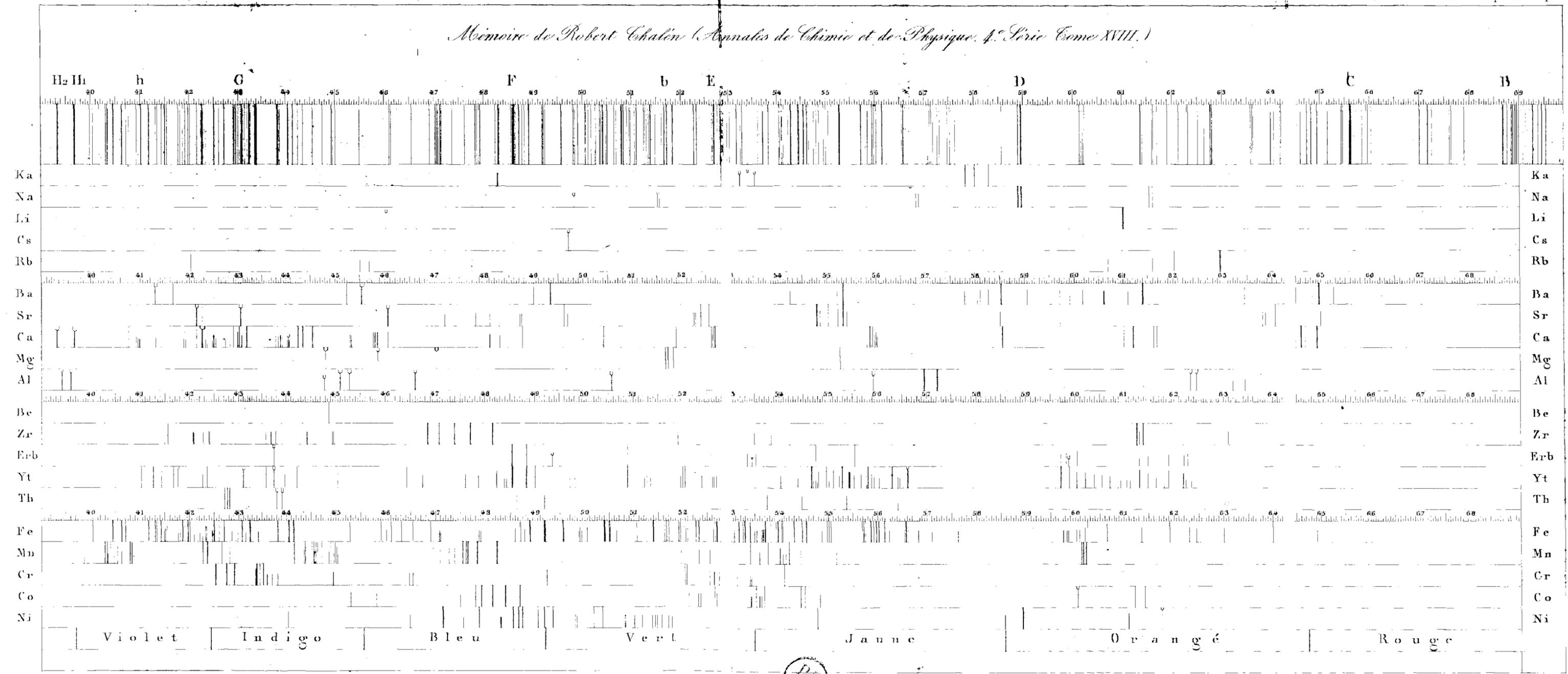


DÉTAILS DE LA RAIE F (PIEVEZ)





*Mémoire de Robert Chalen (Annales de Chimie et de Physique, 4. Série Tome XVIII.)*

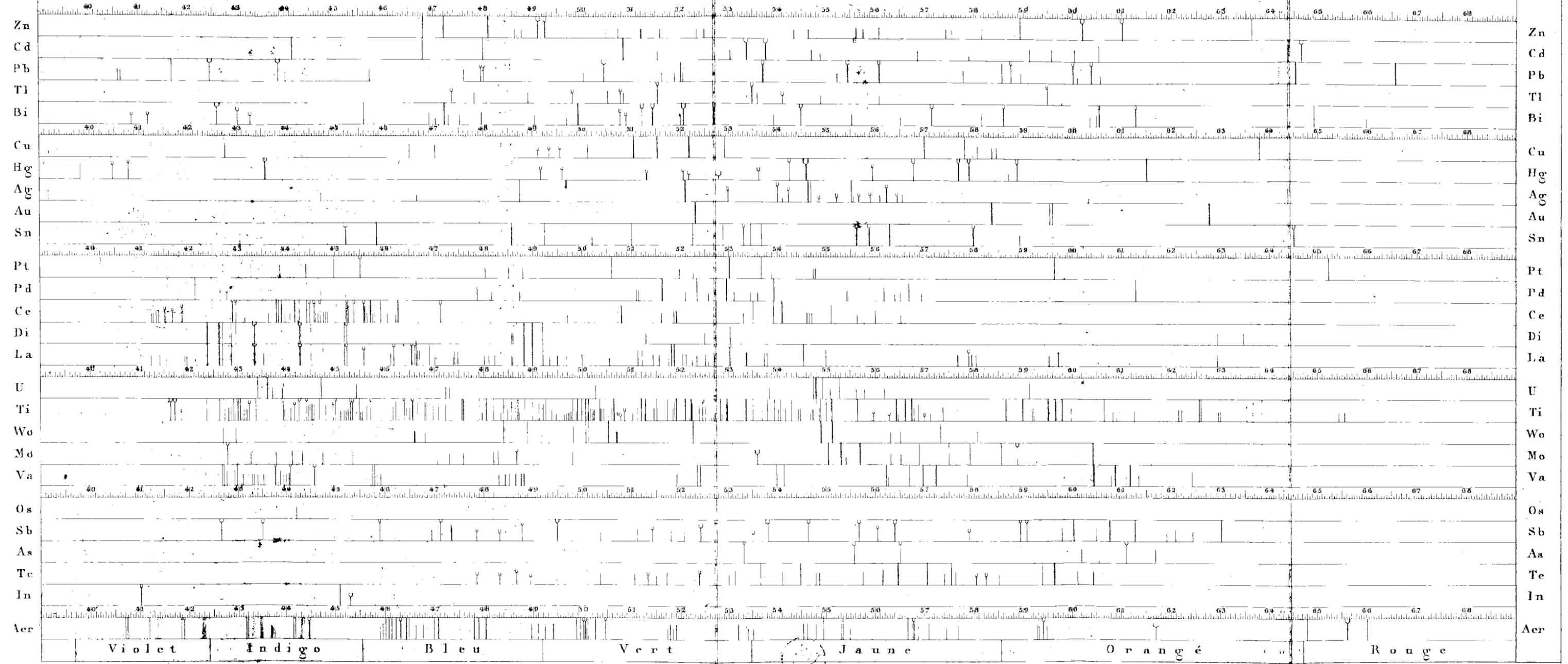


Imp. Gouy, Grevé - Paris.

Dulos sc.



*Mémoire de Robert Chalmers (Annales de Chimie et de Physique. 4. Série. Tome XVIII.)*



Imp. Gony-Cros, Paris.

Dulos sc.